

5
2 ejes



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

ENVASES PLASTICOS PARA ALIMENTOS

DONADO POR D. G. B. - B. C.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO EN ALIMENTOS
P R E S E N T A N
MA. DEL CARMEN MEDINA GARCIA
ALFREDO PLASCENCIA BELTRAN
Director: Dr. JOSE LUIS HERCE VIGIL

Cuautitlán, Izcalli, Edo. de Méx.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. MATERIALES PLASTICOS UTILIZADOS EN EL ENVASADO DE ALIMENTOS	
1.1 Generalidades	7
1.2 Polietileno	20
1.3 Polipropileno	48
1.4 Polimetilpenteno	56
1.5 Etileno-acetato de vinilo	59
1.6 Cloruro de polivinilo	65
1.7 Cloruro de polivinilideno (SARAN)	78
1.8 Acetato de polivinilo	88
1.9 Poliestireno	91
1.10 Acrilonitrilo	104
1.11 Politetrafluoroetileno (TEFLON)	113
1.12 Policlorotrifluoroetileno	117
1.13 Oxido de polimetileno	119
1.14 Oxido de polifenileno	121
1.15 Celulosas	122
1.16 Poliéster	139
1.17 Policarbonato	148
1.18 Resinas epóxicas	154
1.19 Nylon	164
1.20 Ionómeros	171

CAPITULO II. COMPONENTES SECUNDARIOS DE LOS PLAS-
TICOS

2.1 Generalidades	181
2.2 Residuos de la polimerización	182
2.3 Coadyuvantes de proceso	186
2.4 Aditivos del producto final	192

CAPITULO III. PRUEBAS ESTANDAR PARA MATERIALES DE
ENVASES PLASTICOS

3.1 Generalidades	199
3.2 Propiedades mecánicas	201
3.3 Propiedades ópticas	205
3.4 Propiedades químicas	206
3.5 Desarrollo experimental	210
3.6 Discusión y conclusiones	236

CAPITULO IV. MIGRACION DE COMPONENTES PLASTICOS -
HACIA LOS ALIMENTOS

4.1 Generalidades	240
4.2 Migración	248
4.3 Desarrollo experimental	262

CAPITULO V. REVISION ESTADISTICA Y ECONOMICA DEL
ENVASE PLASTICO EN MEXICO

5.1 Generalidades	296
5.2 La industria petroquímica nacional	298
5.3 Balance de mercado	302

5.4 Estructura de la industria petro- química	312
5.5 Producción	319
5.6 Perspectivas de la demanda	343
5.7 Usos finales en el envase	352
5.8 Futuros desarrollos tecnológicos	356
5.9 Conclusiones de la revisión esta- dística del envase plástico en Mé- xico	357
CAPITULO VI. CONCLUSIONES GENERALES/GLOSARIO DE TER- MINOS	
6.1 Conclusiones generales	360
6.2 Glosario de términos	364
BIBLIOGRAFIA	379

INTRODUCCION

"Estimado colega. Abandone la idea de moléculas grandes, - no puede existir una cosa tal, como una macromolécula". (11)*

Se dice que este consejo le fue dado a Hermann Staudinger hace 59 años, después de dedicar una lectura magistral a demostrar la evidencia en favor del concepto de macromolécula. Actualmente parece casi imposible que esta oposición radical a la idea de la existencia de moléculas poliméricas, se haya producido en tiempos relativamente recientes. Ahora aceptamos de cualquier forma, no sólo la existencia de las macromoléculas sino también su valor respecto a los alimentos en lo que se refiere a envases, así como a otros muchos aspectos de la tecnología moderna (vestido, vivienda, transporte y comunicaciones).

En nuestro país, en el espacio comprendido desde 1964, año en que el cloruro de polivinilo sustituyó a la botella de vidrio en el envasado de aceites vegetales, hasta la fecha, ha proliferado la utilización de polímeros sintéticos destinados a envases para diversos alimentos.

Lo anterior es una consecuencia del desarrollo tecnológico y en especial de la explosión demográfica que ha traído un cambio evidente en los patrones de la población, no sólo en nuestro país, sino a nivel mundial: la migración del campo a la ciudad.

* Estos paréntesis intercalados en el trabajo corresponden a las referencias bibliográficas numeradas al final del mismo.

Esta migración a su vez, ha generado un cambio constante en los patrones de distribución (productor-mercado-consumidor). La población consume alimentos que son producidos y transportados por personas y organismos desconectados de los productores de la materia prima y de los consumidores. La industria de los alimentos cada vez es más centralizada, permitiendo una producción y comercialización a gran escala.

Las implicaciones de estos cambios para la industria del envase y embalaje en general, y de la industria de los envases plásticos en particular son inmensas.

De hecho, la industria alimentaria debe aceptar la mayor parte de la responsabilidad, debe mantener los alimentos en condiciones adecuadas hasta su consumo. De ahí la importancia de los envases de plástico en la actualidad y por lo tanto, de las moléculas poliméricas.

El Ingeniero en Alimentos, en consideración a lo anterior, está empleado en una industria básica para el país estrechamente relacionada con los polímeros y, bajo esta apreciación, este trabajo pretende ser para él un material de apoyo introductorio a este tema.

Los comentarios anteriores recalcan nuestra opinión de que la carencia de información en polímeros debe ser satisfecha. Es obvio que ningún libro puede cubrir todos los aspectos de este campo, ya que ninguno integra de manera conjunta los de mayor -

relevancia para este profesional en los alimentos. Los libros y revistas consultados, normalmente se enfocan hacia aspectos profundos de la química de los polímeros y los más hacia la tecnología y aplicaciones de manera aislada, sin conjuntar una visión orientada hacia los alimentos.

En tales circunstancias, lo que se intenta a través del presente trabajo es coadyuvar a que esta visión se manifieste y que la información recopilada sea útil como material suplementario de consulta y lectura del estudiante de la Carrera sobre este tema y como referencia y guía bibliográfica del profesional que labora en la industria alimentaria.

Para que tal objetivo se cumpla, se realizó una revisión exhaustiva y actualizada en este campo, donde la evolución y desarrollo de nuevos materiales es constante, utilizando términos que no requieren conocimientos profundos de química y que por tanto es accesible no sólo para el Ingeniero en Alimentos sino para otros profesionales interesados en los plásticos utilizados como envases para alimentos.

De este modo se pretende dar una introducción a la multiplicidad de propiedades, procesos, métodos de prueba y relaciones, a menudo muy complicadas, entre los productos a envasar y los envases, incluyéndose además, una descripción de la situación que guarda el envase plástico en el país.

Considerando todos los comentarios expuestos, el presente

trabajo se estructuró de la siguiente forma:

El Capítulo I es una introducción a las macromoléculas, que detalla los diferentes materiales plásticos empleados para la fabricación de envases para alimentos, describiendo para cada uno de ellos su estructura química, propiedades y aplicaciones. Dada la extensión del presente trabajo, no se consideró en un capítulo separado los procesos de obtención de películas y envases, -- por lo que los más importantes se incluyen dentro de las primeras monografías de los plásticos en cuestión. Aún cuando aquí se consideren una gran cantidad de plásticos que pueden entrar en contacto con los alimentos, sólo unos cuantos de ellos alcanzan cifras de utilización significativa en México, pero el conocimiento de los mismos es fundamental para el Ingeniero en Alimentos, ya que representan las futuras alternativas dirigidas a la producción de alimentos.

Para facilitar el uso de esta información se incluyen al final del capítulo tablas de propiedades y aplicaciones de los polímeros y tablas de propiedades de películas.

En el Capítulo II se describen los componentes minoritarios de los plásticos de naturaleza no polimérica, añadidos en las distintas etapas de la elaboración y transformación de los plásticos, cuya importancia es relevante, en tanto que, contribuyen a la estabilidad y al mejoramiento de las propiedades de las estructuras poliméricas.

En el Capítulo III se detallan las pruebas de evaluación de propiedades ópticas, mecánicas y químicas más importantes aplicadas a los materiales de envase, que son determinantes y útiles para el Ingeniero en Alimentos en la selección de materiales y diseño de envases para determinados productos según sus características. El capítulo concluye con los resultados experimentales obtenidos de ensayos practicados a una película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura de papas fritas. Estos ensayos se utilizan, como control de calidad en la producción y/o selección de un envase.

En el Capítulo IV se hace referencia a la migración de componentes plásticos hacia los alimentos. El conocimiento de un tema como éste es de vital importancia para el profesional en los alimentos en la selección de nuevos materiales de envase, ya que existen numerosos compuestos utilizados en las tintas, adhesivos, solventes, etc. potencialmente tóxicos y que pueden migrar al alimento, en detrimento no sólo de sus características organolépticas y calidad, sino también de sus características nutricionales. Esta información se complementa con los resultados experimentales de una evaluación práctica de la migración de solventes residuales en la película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura de papas fritas.

En el Capítulo V se hace una revisión estadística y económica del envase plástico en México, a través del conocimiento de la estructura de la industria petroquímica en general, así

como de las resinas empleadas en los envases más utilizados en el país.

Finalmente, el Capítulo VI comprende las conclusiones generales del presente trabajo y un glosario de términos como ayuda para una mejor comprensión del mismo.

Esperamos que este trabajo sea de utilidad e incremente el interés del Ingeniero en Alimentos por un campo tan inmenso como son los "ENVASES PLASTICOS PARA ALIMENTOS".

MEXICO 1984.

MA. DEL CARMEN MEDINA GARCIA

ALFREDO PLASCENCIA BELTRAN

C A P I T U L O, I

MATERIALES PLASTICOS UTILIZADOS EN EL ENVASADO DE ALIMENTOS

1.1 Generalidades

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos. Los polímeros biológicos forman la base misma de la vida y de la inteligencia, y proporcionan gran parte de los alimentos de los cuales el hombre vive. Los polímeros no biológicos son principalmente los materiales sintéticos utilizados en:

- plásticos
- fibras
- elastómeros

Pocos de ellos se encuentran en la naturaleza como polímeros, tal es el caso de:

- caucho
- lana
- celulosa

Hoy en día, estas sustancias son verdaderamente indispensables al hombre, siendo esenciales para su vestido, casa, transporte y comunicación así como para las comodidades de la vida moderna.

Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, ésto es, en forma de cadena. En otros ca-

Los las cadenas están ramificadas o interconectadas formando re
tículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es
generalmente equivalente o casi equivalente al monómero, o mater
ial base del que se forma el polímero. Así, la unidad repetitiv
a del cloruro de polivinilo es $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$; su monómero es el -
cloruro de vinilo, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

La longitud de la cadena del polímero está dada por el nú-
mero de unidades que se repiten en la cadena. Esto se conoce com
o grado de polimerización (DP). El peso molecular del polímero
es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por -
el grado de polimerización. Por ejemplo, el cloruro de polivinii
lo es un polímero de un DP = 1 000 cuyo peso molecular es de --
63 x 1 000 = 63 000. La mayoría de los polímeros útiles para --
plásticos, cauchos o fibras, tienen pesos moleculares entre --
10 000 y 1 000 000. (11)

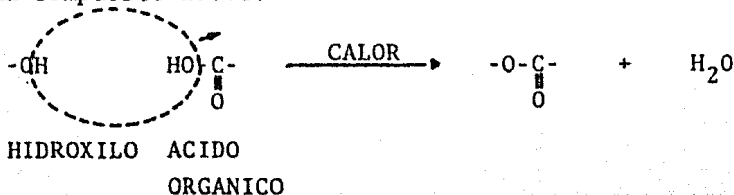
El estudio de los polímeros se realizó gradualmente. Algu-
nos polímeros fueron producidos en gran escala industrial antes
de que fuera estudiada su química o física. El empirismo en form
ulaciones, procesos y pruebas de control era muy común. En un
principio, los polímeros fueron denominados sustancias anómalas
debido a sus propiedades tan distintas a las de los compuestos
de bajo peso molecular. Las propiedades presuntamente anómalas
de estos materiales, se mostraron más tarde como normales, debid
o a que sus moléculas eran muchas veces más grandes que las de
las sustancias ordinarias.

Las principales uniones a lo largo de las cadenas de polímeros están completamente saturadas. Las únicas fuerzas entre moléculas son fuerzas de enlace secundarias de atracción, que son débiles en relación a las fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas sean suficientes para impartir excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas a dichas sustancias.

1.1.1 Procesos de polimerización

Los procesos de polimerización se han dividido en dos grupos: polimerización por condensación y polimerización por adición, o en una terminología más precisa en polimerización de reacción por etapas y polimerización de reacción en cadena (11)

La polimerización por condensación o de reacción por etapas es completamente análoga a la condensación de compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. Tal como se muestra a continuación, dos moléculas reactivas pueden unirse para formar un compuesto nuevo:

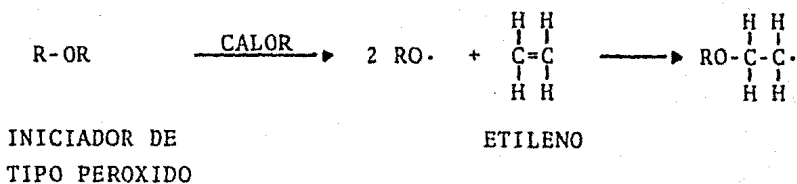


Si se usan moléculas difuncionales, las reacciones pueden repetirse, formándose una cadena polimérica larga. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos se ha consumido; el equilibrio que se establece puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de reactivos y productos.

Algunos de los polímeros obtenidos mediante polimerización por condensación son las poliamidas (nylon), poliésteres y productos celulósicos.

La polimerización por adición o de reacción en cadena, involucra reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ión o una sustancia reactiva con un electrón no apareado llamado radical libre. Un radical libre se forma generalmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. Este tipo de compuesto puede obtenerse por ruptura de un enlace peróxido (-O-O-). El radical libre es capaz de reaccionar para romper el doble enlace de un monómero de vinilo y adiconarlo, con un electrón permaneciendo no apareado. En un tiempo muy corto (generalmente unos pocos segundos o menos) muchos más monómeros adicionados sucesivamente hacen crecer la cadena. Finalmente dos radicales libres reaccionan para acabar con la actividad de adición y formar una o más moléculas de polímero. La secuencia de eventos desde el inicio de la activación hasta el polímero final es como sigue:

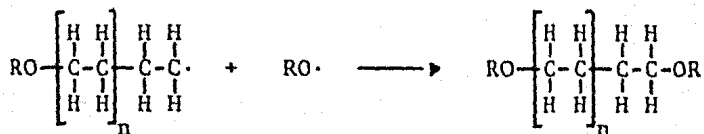
1. INICIACION



2. PROPAGACION



3. TERMINACION



Los polímeros obtenidos mediante polimerización por adición son el polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo y poliestireno.

Con algunas excepciones, los polímeros hechos con reacciones en cadena contienen sólo átomos de carbón en la cadena principal (polímeros homogéneos), mientras que los polímeros producidos por condensación pueden tener otros átomos, originando en el monómero grupos funcionales, como parte de la cadena (polímeros heterogéneos).

En ambos tipos de cadena (homogénea y heterogénea) y en los dos tipos de polimerización, la longitud de la cadena está determinada simplemente por factores casuales. En el caso de polimerización por condensación, la longitud de la cadena está determinada por la capacidad reactiva de los grupos en los extremos de las cadenas crecientes. En la polimerización por radicales, la longitud de la cadena está determinada por el tiempo durante el cual la cadena crece antes de difundirse en su proximidad un segundo radical libre y reaccionen los dos. (17)

En cualquier caso, el producto de la polimerización tiene muchas cadenas de diferentes longitudes. Para algunos tipos de polimerización la distribución de los pesos moleculares resultante puede ser calculada estadísticamente.

1.1.2 Estructura de las cadenas

En contraste con las moléculas de cadena lineal, algunos polímeros tienen cadenas ramificadas, casi siempre como resultado de reacciones laterales durante la polimerización (FIG. 1.1).

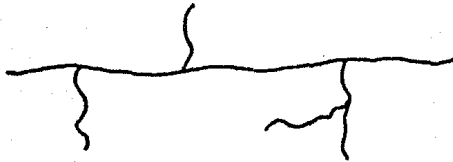


FIGURA 1.1

El término ramificación implica que las moléculas individuales están discretamente separadas; aún en algunas entrelazadas o

formando estructuras de malla, cuando se usan monómeros conteniendo más de dos grupos reactivos en la polimerización de ambos tipos. Por ejemplo, si el glicerol se sustituye por el etilén glicol en la reacción con un ácido dibásico, se forma un polímero en forma de reticulado o malla tridimensional. (36)

En años recientes se han sintetizado una variedad de estructuras ramificadas de polímeros, algunas con destacadas propiedades de resistencia y estabilidad dimensional a altas temperaturas (FIG. 1.2).

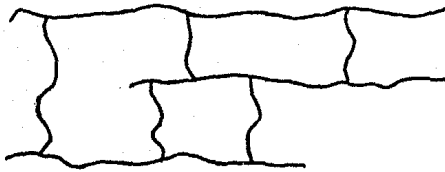


FIGURA 1.2

En la práctica comercial las reacciones de entrelazamiento tienen lugar durante la fabricación de artículos hechos con resinas termoestables. La estructura reticular que se extiende sobre el artículo final es estable al calor y no puede fluir o fundirse. En contraste, la mayoría de los polímeros lineales pueden ablandarse y adquirir nuevas formas por aplicación de calor y presión. Estos polímeros se conocen con el nombre de termoplásticos.

1.1.3 Propiedades de los polímeros

El arreglo geométrico de los átomos en la cadena de un polímero puede dividirse convenientemente en dos categorías:

- a. Arreglos fijados por los enlaces químicos de la molécula tales como los isómeros cis y trans, o las formas "d" y "l". Estos arreglos también se conocen como configuraciones. La configuración de la cadena de un polímero no puede ser alterada a menos que los enlaces químicos se rompan y reordenen.
- b. Arreglos que surgen por rotación alrededor de enlaces -- simples. Estos arreglos, incluyen diversas formas que la cadena del polímero puede tener en solución, y son descritas como conformaciones. (36)

En solución diluida, donde la cadena del polímero está rodeada por moléculas pequeñas, o en fusión, donde está en un medio de cadenas similares, la molécula del polímero está en un movimiento continuo debido a su energía térmica, asumiendo muchas conformaciones distintas en rápida sucesión. Al enfriar un polímero fundido o al restringir este movimiento molecular tan característico de los polímeros por introducción de fuerzas entre las cadenas, la naturaleza de la muestra del polímero cambia sistemáticamente adoptando formas que son importantes para determinar sus propiedades físicas y usos finales.

En estado de fusión, las cadenas del polímero se mueven libremente, aunque casi siempre con enorme viscosidad, resbalan u-

nas sobre otras si se aplica una fuerza. Este es el principio utilizado en la fabricación de la mayoría de los artículos poliméricos, y es el principal ejemplo de plasticidad, de la que el propio nombre de plásticos deriva.

Al descender la temperatura de un polímero fundido o goma, se alcanza un punto conocido como la temperatura de transición vítrea en el que los materiales poliméricos sufren un marcado cambio de propiedades (mecánicas y químicas) asociado con el virtual cese del movimiento molecular a escala local. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica; si la temperatura es lo bastante baja, no están disponibles las cantidades de energía requerida. Por debajo de sus temperaturas de transición vítrea, los polímeros tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la dureza, rigidez, fragilidad y transparencia (17).

Además de sufrir una transición vítrea al descender la temperatura, algunos polímeros pueden cristalizar a temperaturas por debajo de las designadas como sus puntos de fusión cristalino. No todos los polímeros son capaces de cristalizar; simplificando un tanto, los requerimientos para la cristalización en un polímero incluyen: una estructura geométrica regular, o bien que cualquiera de los átomos o grupos sustituyentes de la cadena principal sean lo suficientemente pequeños para tener acceso a una estructura ordenada para que, si están irregularmente espa--

ciados, puedan todavía encajar dentro de una estructura ordenada en virtud de su tamaño pequeño.

Las propiedades de los polímeros cristalinos son muy apreciadas. Los polímeros cristalinos son fuertes, duros, rígidos y generalmente más resistentes a los disolventes y compuestos químicos que sus correspondientes no cristalinos. Posteriores mejoras en estas propiedades deseables pueden lograrse por lo menos de las siguientes dos formas:

- a. Primero, incrementando las fuerzas intermoleculares a través de la selección de polímeros altamente polares, y utilizando cadenas de polímeros rígidas, cuyos puntos de fusión cristalinos pueden elevarse de modo que las propiedades mecánicas asociadas a la cristalinidad se conserven hasta temperaturas bastante altas. En la actualidad se está haciendo un gran esfuerzo de investigación en esta dirección, que conduzca a plásticos capaces de competir con los metales y cerámicas en las aplicaciones industriales.
- b. Segundo, las propiedades de los polímeros cristalinos pueden mejorarse en los materiales en forma de fibra -- por el proceso de orientación o estirado. El resultado es la mayor resistencia, rigidez y estabilidad dimensional asociadas con las fibras sintéticas.

1.1.4 Polímeros sintéticos para el envasado de alimentos

Los polímeros sintéticos han alcanzado una importancia creciente para el envasado de alimentos, desplazando de forma progresiva a otros materiales plásticos. La versatilidad de estos materiales ha determinado la aparición de envases muy diversos para alimentos, tales como botellas, tarros, charolas, bolsas, películas flexibles, o bien artículos auxiliares tales como son las válvulas aerosol, tapas y cápsulas de cierre y las películas flexibles termorretráctiles.

Por otra parte, han introducido un cambio cualitativo y cuantitativo en la industria alimentaria, al permitir el desarrollo de procesos de envasado integrados. En una secuencia de operaciones que se realiza en instalaciones automatizadas: se fabrican los envases, se llenan con el alimento y se cierran, quedando preparados para su distribución comercial.

Las ventajas que los envases de plástico ofrecen son, en general, ligereza, versatilidad de formas, facilidad de impresión, buena inercia química y resistencia mecánica adecuada. Como contrapartida, los materiales plásticos presentan algunos problemas característicos tales como la permeabilidad al paso de gases y aromas y la migración de componentes menores (restos de monómeros o aditivos) del plástico al alimento.

Se comercializan en la actualidad numerosos tipos de materiales plásticos, aptos para la fabricación de envases para alimentos, si bien, en la práctica, sólo unos cuantos de ellos al-

canzan cifras de utilización significativas. Los más utilizados en alimentos son mencionados en la tabla 1.1.

TABLA 1.1 MATERIALES PLASTICOS UTILIZADOS PARA LA FABRICACION DE ENVASES PARA ALIMENTOS

GRUPO	POLIMERO	SIMBOLO
POLIOLEFINAS Y	Poli-etileno	PE
	Polipropileno	PP
POLIVINILOS	Poli-4-metil-penteno-1	TPX
	Etileno-acetato de vinilo	EVA
	Cloruro de polivinilo	PVC
	Cloruro de polivinilideno	PVdC
	Acetato de polivinilo	PVA
	Poliestireno	PS
	Estireno-Acrilonitrilo	SAN
	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	ABS
	Acrilonitrilo	AN
	Politetrafluoroetileno	PTFE
Policlorotrifluoroetileno	PCTFE	
POLIETERES	Oxido de polimetileno	POM
	Oxido de polifenileno	PPO
PRODUCTOS CELULOSICOS	Celulosa	-
	Acetato de celulosa	AC
POLIESTERES	Tereftalato de polietileno	PETP
	Policarbonato	PC
	Resinas epoxídicas	-
POLIAMIDAS	Poliamida (NYLON)	PA
	Ionómero 5	-

FUENTE: "QUIMICA AGRICOLA III-ALIMENTOS", PRIMO E. YUFERA, 1979.

1.2 Polietileno

El polietileno es uno de los materiales más importantes en el campo de los envases. Representa aproximadamente el 45% de todos los plásticos que se producen en el país.

El polietileno se produce en un amplio intervalo de densidades:

- Baja densidad	0.915 - 0.925 g/cc
- Densidad media	0.925 - 0.940 g/cc
- Alta densidad	0.940 - 0.970 g/cc

El etileno, un monómero, es la materia prima básica para los distintos polietilenos.

El polietileno de baja densidad (LDPE) se obtiene mediante procesos de alta presión (reactor tubular, reactor de autoclave) y también por procesos de baja presión (ya sea en fase gaseosa o líquida). Todo el polietileno de alta densidad (HDPE) se obtiene en procesos de baja presión, ya sea en fase gaseosa o de sistema líquido.

Los distintos polietilenos gozan de una gran inercia química. Difieren, sin embargo, en las propiedades físicas, como consecuencia del grado de cristalinidad que confiere la distinta densidad. El LDPE (ramificado) es translúcido de aspecto céreo, flexible y con bajo punto de reblandecimiento (115°C). El HDPE (lineal) tiene una apariencia menos ccrea, es más duro y resis-

tente a la flexión y tiene mayor punto de reblandecimiento (135 °C), lo que permite su utilización hasta temperaturas de esterilización.

Las películas de polietileno son fácilmente termosoldables, lo que unido a su inercia química, buenas propiedades mecánicas y térmicas y bajo precio, las hace particularmente útiles como material para el envasado de una gran gama de alimentos. (12)

1.2.1 Polietileno de alta densidad (lineal)

El polietileno lineal puede ser producido de varias formas que incluyen:

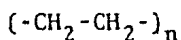
- Polimerización radical del etileno a presiones extremadamente elevadas
- Polimerización coordinada del etileno
- Polimerización del etileno con catalizadores de óxidos metálicos.

El amplio uso del polietileno de alta densidad es el resultado de la combinación de propiedades, sin embargo es difícil dar valores específicos para cualquier propiedad debido al gran número de grados disponibles. Entre los plásticos, el HDPE es de los más resistentes químicamente. No es afectado por la mayoría de los ácidos, bases o sales. Sin embargo, los agentes oxidantes fuertes y la mayoría de los solventes e hidrocarburos ocasionan agrietamiento o estiramiento. La velocidad de transmi-

sión del vapor de agua en el HDPE es extremadamente baja, pero la mayoría de los aceites esenciales así como el O₂ y CO₂ penetran rápidamente. El material tiene una excelente resistencia a aceites y ácidos grasos. Tiene una adecuada resistencia y propiedades térmicas para la mayor parte de sus aplicaciones.

1.2.1.1 Estructura

Generalmente los polietilenos lineales son polímeros altamente cristalinos, aproximadamente en un 90%, conteniendo menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono en la cadena principal. El punto de fusión se encuentra por encima de los 127°C (generalmente a los 135°C). Su estructura es la siguiente:



Las formas de polimerización son normalmente dos:

- a. Polimerización coordinada. Un catalizador de coordinación se prepara como una dispersión coloidal por reacción entre un alquil-aluminio y TiCl₄ en un solvente como el heptano. El etileno se adiciona al recipiente de reacción bajo presión ligera, a temperatura de 50 a 75 °C. El calor de la polimerización se remueve por enfriamiento. El polímero se forma como un polvo o como gránulos, que son insolubles en la mezcla de la reacción. -- Cuando se completa la reacción, el catalizador se destruye por la presencia de agua o de alcohol, mientras que el polímero se filtra o centrifuga para después la-

vase y secarse.

- b. Polimerización con catalizadores de óxidos metálicos. - Estos catalizadores pueden utilizarse en una variedad de modos operativos, incluyendo el lecho fijo, lecho móvil, lecho fluido o los procesos de suspensión. El etileno se alimenta con diluyente parafínico o cicloparafínico, a 60-200°C y alrededor de 500 psi de presión. El polímero se recupera mediante enfriamiento o evaporación del solvente.

1.2.1.2 Propiedades

La mayoría de las diferencias en las propiedades de los polímeros ramificados y lineales del polietileno pueden atribuirse a la alta cristalinidad de los últimos. Los polietileno lineales son realmente más resistentes que el material ramificado (módulos de 100 000 psi contra 20 000 psi), y tienen un punto de fusión cristalino más elevado y mayor resistencia a la tracción y dureza. La resistencia química del polietileno ramificado se conserva o es acrecentada, y propiedades tales como la fragilidad a baja temperatura y baja permeabilidad a los gases y vapores se ven mejoradas en el material lineal.

Olvidando el grado del material o la forma en que fue producido, se puede considerar que son tres las características básicas que determinan el procesamiento y uso final de cualquier formulación de polietileno. Estas son:

- (1) Densidad (cristalinidad)
- (2) Índice de fluidez (peso molecular)
- (3) Distribución del peso molecular

Mediante el control de estos tres factores durante los procesos de obtención, un material puede ser fabricado para una aplicación específica. (1)

La American Society for Testing and Materials (ASTM) clasifica al polietileno de acuerdo con su densidad, en tipo III (0.941 a 0.959) y tipo IV (0.960 y más). Los materiales de tipo III son denominados copolímeros, ya que un co-monómero (generalmente hexeno o buteno) se adiciona en pequeñas cantidades junto con el etileno en el proceso de polimerización. Esto proporciona un material que tiene una pequeña cantidad de ramificaciones pendientes de la cadena polimérica principal (FIG. 1.3). Esta ramificación decrece ordenadamente a lo largo de las cadenas (cristalinidad) y da como resultado un polímero de densidad ligeramente menor a la de las resinas homopoliméricas, las cuales utilizan sólo etileno en la polimerización. Como el HDPE tiene considerablemente menos ramificaciones que el LDPE en resina, es también conocido como polietileno lineal.

La ligera cantidad de ramificaciones en los copolímeros del HDPE proporciona mejoramiento en aplicaciones que involucran tensión mecánica o ambiental. (1)

Tales aplicaciones incluyen recipientes moldeados con proceso "blown" o de soplado, utilizados para sustancias químicas

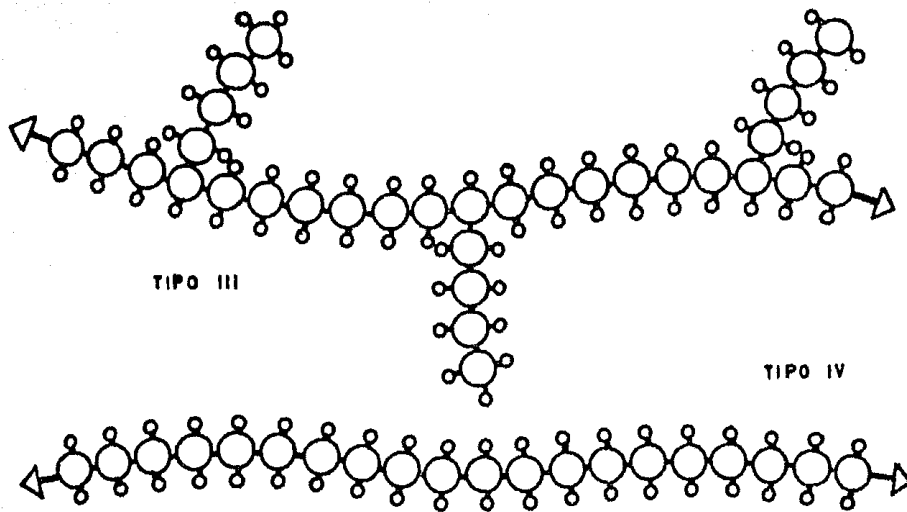


FIGURA 1.3 TIPO III-COPOLIMERO DE ALTA DENSIDAD CON PEQUEÑAS RAMIFICACIONES DE COMONOMEROS DE HEXENO O BUTENO. TIPO IV-HOMOPOLIMERO DE ALTA DENSIDAD - (SOLO POLIMERIZACION DEL ETILENO)-

domésticas y tuberías. Por otro lado las propiedades térmicas y las relacionadas con la fuerza en el HDPE son directamente proporcionales a la densidad. Así, la resistencia a la tensión, dureza, punto de reblandecimiento y temperatura de deformación -- son más elevados en los homopolímeros.

Se han diseñado métodos estándar para la determinación de las propiedades de flujo de los polímeros. Para el polietileno, la prueba se denomina Índice de Fluidéz o MI (Melt Index). El MI de un polietileno es el número de gramos de material fundido (a temperatura de 190°C) que puede ser forzado a través de un pequeño molde abierto a una carga de 2 160 gramos durante un período de 10 minutos.

El índice de fluidéz entonces, da una idea aproximada del peso molecular promedio (longitud de la cadena) y de la capacidad de procesamiento del material. Así, las resinas que tienen realmente una cadena molecular de longitud promedio corta fluyen más fácilmente y tienen un alto MI. Por otro lado, los materiales de cadenas largas se resisten al flujo y tienen un bajo MI. Los materiales viscosos que exhiben valores de MI bajos (generalmente por debajo de 1.0) se utilizan en el moldeo "blown" o de soplado y extrusión, donde se requiere una alta resistencia a la fluidéz durante el procesamiento. Los materiales con MI elevado, por ejemplo arriba de 40 o más, se utilizan en el moldeo por inyección, en donde la fluidéz elevada ayuda al rápido llenado de los moldes. El uso de materiales de alto peso mo-

lecular se ha incrementado en el área de las películas en los últimos años. Los MI de estas resinas tienen tan bajos valores que es difícil hacer determinaciones con exactitud. Por esta razón, se ha modificado la prueba MI, utilizándose la llamada --- prueba de Índice de Flujo de Alta Carga o HLMI (High Load Melt Index). Los valores de HLMI comunes para los grados de alto peso molecular del HDPE varían entre 6 y 15. (2)

Es comprensible que para una muestra dada de polietileno - con un gran número de moléculas, existirían variaciones en las longitudes de las cadenas y por lo tanto, variaciones en los pesos moleculares. El término, distribución del peso molecular o MWD (Molecular Weight Distribution) se utiliza para definir la agrupación estadística de las moléculas que constituyen el material. Si la mayoría de las moléculas están muy cerca, el peso es el mismo y se dice que la distribución es limitada. Por otro lado, una gran variación en el peso da como resultado una amplia distribución. El valor de MWD de una resina puede tener un efecto significativo en su capacidad de procesamiento y su uso final. El polietileno es sensible a las fuerzas cortantes ya -- que su viscosidad aparente se decrementa con un incremento de - estas fuerzas. Las resinas con un amplio MWD pueden ser más sensibles a las fuerzas cortantes que los materiales con MWD limitado, por lo que con esfuerzos cortantes elevados, como en el - caso del moldeo por inyección, las resinas de amplio MWD se procesan más fácilmente. Sin embargo, la amplia capacidad de proce

samiento de un material con amplio MWD puede ser posible a expensas de propiedades físicas tales como brillo superficial y resistencia al impacto. Los efectos de la densidad, índice de fluidez y distribución del peso molecular en las propiedades del HDPE se resumen en la tabla 1.2.

Las características más sobresalientes del HDPE son las siguientes:

- a. Rigidez. Aunque el HDPE tiene sólo una resistencia a la tensión moderada, exhibe una muy elevada elongación como resultado de que el polímero tiene excelente resistencia al impacto, aún a temperaturas por debajo de la congelación. Esto es importante en muchas aplicaciones y es esencial en el envasado de productos químicos domésticos e industriales. Los envases hechos de HDPE pueden soportar repetidos impactos durante su vida útil.

La rigidez en el HDPE es directamente dependiente del peso molecular y en general, inversamente dependiente de la densidad. Así que, los copolímeros de punto de fusión relativamente bajo se utilizan cuando la resistencia al impacto es un factor de primordial importancia.

- b. Propiedades de barrera. La velocidad de transmisión del vapor de agua en el HDPE es extremadamente baja. Esto lo hace un envase útil para productos sensibles a la humedad como en el caso de alimentos deshidratados y ciertos compuestos químicos. El HDPE extruido es una envol-

TABLA 1.2 EFECTOS DE LA DENSIDAD, INDICE DE FLUIDEZ Y DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR

PROPIEDAD	Si la densidad se incrementa:	Si el índice de fluidez se incrementa:	Si la distribución del peso molecular se amplía:
Resistencia a la tensión	Incrementa	Disminuye	-----
Firmeza	Incrementa	Disminuye *	Disminuye *
Resistencia al impacto	Disminuye	Disminuye	Disminuye
Friabilidad a baja temp.	Incrementa	Incrementa	Disminuye
Resistencia a la abrasión	Incrementa	Disminuye	-----
Dureza	Incrementa	Disminuye *	-----
Punto de reblandecimiento	Incrementa	-----	Incrementa
Resistencia a la desintegración por tensión	Disminuye	Disminuye	-----
Permeabilidad	Disminuye	Incrementa *	-----
Resistencia química	Incrementa	Disminuye	-----
Resistencia a la fusión	-----	Disminuye	Incrementa
Brillo	Incrementa	Incrementa	Disminuye
Opacidad	Disminuye	Disminuye	-----
Encogimiento	Disminuye	Disminuye	Incrementa

(*) ligeramente

FUENTE: "PACKAGE ENGINEERING ENCYCLOPEDIA 1982".

tura utilizada en bocadillos, galletas y cereales. La capa coextruída ayuda al sellado por calor. El polímero es permeable a la mayoría de los gases y a algunos vapores. Por lo tanto, no puede utilizarse en muchas aplicaciones que requieren una elevada barrera al oxígeno y a menos que, se encuentre coextruído con otro material.

- c. Resistencia química. Debido a su naturaleza química, el HDPE es resistente a la mayoría de los compuestos químicos. Por debajo de los 60°C, no hay solvente conocido para el polímero. También tiene una elevada resistencia a la grasa y a los aceites vegetales.

1.2.1.3 Procesos de obtención de películas

La película de polietileno puede ser producida mediante el proceso de película "blown" o por soplado, o por el proceso de película fundida. La película "blown" se produce por extrusión a través de un orificio circular, por el tubo circula aire para lograr el diámetro deseado y tirar lejos la película hacia un par de rollos sujetos. La película es casi siempre enfriada con agua. La mayoría de las películas de polietileno son producidas mediante este proceso, ya que ofrece una gran versatilidad en la producción de películas de diferentes medidas.

Por otro lado, la película moldeada es producida por extrusión a través de una hendidura moldeada por encima de un rollo frío y pulido que enfría rápidamente. Esto da una alta veloci-

dad de producción y alta claridad a la película. El rollo frío del moldeo (o fundido) ha sido ampliamente reemplazado por técnicas de agua templada, sin embargo, la orientación uniaxial da como resultado una película de baja rigidez comparada con la película "blown".

La coextrusión ofrece mejoras en ambos procesos. Esta técnica tiene la ventaja de proporcionar una capa adicional (o varias capas más) a la película por extrusión de un segundo material a través del mismo molde. Esto da lugar a una estructura multicapa, teniendo la ventaja de poseer las propiedades deseables de cada capa.

La película coextruída está experimentando un gran desarrollo en el área de los envases. Las mayores motivaciones son de tipo económico. Utilizando la película coextruída, las ventajas de un buen número de resinas pueden ser combinadas en una operación de proceso simple para preparar un material de envase óptimo. Las películas coextruídas pueden utilizarse como componentes en el proceso de laminación para reemplazar dos o más sustratos.

Dos métodos generales para la preparación de películas coextruídas están siendo utilizados. Estos métodos son:

- película coextruída moldeada
- película coextruída "blown" o soplada

El método de coextrusión del moldeo es semejante al proceso de coextrusión (FIG. 1.4).

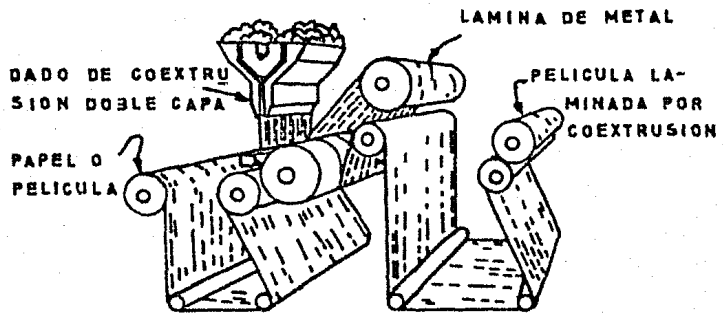


FIGURA 14 METODO DE COEXTRUSION-MOLDEO

En la mayoría de los procesos utilizados, cualquier número de resinas son combinadas en un molde múltiple y extruídas para formar un película plana. Como se ve en la FIG. 1.4, las resinas son simplemente moldeadas en un rollo frío para formar la película. El proceso de películas moldeadas es casi siempre utilizado para volúmenes donde la claridad y el brillo son requeridos.

Un buen número de resinas pueden ser extruídas y combinadas en un molde circular rotatorio. La resina fundida es soplada dentro de una burbuja para reducir su tamaño, enfriándose -- por medio de anillos de aire para después ser acomodada. El proceso de películas "blown", o por soplado, produce películas con elevadas barreras, fuertes y más balanceadas y especialmente mejor acomodadas (ver FIG. 1.5).

Las posibles combinaciones de resinas en las películas co-extruídas son casi ilimitadas. En muchos casos, las propiedades de una laminación pueden ser semejantes a las requeridas por el envase mediante la correcta selección de resinas. En algunos casos, propiedades únicas pueden obtenerse.

Generalmente, no es posible extruir dos resinas incompatibles. Pero el desarrollo de resinas adhesivas ha hecho posible muchas combinaciones de resinas incompatibles.

1.2.1.4 Aplicaciones

El HDPE se utiliza cuando el producto envasado requiere de un cierto aislamiento del vapor de agua y los gases atmosféri--

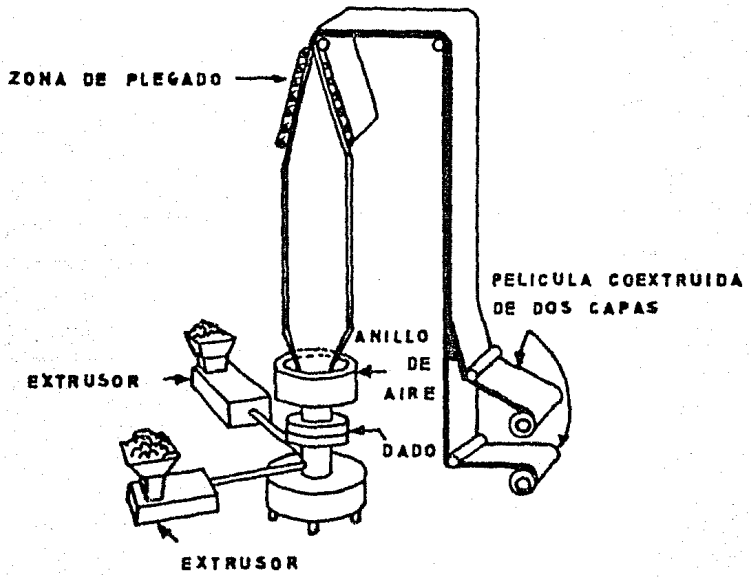


FIGURA 13 METODO DE COEXTRUSION-SOPLADO

cos; también se utiliza el HDPE para alimentos conservados por tratamiento de esterilización ya que soporta altas temperaturas. Los mayores usos del HDPE extruído es en el envasado de bocadillos y productos horneados, además, del envasado de carnes. La combinación del HDPE y el etileno-acetato de vinilo ha sustituido al papel glassine (ver tabla de Aplicaciones 1.8).

1.2.2 Polietileno de baja densidad (ramificado)

El primer polímero del etileno comercial fue el polietileno ramificado, comúnmente designado como material de baja densidad o material de alta presión. Después de un período de crecimiento retardado, la producción se incrementó y anualmente el volumen se sigue expandiendo rápidamente.(2)

El LDPE es hoy, el más ampliamente utilizado de todos los plásticos en envases. Las principales razones para este gran consumo son: costo moderado, propiedades que pueden variar de acuerdo a los requerimientos y debido a la facilidad con la que el LDPE puede convertirse en envase eficiente y económicamente, por todos los métodos de procesos termoplásticos.

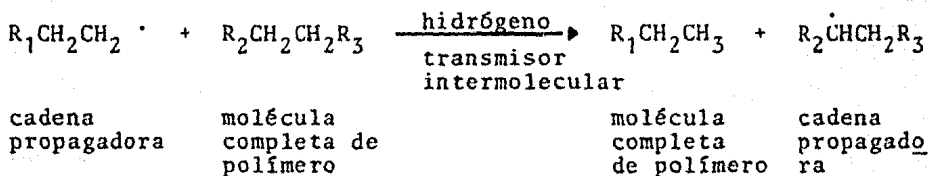
Las propiedades inherentes al LDPE son de importancia en uno u otro envase en que se utilice, ya que incluyen resistencia a la humedad, muy baja absorción de humedad y resistencia a una gran cantidad de productos químicos industriales y domésticos.

Las propiedades ópticas y físicas del LDPE pueden variar y pueden incrementarse mediante el uso de aditivos para dar lugar a distintos plásticos.

1.2.2.1 Estructura

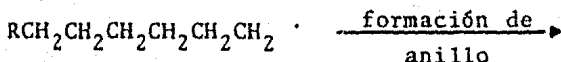
El LDPE es parcialmente un sólido cristalino (50-60%) que funde aproximadamente a los 115°C, con un intervalo de densidad de 0.915 a 0.925 g/cc. Es soluble en muchos solventes a temperaturas por arriba de los 100°C, pero no existe solvente para el LDPE a temperatura ambiente.

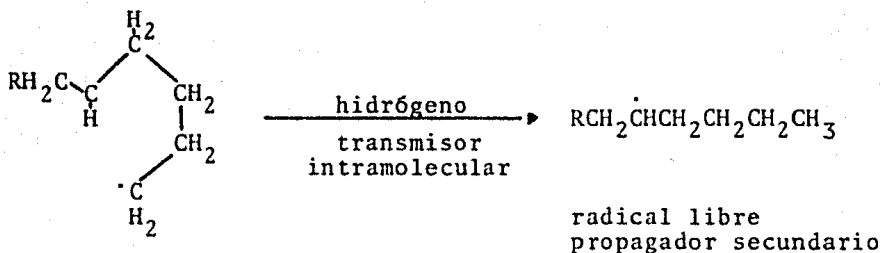
En 1940, la espectroscopía infrarroja reveló que el LDPE -- contenía ramificaciones (11). Estas ramificaciones eran de dos tipos distintos. La primera ramificación era debida a la transferencia de cadenas intermoleculares, dando lugar a reacciones del siguiente tipo:



Esta clase de ramificación tiene un efecto observable en la viscosidad del polímero en solución y puede detectarse comparando la viscosidad del polietileno ramificado con la del polímero lineal del mismo peso molecular.

El segundo mecanismo de ramificación en el polietileno produce ramificaciones de cadena corta por transferencia de cadenas intramoleculares:





En una molécula común de polietileno de baja densidad pueden existir 50 cadenas cortas y menos de una cadena larga.

Los grandes polímeros del etileno se producen comercialmente a presiones entre 1 000 y 3 000 atm (15 000 a 45 000 psi) o posiblemente más altas y temperaturas tan elevadas como los 250 °C.

La polimerización del etileno puede llevarse a cabo con benceno y clorobenceno como solventes. A altas temperaturas y presiones, tanto el polímero y el monómero disueltos en estos compuestos así como las reacciones son soluciones verdaderas de polimerización. El agua u otros líquidos pueden ser adicionados para disipar el calor de la reacción.

Las polimerizaciones "batch" o por lotes del etileno no pueden efectuarse rápidamente con un buen control y reproducibilidad. Los tiempos de reacción son largos, requieren de un excelente control, por lo que no son económicos. Además, la ramificación de la cadena es excesiva y da como resultado propiedades físicas pobres para el producto. Por tanto, los sistemas de po-

limerización continuos y balanceados son los que se prefieren.

1.2.2.2 Propiedades

Las propiedades físicas de los polietilenos están en función de tres variables estructurales independientes:

- (1) Peso molecular
- (2) Distribución del peso molecular
- (3) Ramificaciones de cadena larga y de cadena corta

Las ramificaciones de cadena corta tienen un efecto predominante en el grado de cristalinidad y por lo tanto en la densidad del polietileno. De hecho, estas propiedades están influenciadas por todas las ramificaciones de la cadena, pero como el número de puntos de ramificación de cadena larga por molécula, es mucho menor al número de puntos de ramificiaciones de cadena corta, las primeras se consideran despreciables. Por tanto, las propiedades dependientes de la cristalinidad, tales como la rigidez, la resistencia al rasgado, la dureza, la resistencia química, la temperatura de reblandecimiento y el límite de deformación, aumentan con densidades crecientes o cantidades decrecientes de ramificación de cadena corta del polímero, en tanto que la permeabilidad a los líquidos y gases, la tenacidad y la resistencia a la flexión decrecen bajo las mismas condiciones.

El efecto del peso molecular es evidente en las propiedades del fundido y en las propiedades que involucran grandes deformaciones del sólido, como se muestra en la tabla 1.3. Estas

TABLA 1.3 EFECTOS DEL INCREMENTO DEL PESO MOLECULAR

Se incrementa:

Resistencia a la tensión

Resistencia al rasgado

Rigidez a baja temperatura

Temperatura de reblandecimiento

Resistencia al impacto

Resistencia a la destrucción ambiental

Decrece:

Fluidez del polietileno fundido

Coefficiente de fricción de la película

FUENTE: "PACKAGE ENGINEERING ENCYCLOPEDIA 1982"

propiedades son generalmente comparadas en base a los cambios del índice de fluidez (MI), el cual varía de forma inversa con el peso molecular.

La densidad es un parámetro importante, y las diferencias en densidad afectan muchas propiedades, como lo muestra la tabla 1.4. Estos efectos, es necesario aclarar, son relativos a los homopolímeros, que están constituidos sólo de grupos etileno. En contraste, los efectos del incremento de la densidad de los copolímeros del polietileno son precisamente contrarios.

(2)

La razón de este sentido inverso, la explica el hecho de que los copolímeros incorporan alguna porción de una molécula como es el caso de acetato de vinilo. Estos compuestos son denominados copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).

Otro parámetro importante es el punto de fluidez (MI). Los efectos del cambio de los niveles de MI se observan en la tabla 1.5.

Un pequeño cambio en la densidad tendrá mayor efecto en las propiedades, que un pequeño cambio en el MI.

1.2.2.3 Procesos de obtención de películas

- a. Laminado. Casi la mitad del polietileno producido se destina a películas y laminados en los últimos años. Pocas películas tienen la combinación deseada de propiedades del polietileno: baja densidad, flexibilidad, plas-

TABLA 1.4 EFECTOS DEL INCREMENTO EN LA DENSIDAD DEL POLIETILENO

Se incrementa:

Resistencia

Dureza

Resistencia a la tensión

Propiedades de barrera

Resistencia química

Resistencia a la abrasión

Temperatura de reblandecimiento

Decrece:

Elongación

Fuerza al impacto

FUENTE: "PACKAGE ENGINEERING ENCYCLOPEDIA 1982"

TABLA 1.5 EFECTOS DEL INCREMENTO DEL INDICE DE FLUIDEZ DEL --
POLIETILENO

Se incrementa:

Extensibilidad

Temperatura de friabilidad

Decrece:

Resistencia a la tensión

Elongación

Fuerza al impacto

Resistencia química

Viscosidad de fundición

Resistencia a la destrucción ambiental

Elasticidad de fundición

Resistencia a la fundición

FUENTE: "PACKAGE ENGINEERING ENCYCLOPEDIA 1982"

ticidad, alta resistencia al rasgado, resistencia a la humedad y a los compuestos químicos y poca tendencia a propagar cortes y rasgaduras.

- b. Extrusión. La película puede producirse por extrusión a través de la matriz de una ranura a 200-250°C y estiramiento en baño de agua templada. Alternativamente, la película "blown" o soplada puede producirse por extrusión en un tubo de polímero y expandiéndolo por medio de presión interna de gas inerte, estirando de este modo el polímero. El tubo puede cortarse para producir películas planas o conservarse como un tubo sin costuras. El espesor de la película generalmente es de 0.001 ---- 0.005 pulgadas.
- c. Recubrimiento. Cerca del 10% del polietileno de baja densidad es empleado para recubrimientos (1). Estos pueden aplicarse por inmersión en soluciones muy calientes, fundidos, o emulsiones, o por rociado a la llama. El recubrimiento por extrusión de láminas de papeles y otras películas (celofán) consume grandes cantidades de polietileno.

1.2.2.4 Aplicaciones

Cerca de las tres cuartas partes del LDPE producido en forma de película se destina al envasado, incluyendo bolsas, sacos y envolturas que se utilizan en alimentos congelados y perecederos.

ros. (43)

La película de LDPE posee una permeabilidad relativamente alta a gases como el oxígeno y el anhídrido carbónico. Por lo tanto, no puede ser utilizado para el envasado de alimentos oxidables o para envases al vacío. La película de polietileno es también permeable a muchos aceites esenciales, lo cual significa que, con algunos productos, puede producirse una pérdida gradual de olor y aroma. Debe también destacarse la posibilidad de que el producto almacenado en la proximidad de otros materiales de olor fuerte, capte parte de este olor. Se ha observado que algunos aceites, incluso los vegetales, pueden provocar el agrietamiento del polietileno cuando se haya sujeto a tensiones multiaxiales. Tales tensiones se producen, desde luego, en los cierres térmicos de los sobres y bolsas.

La película de polietileno de baja densidad puede ser impresa por los procesos normales, pero para ello la superficie de la película debe sufrir un tratamiento previo. Tales tratamientos se realizan mediante sistemas eléctricos.

La película de LDPE se utiliza corrientemente para el envasado de alimentos tales como el pan, alimentos congelados (incluido el pollo congelado), leche descremada en polvo, embutidos y pasteles de carne. La envoltura del pan se efectúa con un doble propósito: evitar una pérdida demasiado rápida de la humedad y mantener el producto en condiciones higiénicas. Su precio reducido es también esencial, dado el bajo precio del producto

envasado. No es conveniente una impermeabilidad excesivamente alta al vapor, pues supone un riesgo para el crecimiento de los mohos y para el ablandamiento de la corteza. Aunque este material no es tan barato como el papel encerado, es absolutamente transparente y permite un cierre más resistente. La perforación de la película de LDPE con un gran número de poros de tamaño diminuto eleva de tal forma la permeabilidad al vapor que hace a este material adecuado para el envasado de embutidos y pasteles de carne, que precisan una película permeable al vapor de agua - (24). La película de polietileno corriente se ha utilizado para el envasado de embutidos, pero en este caso precisa su conservación en refrigeración.

Para el envasado de alimentos congelados, se utiliza el LDPE debido a su bajo costo y a su resistencia a las bajas temperaturas. La fruta congelada y la verdura se envasan en bolsas, pero para el pollo congelado resulta más aconsejable el envasado en películas encogibles, ya que la presencia en el envase de aire atrapado, da lugar cuando la temperatura de congelación es muy baja, a lo que se conoce con el nombre de "quemadura por frío". El envasado en películas encogibles evita así este problema. (24)

La película de LDPE ha resultado muy útil para el envasado en pequeñas cantidades de leche en polvo. Sin embargo, no se utiliza en estos casos como envase único, sino conjuntamente con cartón debidamente recubierto por una película de celulosa rege

nerada impermeable a la humedad. Este tipo de envase ha resultado de una eficacia igual a la de los envases de hojalata de tapa a presión y bolsa interna de papel glassine.

Puede también utilizarse para el envasado de papas peladas utilizando como conservador anhídrido sulfúrico.

Una de las aplicaciones más modernas de la película de --- LDPE es el envasado de leche fresca en bolsas. Para ello, la película recibe alrededor de un mandril la forma de un tubo vertical. Seguidamente se efectúa la costura transversal, que constituye el fondo del envase; un volumen de leche medido es vertido en el interior del mismo y finalmente se efectúa otra costura transversal por la parte superior que constituye el cierre. Con objeto de evitar el riesgo de la pérdida de parte del contenido por posibles poros, la película se fabrica a partir de dos láminas más finas de polietileno, aprovechando la tendencia natural a adherirse, no haciendo uso, por tanto, de ningún adhesivo.

En Holanda y Finlandia, se ha utilizado un tipo de laminado más sofisticado. Consiste en la combinación de polietileno blanco y polietileno negro. Cada uno de ambos tipos de polietileno son extruídos separadamente, pero a través de la misma boquilla. La capa de polietileno negro evita durante algunos días la fotodegradación de las vitaminas C y B₂ presentes en la leche, mientras que la capa exterior, que es de polietileno blan-

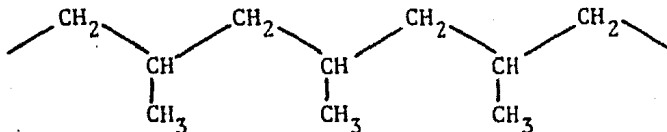
co resulta más adecuada para la impresión y más atractiva a los ojos del consumidor (ver tabla 1.8).

1.3 Polipropileno

Con la utilización comercial de la polimerización coordinada, la producción de polipropileno se hizo posible, convirtiéndose en uno de los mejores plásticos del mundo. (17)

1.3.1 Estructura

La cristalinidad del polipropileno isotáctico lo convierte en la única forma con propiedades de interés comercial. El polipropileno isotáctico es esencialmente lineal, altamente cristalino y con un punto de fusión de 165°C. Su estructura es la siguiente:



La polimerización del propileno a baja presión, con catalizadores estereoespecíficos (derivados de alquil aluminio y tetracloruro de estaño) da lugar a la formación de polímeros de cadena lineal y estructura regular (configuración isotáctica).

Esta configuración confiere al polipropileno propiedades mecánicas excelentes, gran resistencia térmica e inercia química mayor que la de los polietilenos, en particular frente a materias grasas y disolventes orgánicos comunes.

1.3.2 Propiedades

El polipropileno es el mejor plástico ligero, con una densidad de 0.905 g/cc. Su alta cristalinidad le imparte una alta resistencia a la tracción, rigidez y dureza. Su alta resistencia al peso es una ventaja en muchas aplicaciones. Los productos terminados generalmente tienen brillo adecuado y alta resistencia a los desgastes. El alto punto de fusión del polipropileno permite que piezas moldeadas sean esterilizables ("retort pouch"), ya que el polímero tiene una alta resistencia a la tensión a elevadas temperaturas.

La resistencia al impacto del polipropileno a baja temperatura se ve modificada por el proceso de fabricación y las condiciones de prueba. Esta sensibilidad es resultado de la presencia de una alfa-transición dominante en el polipropileno a los 0°C, que da como resultado una marcada pérdida de la resistencia a esta temperatura. (11)

Para superar la fragilidad, se utiliza una amplia gama de copolímeros del propileno con etileno al azar y en bloques. Los copolímeros en bloque son los más resistentes al impacto, y son utilizados en aplicaciones de moldeo por inyección. Para retener la transparencia, los copolímeros al azar se utilizan en aplicaciones de película, mientras que el homopolímero es utilizado casi exclusivamente para filamentos.

El polipropileno tiene excelentes propiedades eléctricas, inercia química y resistencia a la humedad características de los polímeros de hidrocarburos. Sin embargo, es menos estable

que el polietileno al calor, luz y ataque oxidativo (presuntamente debido a la presencia de hidrógenos terciarios) por lo que debe estabilizarse con antioxidantes y absorbedores de luz ultravioleta, para asegurar un proceso satisfactorio así como un menor desgaste.

1.3.3. Procesos de obtención de películas

Existen en el mercado dos tipos de película de polipropileno: las películas orientadas y las no orientadas. La resina del polipropileno, es el punto de partida de la película de polipropileno orientado, es manufacturada a partir del gas propileno, un producto de la industria de refinación del petróleo o de procesos "cracking" o de desintegración (los cuales son diseñados principalmente para producir gasolina y otros petroquímicos). La unidad de desintegración también produce los monómeros de etileno y propileno. (36)

El término orientado se refiere al estiramiento mecánico y alineación de las moléculas de polipropileno adyacentes. El proceso puede efectuarse por dos métodos distintos:

- a. "Blown" o por soplado. En este método, la película no orientada es extruída en un troquel circular. En este punto, la película es un tubo de paredes delgadas. Este tubo es después estirado a temperatura controlada por medio de aire a presión (FIG. 1.6). Este estiramiento orienta a las moléculas de polipropileno en la

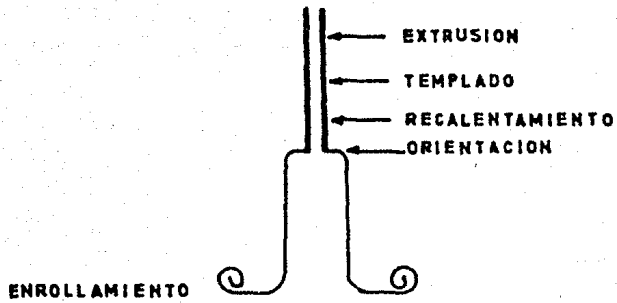


FIGURA 1.6 ORIENTACION DE PELICULAS DE POLIPROPILENO POR EL METODO "BLOWN" O SOPLADO.

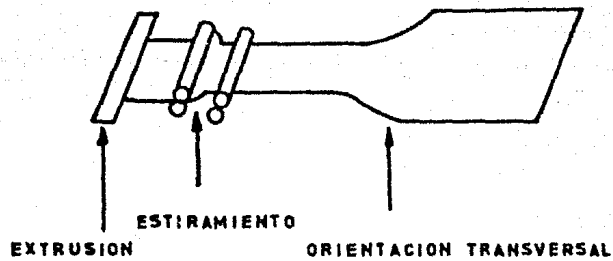


FIGURA 1.7 ORIENTACION DE PELICULAS DE POLIPROPILENO POR EL METODO "TENTER FRAME" O DE ESTIRAMIENTO.

dirección transversal de la película, Mediante un control de la técnica, la orientación balanceada o arreglo molecular es completado en todas las direcciones de la película.

- b. "Tenter Frame" o estiramiento. En este método, la película no orientada es extruída desde un troquel plano. La película es también estirada en la dirección transversal en un dispositivo llamado "Tenter Frame". En esta unidad, los extremos de la película son apresados por pinzas laterales para mover cadenas que divergen hacia el corte de los rollos como se observa en la FIG. 1.7. Este proceso proporciona una película de polipropileno con máxima orientación o alineación molecular en la dirección transversal.

La película de polipropileno orientada no es un material que pueda sellarse con calor como tal, pero por modificación del material y mediante técnicas de recubrimiento, ésto puede ser posible.

Los principales tipos de películas de polipropileno disponibles caen dentro de las siguientes categorías:

- (1) Estables al calor no sellables
- (2) Estables al calor sellables con calor
 - (a) Polímeros modificados
 - (b) Recubiertos de uno o ambos lados

(c) Coextruídas

El término estable al calor describe a una película de polipropileno no encogible. Por técnicas de proceso, las tensiones de la orientación son anuladas de tal forma que el encogimiento de las moléculas de polipropileno orientadas se estabilizan.

Las películas de polipropileno orientadas y no estables al calor pueden ser usadas en el envasado encogible, sin embargo, esta aplicación no ha tenido completa aceptación.

Todas las películas de polipropileno no orientadas alguna vez se produjeron mediante "cast extrusion" o moldeado por extrusión desde un troquel plano; sin embargo, hoy en día, muchas de las películas son producidas mediante el proceso de baño tubular de agua, el cual combina las ventajas del método "blown" y el método "cast" en la elaboración de películas de polipropileno. El uso del proceso baño de agua tubular proporciona propiedades particulares tales como propiedades ópticas, alisamiento y ausencia de bandas dando como resultado una mejor impresión, menos desperdicios y mejor envase.

La película de polipropileno no orientado es producido en dos grados básicos: homopolímero y copolímero. Cada uno disponible en diferentes niveles de deslizamiento. La combinación de grados y niveles de deslizamiento hace que estas películas sean útiles en una amplia variedad de aplicaciones.

La resistencia inherente del material homopolímero ha permitido su uso en máquinas cuyo funcionamiento es similar al requerido para papel celofán y papel pegamento sellable. La película de homopolímero es más frágil a bajas temperaturas y tiene un intervalo limitado de sellado al calor en relación a la película de copolímero.

La película de copolímero del polipropileno tiene un amplio intervalo de temperaturas para sellado por calor. Dado que posee características mecánicas semejantes a las del polietileno, por lo que es utilizada en muchas aplicaciones en lugar de éste, aún cuando su precio es mayor.

1.3.4 Aplicaciones

El polipropileno no orientado se utiliza en la envoltura de dulces macizos; envasado de ciertos vegetales, tales como lechuga, espinacas frescas, coliflor y hongos y en aplicaciones industriales que aprovechan sus propiedades de estiramiento y sellado, propiedades térmicas y resistencia química. Además, se usa como capa laminar en la composición de latas y bolsas flexibles esterilizables ("retort pouch").

Las películas de polipropileno orientado estables al calor, ya sean sellables o no sellables con calor, son utilizadas ampliamente como envases. Las películas no sellables por calor son generalmente combinadas con celofán, recubierta con sarán. Estas películas encuentran una amplia aplicación en el

caso de bocadillos y refrigerios, por ejemplo, las papas fritas.

Las películas no sellables con calor son también utilizadas en combinación con bolsas de papel para envolver galletas y alimentos para animales.

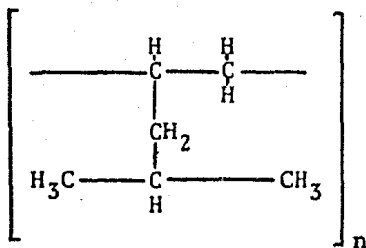
En general, las películas de polipropileno son flexibles y muy transparentes haciendo que este material haya experimentado, en los últimos años, un espectacular crecimiento. Encuentra particular aplicación en productos que requieren aislamiento del oxígeno y del vapor de agua, como es el caso de los alimentos deshidratados, carnes, café y productos lácteos (ver tabla 1.8).

1.4 Polimetilpenteno

El polimetilpenteno (TPX) es un copolímero del 4-metil penteno-1 desarrollado por las industrias Imperial Chemical Ltd. y desde 1975 es solamente fabricado por las industrias Mitsui Petrochemical Ltd. en los Estados Unidos (2). Este material se distingue por su alto punto de fluidez, baja densidad y transparencia. Se encuentra disponible en grados apropiados para el moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión.

1.4.1 Estructura

La estructura del polimetilpenteno es la siguiente:



El TPX es obtenido por una polimerización catalítica tipo Ziegler del 4-metil penteno-1 a presión atmosférica. Este tipo de polimerización está considerada dentro del grupo de polimerizaciones coordinadas. Los polímeros obtenidos son lineales y estereoregulares: cis-1,4; trans-1,4; isotáctico-1,2 o sindiotáctico-1,2; dependiendo del catalizador seleccionado y las condiciones. El polímero es obtenido como una corriente de polvo seco que normalmente se mezcla con estabilizadores y otros

aditivos. También puede obtenerse como compuesto en forma granular.

1.4.2 Propiedades

Entre las propiedades más distintivas del polímero se pueden citar:

- Transparencia, con una transmisión de luz del 90%.
- Alto punto de fusión cristalino (240°C), junto con propiedades mecánicas adecuadas hasta 205°C , y retención de forma hasta niveles próximos a la fusión.
- Resistencia química.
- Densidad de 0.83 g/cc, cercana al mínimo teórico para los termoplásticos.
- Resistencia al impacto más baja que la del polietileno o polipropileno.
- Permeabilidad más elevada a los gases y al vapor de agua que el polietileno o polipropileno.
- Resistente a las soluciones salinas, ácidos, álcalis y solventes orgánicos.
- Sujeto a la degradación ambiental.

El material no se recomienda para uso continuo a la luz del sol o en irradiación de alta energía, aunque algunos grados soportan la esterilización médica por irradiación.

El comportamiento del TPX es ampliamente similar al de las otras poliolefinas. No es afectado en forma importante por

los agentes químicos. Sólo es apreciablemente atacado por agentes oxidantes fuertes, mientras que algunos hidrocarburos ligeros y solventes clorados pueden causar dilatación con la consecuente pérdida de la resistencia mecánica.

1.4.3 Procesos de obtención de películas

Este material puede ser procesado por:

- (a) Moldeo por inyección
- (b) Moldeo por soplado
- (c) Extrusión

El moldeo por inyección y soplado ofrecen las ventajas de claridad semejante a la del vidrio, peso ligero y mejor resistencia al impacto que el vidrio.

1.4.4 Aplicaciones

Este material tiene una gran aplicación como material médico (jeringas, recipientes, etc.) y en aplicaciones eléctricas y electrónicas (en equipos de microondas, dieléctricos para conexiones de cable coaxial, etc.).

Una de sus pocas aplicaciones en la que entra en contacto con los alimentos, es como recubrimiento de moldes utilizados en productos horneables. Las charolas de este material son adecuadas para congelar, cocinar y servir alimentos.

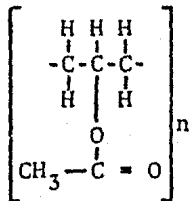
1.5 Etileno-Acetato de vinilo

Este copolímero es muy semejante al polietileno de baja densidad (LDPE). Es más transparente que el polietileno y tiene una elevada flexibilidad, resistencia al impacto y elasticidad. Este copolímero presenta una alta permeabilidad al vapor de agua y gases, y es un poco más susceptible al ataque de aceite/hidrocarburo en relación al LDPE. En forma de película, el etileno-acetato de vinilo (EVA) tiene una gran tendencia a formar bloques en relación al LDPE, por lo que es necesario incorporar un porcentaje un poco más elevado de aditivo "anti-block".

Las aplicaciones de este copolímero se encuentran principalmente en los campos donde la flexibilidad y elasticidad son útiles, particularmente a bajas temperaturas.

1.5.1 Estructura

Los copolímeros del etileno-acetato de vinilo (EVA) se derivan básicamente de la tecnología a alta presión del polietileno. El EVA describe una familia de polímeros termoplásticos en un intervalo del 5 al 50% en peso de acetato de vinilo incorporado a la cadena de etileno. Su estructura química es la siguiente:



Los copolímeros que contienen menos del 5% de acetato de vinilo se definen como polietilenos o como polietilenos modificados; un contenido superior al 50% de acetato de vinilo se -- considera como acetato de vinilo-etileno (VAE). La adición de acetato de vinilo a la cadena de etileno reduce la cristalinidad del polímero, incrementando su flexibilidad y reduciendo - su dureza.

Los copolímeros del EVA son polimerizados a alta presión utilizando autoclaves con agitación o reactores tubulares del mismo tipo utilizado para la obtención del LDPE convencional.- Esto produce un copolímero altamente ramificado con grupos acetoxi colocados aleatoriamente a lo largo de la cadena.

La síntesis de los copolímeros del EVA sigue la cinética clásica del radical libre, al igual que la síntesis convencio-nal del polietileno. La reactividad del etileno hacia el acetato de vinilo es cercana a 1. Esto proporciona un sistema bas-- tante compatible en un amplio intervalo de concentraciones. -- Mientras que el acetato de vinilo, en esta síntesis es un comonómero y a la vez es un agente que transfiere cadena (modificador), su segunda actividad es lo suficientemente baja como pa-- ra permitir una alta incorporación como comonómero sin dismi-- nuir severamente el peso molecular. (17)

Los copolímeros del EVA, en la pirólisis, muestran una -- pérdida en peso a los 300°C, en relación al polietileno que lo hace a los 370°C, señalando con ésto la liberación del radical

acetato. (11)

Las temperaturas excesivas de procesamiento de las resinas, aún por debajo de los 300°C, pueden permitir la degradación de las moléculas liberando los radicales acetato y promoviendo los enlaces cruzados del polímero. Esta liberación puede, en la presencia de humedad, ser corrosiva. Pero, más importante al proceso es la reducción en el índice de fluidez que puede derivarse de una muy ligera degradación y consecuente formación de enlaces cruzados durante la fabricación. Los antioxidantes son casi siempre utilizados para estabilizar al polímero contra los enlaces cruzados durante los pasos de fabricación.

1.5.2 Propiedades

Las propiedades de las resinas del EVA, están gobernadas tanto por el contenido de acetato de vinilo así como por el índice de fluidez. El acetato de vinilo controla la cristalinidad y la flexibilidad del polímero; el índice de fluidez describe la viscosidad y el peso molecular.

Los costos de los copolímeros del EVA, generalmente son paralelos a los del LDPE, aunque los precios son generalmente más elevados debido a que el monómero acetato de vinilo tradicionalmente tiene un costo más elevado que el etileno. Un contenido elevado de acetato de vinilo, implica un mayor costo del copolímero.

El mayor efecto que produce la adición de acetato de vinilo se verifica en la reducción de la cristalinidad, Esto mejora la claridad, la flexibilidad a bajas temperaturas, la resistencia al impacto y la resistencia a la degradación, reduciendo la dureza. Las temperaturas de fusión y de sellado al calor también son disminuidas. Un incremento de acetato de vinilo mejora la resistencia al aceite y la grasa, al medio ambiente y a la adhesión específica, haciendo que el polímero sea más fácilmente atravesado por la radiación ultravioleta y por peróxidos orgánicos. En comparación con el polietileno, los copolímeros del EVA son más permeables a los gases y al vapor de agua, con propiedades eléctricas ligeramente más pobres, resistencia química reducida y menos estables al calor.

1.5.3 Procesos de obtención de películas

El proceso del EVA es similar al del polietileno con variaciones de 20 a 30°C por debajo de la temperatura normalmente utilizada. Se procesa fácilmente en equipo de moldeo y extrusión convencional.

La aplicación más amplia de las resinas de EVA es en películas. Estas películas contienen del 1 al 6% de acetato de vinilo (VA) que es utilizado para producir películas claras con resistencia al impacto superior y características adecuadas de sellado al calor. La claridad de la película generalmente mejora a medida que el contenido del VA se incrementa; arriba del 12% de VA, la claridad de la película disminuye. La permeabili

dad al oxígeno, nitrógeno y bióxido de carbono se incrementa, asimismo la transmisión de agua, conforme se incrementa el contenido de acetato de vinilo en la película.

Los copolímeros del EVA que contienen del 5 al 25% de acetato de vinilo son generalmente útiles en el moldeo y la extrusión. Estas resinas pueden ser procesadas en cualquier equipo utilizado para polietileno, cloruro de polivinilo u otra resina termoplástica.

Los copolímeros del EVA que contienen del 18 al 30% de VA pueden utilizarse en mezclas de cera. La compatibilidad con la cera es óptima cerca del 30% de VA y disminuye conforme se incrementa el contenido de VA. Aquellos copolímeros que contienen del 18 al 40% de VA son útiles componentes en adhesivos ("hot-melt-adhesives") y recubrimientos.

Las temperaturas de procesamiento deben permanecer por debajo de los 250°C para evitar la degradación del polímero.

1.5.4 Aplicaciones

El mayor uso del EVA, es en películas extruidas. La combinación de la alta claridad, resistencia a la perforación, resistencia al impacto y baja temperatura de sellado al calor, lo hacen adecuado para el envase flexible.

Las aplicaciones más comunes incluyen envolturas estirables y adheribles, bolsas para hielo, bolsas interiores para cajas y películas laminadas extruidas o coextruidas.

Las aplicaciones de las películas se encuentran principalmente en los campos donde la flexibilidad y elasticidad son útiles, particularmente a bajas temperaturas. Esto hace atractivo a este copolímero, por ejemplo, para la envoltura de pollo congelado en donde la aplicación requiere que la envoltura siga el contorno del ave.

1.6 Cloruro de polivinilo

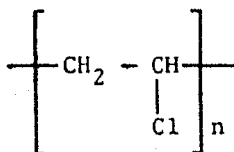
El cloruro de polivinilo (PVC), continúa siendo uno de los materiales de envase más versátiles. Puede formularse con tal cantidad de aditivos que la variedad de propiedades físicas posibles parece infinita. El PVC puede ser soplado, moldeado, prensado y extendido. Está disponible en grosores desde 0.0005 a más de 0.005 pulgadas, como película semirígida permeable de alta flexibilidad, también como una película estirable o biaxialmente orientada y como película altamente encogible.

El hecho de que las propiedades del PVC puedan obtenerse para aplicaciones específicas, ha conducido a las películas de PVC a ocupar un amplio mercado. Las películas de PVC, se ocupan como empaque de pollo y carne en los supermercados, como envolturas de emparedados en comedores y en la envoltura de hongos frescos. (31)

Las resinas de PVC, son el principal componente de las películas de PVC y se obtienen mediante la polimerización del monómero cloruro de vinilo utilizando los métodos de suspensión, emulsión, o directa. La resina resultante de la polimerización es un flujo libre de polvo blanco. En la actualidad más de la mitad se destina a extrusiones de tubería rígida; otros usos incluyen discos, botellas sopladas y revestimientos. Cerca del 10% se destina a la producción de láminas prensadas y películas. (2)

1.6.1 Estructura

El PVC es un material parcialmente sindiotáctico, con una gran irregularidad en su estructura por lo que su cristalinidad es muy baja. Su caracterización estructural es complicada por las ramificaciones de la cadena principal y por la tendencia del polímero a asociarse en solución. Su estructura química es la siguiente:



El monómero cloruro de vinilo es un gas que ebulle a -14°C . Es comúnmente producido en un proceso de dos etapas, en el cual el etileno reacciona catalíticamente con ácido clorhídrico y oxígeno para producir 1,2 -dicloroetano, después éste es pirolizado hasta que se produce cloruro de vinilo y HCl. El proceso más antiguo en el que el HCl era adicionado al acetileno, está en desuso en la actualidad. (36)

La polimerización del PVC puede efectuarse en tres formas:

- (1) Polimerización en suspensión
- (2) Polimerización en emulsión
- (3) Polimerización en masa o directa

La polimerización en suspensión es el método más común para obtener PVC. En este método para controlar la exotermicidad se emplea agua; el monómero se mezcla con el iniciador y se dispersa en agua, requiriéndose agitación durante todo el pro-

ceso para mantener en suspensión las gotas pequeñas. El polímero terminado se separa y se seca. Un iniciador muy común es el radical libre, que es un compuesto con un par de electrones -- sin aparear. Por ejemplo, el oxígeno tiene normalmente dos enlaces, mientras que se pueden formar compuestos con uno solo. Este tipo de compuesto puede obtenerse por ruptura de un enlace peróxido (-O-O-).

La polimerización en emulsión, es el segundo método en importancia, y es ampliamente utilizado para producir las resinas de vinilo utilizadas en "plastisoles" y "organisoles". El proceso de polimerización en emulsión es similar al de suspensión; también se lleva a cabo en un medio acuoso en el que se añade un emulsificante (jabón) para romper el monómero en partículas muy pequeñas. El iniciador está disuelto en el agua. Después de la polimerización, el polímero se precipita, se lava y se seca, o bien, se usa directamente.

La polimerización en masa o directa se ha efectuado en los últimos años a escala comercial, a pesar de la insolubilidad del polímero en su monómero y de la incapacidad del método para evitar el deterioro de las propiedades de la resina. La polimerización en solución también es utilizada aunque no con frecuencia. (17)

1.6.2 Propiedades

El PVC es mucho menos cristalino que las poliolefinas. El polímero básico es muy duro y para la mayor parte de las apli-

caciones tiene que ser plastificado para hacerlo flexible, Hay muchos plastificantes disponibles para el PVC, por supuesto, que en las aplicaciones en que entra en contacto con alimentos se imponen requerimientos de seguridad y de baja velocidad de migración para el plastificante. Debido a la facilidad con la que se descompone el PVC y a las temperaturas de proceso a que se somete, debe ser estabilizado frente al calor mediante la adición de estabilizadores al calor (sales de calcio, bario, cadmio y zinc, sales de ácidos grasos y compuestos organoestabilizados u organofosforados) para actuar como receptores de ácido, en una proporción del 1 al 2%. (15)

El PVC tiene una densidad de aproximadamente 1.4 g/cc lo que lo hace apreciablemente más denso que cualquiera de las poliolefinas no cloradas.

El PVC que entra en contacto con alimentos, generalmente tiene bajo contenido de plastificante, lo cual proporciona nitidez al material y le permite ser moldeado y también formar películas de espesores menores a 7.5 mm. Tiene la característica de ser claro por lo que es útil en muchas aplicaciones en alimentos. Sus propiedades principales son las siguientes:

- a. Estabilidad. El PVC es inestable frente al calor y la luz. La exposición al calor involucra pérdida del átomo de cloro adyacente de forma anormal a la estructura lo que reduce la estabilidad del enlace C-Cl. El radical de cloro así formado, extrae un hidrógeno para for

mar HCl; el radical de cadena resultante entonces reacciona para formar insaturaciones en la cadena con regeneración de un radical cloro. La reacción también puede ser iniciada con luz ultravioleta que se absorbe en las estructuras insaturadas con liberación de un átomo de cloro adyacente. En la presencia de oxígeno, ambas reacciones de la cadena son aceleradas y se forman en la cadena estructuras de cetonas.

Los estabilizadores son invariablemente adicionados para mejorar las propiedades frente al calor y la luz, del polímero. Las sales metálicas de plomo, bario, estaño o cadmio son utilizadas. Las sales de óxidos, hidróxidos o ácidos grasos son más efectivas. Los plastificantes epoxi ayudan materialmente a la estabilización de la resina.

- b. Rigidez. El término "vinilos rígidos", generalmente se refiere al PVC no plastificado, o composiciones con un porcentaje bajo de plastificantes como es el caso de una resina epóxica.
- c. Copolímeros. Mediante la copolimerización de pequeñas cantidades de acetato de vinilo con cloruro de vinilo, se obtienen mejoras en las propiedades del polímero. El bajo punto de reblandecimiento y la elevada solubilidad de los copolímeros hacen que su fabricación sea mucho más fácil. La estabilidad se mejora en relación

al homopolímero; el color y la claridad también se mejoran. Los métodos de polimerización son semejantes a aquellos utilizados para el homopolímero cloruro de vinilo excepto que la polimerización en emulsión ha tenido menor éxito. Las composiciones comerciales disponibles contienen del 5 al 40% de acetato de vinilo. Los polímeros que contienen alrededor del 10% de cloruro de vinilideno han mejorado sus propiedades de tensión en relación al homopolímero de cloruro de vinilo. Los copolímeros que contienen del 10 al 20% de dietil-fumato o dietil-malato han mejorado su manejabilidad y dureza y retienen el elevado punto de reblandecimiento del cloruro de polivinilo. Los ésteres acrílicos han sido también utilizados para incrementar la solubilidad y manejabilidad.

- d. Plastificación. Muchas propiedades del cloruro de polivinilo y de los copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo se ven beneficiadas por la plastificación. La mayoría de la producción comercial de resinas de vinilo está en forma de composiciones plastificadas. El primer plastificante importante para los vinilos fue tricresil fosfato, el cual ha sido reemplazado por otros ésteres debido a que provoca fragilidad a bajas temperaturas en los compuestos plastificados. El dioctil-ftalato, trioctil-fosfato, dioctil-sebacato y adipato y varios polímeros de bajo peso molecular como el

polipropilén glicol son ahora ampliamente utilizados como plastificantes para los vinilos. Los plastificantes generalmente se adicionan a los polímeros en rollos calientes o en una mezcla caliente. El contenido de plastificante varía ampliamente con el uso final del material, pero comúnmente es alrededor del 30% en peso (11).

1.6.3 Procesos de obtención de películas

De los métodos para producir películas de envase PVC, el método de extrusión y soplado es predominante. Es notable la adecuada estabilidad al calor y control óptico, el proceso y la amplia versatilidad de la película, de excelente acabado y manufactura económica -particularmente en la minimización de desechos- (21).

La técnica de procesamiento de películas coladas es ya bastante popular, aunque ha venido incrementando sus limitaciones. En su apogeo, las películas coladas no tenían características tan destacadas como las que en la actualidad se logran con otras técnicas de procesamiento, esto es, baja opacidad, alto brillo y un mínimo de geles. Con el mejoramiento de la calidad de la resina y de las técnicas de proceso, ha sido posible que las películas sopladas sean semejantes en cuanto a características ópticas y dimensiones a las películas coladas. El alto costo de los solventes utilizados ha contribuido al gradual desuso del proceso de colado.

La extrusión y el calandreo también han encontrado aplicación en la manufactura de películas de PVC para envases. Estas técnicas son empleadas en la extrusión de hojas rígidas realmente delgadas (alrededor de 0.005 pulgadas y menos) de materiales flexibles.

La selección del tipo de aditivo adecuado y el porcentaje requerido, son parámetros clave que influyen en las características de la película terminada de PVC. Las películas de empaque para alimentos se restringen al uso de ingredientes permitidos por la FDA, en los Estados Unidos. Esto impone un grado de dificultad más elevado en el desarrollo de un sistema estabilizador efectivo durante el procesamiento para PVC sensible. Los sistemas calcio-zinc son los más comunes pero casi siempre ayudados por otros aditivos que ofrecen sinergismo. Para las aplicaciones no alimentarias, la selección del estabilizador es más simple; los sistemas de bario-cadmio son efectivos y comunes así como lo son los compuestos organo-estañados.

Esencialmente todas las películas de PVC contienen uno o más plastificantes, su aplicación en empaques para alimentos requiere que éstos hayan sido sancionados por la FDA.

Existen otros aditivos numerosos que contribuyen tanto a la facilidad de procesamiento, así como en las características del producto terminado de películas de PVC. Los ingredientes que ofrecen un adecuado balance hidrofílico/hidrofóbico son incorporados para favorecer la resistencia a la neblina (empaño-

miento). Los aditivos orgánicos deslizantes y los aditivos inorgánicos antiblock son utilizados en películas de PVC que se utilizan en equipo de empaque automático o semiautomático. Los modificadores al impacto son incorporados en películas rígidas y semirígidas para lograr su estabilidad a baja temperatura. Existen numerosos aditivos disponibles para mejorar el procesamiento, particularmente para incrementar la lubricación.

La mezcla satisfactoria de todos estos aditivos con la resina de PVC es un aspecto importante del proceso de producción de películas. La resina empleada, además de ser de un peso molecular adecuado y un gel libre, debe ser altamente porosa para ser capaz de absorber plastificantes y otros ingredientes. Después de que la absorción tuvo lugar, la mezcla seca se enfría para eliminar el calor de la mezcla y entonces es granulada o alimetada directamente al proceso de extrusión.

Después del proceso de extrusión, la película se corta y directamente se enrolla, o se orienta primero antes de enrollarse. Las técnicas de orientación varían algo entre sí y dependen del tipo de película encogible que se quiera producir.

El PVC, además de emplearse en la producción de películas, se utiliza también en la producción de botellas. Estas botellas son generalmente producidas por moldeo con soplado hasta la forma deseada a partir de una preforma que puede ser extruída como un tubo o moldeada por inyección. El proceso de soplado permite una manufactura económica en una variedad de dise--

ños que incluye a aquellos que llevan mangos o asas integradas,

La mayoría de las botellas de PVC son hechas vía moldeo - por extrusión y soplado, aunque el moldeo por inyección y soplado parece ser más adecuado para medidas más pequeñas y exactas y también para mejores acabados del cuello. El proceso de inyección y soplado proporciona algún grado de orientación lo cual mejora las propiedades físicas. La orientación también puede realizarse por extrusión y soplado en un proceso gradual. Esta técnica promete desarrollarse debido al bajo costo del proceso en cuanto a material. Las características del PVC son las que han permitido su uso en botellas: claridad, resistencia a la ruptura, resistencia química, rigidez, ligereza en cuanto a peso.

1.6.4 Aplicaciones

Al discutir las propiedades del cloruro de polivinilo debe considerarse si la película ha sido o no plastificada. En el envasado de alimentos se suele preferir la película no plastificada, ya que ello evita cualquier dificultad que pueda surgir de la extracción de los plastificantes por parte de los alimentos.

El PVC es poco permeable al oxígeno, pero más al agua en forma de vapor que el polietileno de baja densidad. Tiene una gran resistencia a la grasa y los aceites, incluyendo los aceites esenciales, lo que le hace apropiado para alimentos con fuertes olores o aromas, como el pescado, o con un alto conte-

nido en aceite, como por ejemplo, la margarina,

El PVC no plastificado se le puede dar forma a vacío, incluso hasta un grosor de 50 micras, por lo que resulta muy adecuado para la fabricación de charolas para cajas de chocolates, bizcochos y pequeños pasteles. Las botellas confeccionadas de PVC se utilizan para el envasado de vinagre (retención del aroma), de aceites comestibles (muy resistente a los aceites) y para el envase de bebidas alcohólicas, incluyendo vino y cerveza. El PVC también puede fabricarse en jarras adecuadas para el envase de café y de bebidas de chocolate.

El PVC plastificado es más permeable, pero por su gran flexibilidad, resulta muy adecuado para tipos especiales de envasado. La posibilidad de utilización de envases confeccionados con este producto para un determinado alimento depende en su mayor parte de la legislación sanitaria del país en cuestión, pero, por regla general no debe ser utilizado en el envase de alimentos grasos o aceitosos. (15)

La película de PVC puede ser también orientada, haciéndola de esta forma adecuada como envoltura encogible de carne, frutas y vegetales.

Como se mencionó anteriormente, el PVC es también copolimerizado con otros monómeros tales como el acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, propileno y acrilonitrilo. La copolimerización con acetato de vinilo tiende a reblandecer al polímero hasta tal punto que la adición de plastificante puede ser

innecesaria. Para aplicaciones a baja temperatura, la adición del plastificante puede ser aún deseable y de esta forma, el copolímero encuentra aplicación en la fabricación de charolas para refrigeradores.

Los copolímeros cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno son utilizados en la manufactura de películas que tienen una permeabilidad muy baja al vapor de agua y gases. Tales películas se usan como envolturas de quesos y otros productos que requieren la ausencia del oxígeno para su conservación. Estos copolímeros se aplican también como recubrimientos para mejorar las propiedades de barrera de otros materiales de empaque en alimentos, como es el caso del café y de las películas de polipropileno y celulosa.

Los copolímeros propileno-cloruro de vinilo son utilizados principalmente como materiales en la fabricación de botellas sopladas. Los copolímeros de cloruro de vinilo-acrilonitrilo no tienen aún aplicación en el envasado de alimentos.

El PVC como envase de alimentos, experimentó un retroceso al inicio de los años setentas, cuando el monómero cloruro de vinilo fue clasificado por la FDA como un carcinógeno sospechoso. Las resinas de PVC de aquel entonces contenían cantidades del monómero residual que se consideraron significativas. La FDA prohibió el uso del PVC (en su tipo rígido únicamente) como empaque en contacto con alimentos. (12)

En los últimos años, los productores de materiales de PVC

para su uso en alimentos, han venido haciendo más reducciones en la cantidad del monómero residual, por lo que esperan que la FDA apruebe su contacto con alimentos.

Aún cuando el PVC ha mantenido la aprobación para tener contacto con alimentos en su forma flexible, la supresión de la amenaza de prohibición podría permitir el resurgimiento y desarrollo del PVC rígido y flexible en el empaque y envase de alimentos.

1.7 Cloruro de polivinilideno (SARAN)

Las películas de sarán se obtienen de una copolimerización donde el cloruro de polivinilideno es predominante.

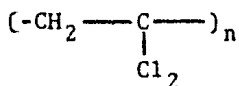
Las películas de sarán cumplen con ciertas regulaciones de la FDA y son aceptadas por la USDA para el envasado de productos de carne y aves, en los Estados Unidos. La película es clara, tiene resistencia al estiramiento y una elevada resistencia a la tensión.

Se manufactura por el proceso de película soplada en el cual es extruída, enfriada con agua, soplada hasta estirlarla a la medida, cristalizada y orientada, y finalmente cortada y enrollada. Todas las películas de sarán destinadas a impresión o laminación, son enrolladas en centros de metal para asegurar su lisura.

Esta película se encuentra disponible en grosores que van desde 0.0005 a 0.002 pulgadas. Puede encontrarse como película lisa y en tubos. (2)

1.7.1 Estructura

El cloruro de polivinilideno (PVdC) tiene la siguiente estructura:



La polimerización en suspensión se utiliza comercialmente

para preparar los polímeros de cloruro de polivinilideno.

La polimerización en suspensión se refiere a la polimerización que se efectúa en un sistema acuoso con monómero como fase dispersa, y dando como resultado polímeros como fase sólida dispersa. El proceso se distingue de la polimerización en emulsión por la localización del iniciador y la cinética seguida: en la polimerización en suspensión el iniciador se disuelve en la fase monomérica y la cinética es la misma de la polimerización en masa o directa.

La dispersión del monómero en gotas, de 0.01-0.5 cm de diámetro, se mantiene por una combinación de agitación y de estabilizadores solubles en agua. Estos estabilizadores pueden incluir materiales orgánicos o inorgánicos insolubles finamente divididos, los cuales intervienen mecánicamente en la aglomeración de electrolitos para incrementar la tensión interfacial entre las fases y los polímeros solubles en agua para incrementar la viscosidad de la fase acuosa. La tendencia a aglomerarse puede ser crítica cuando la polimerización ha avanzado hasta un punto donde el polímero en glóbulos se vuelve viscoso. Al final de la reacción, el polímero se libera del estabilizador mediante el lavado, y después se seca. Para algunas aplicaciones, el polímero en glóbulos puede utilizarse directamente, mientras que para otras es requerido compacto. (11)

1.7.2 Propiedades

Las películas de sarán son películas no plastificadas de-

bido a su alto contenido en cloro; tienen elevada cristalinidad y excelente barrera al paso de oxígeno y otros gases, así como al vapor de agua, aromas y sabores. Tienen una resistencia adecuada a la grasa, aceites y solventes, además de ser resistentes a muchos compuestos químicos que podrían atacar a otras películas.

La más resistente de las películas de sarán, es la película laminada no plastificada que tiene las mejores propiedades de barrera. Las laminaciones adheridas se hacen con esta película como capa central, y papel, poliéster, nylon o polipropileno como capas superficiales. El polietileno de baja densidad normalmente se utiliza como capa para sellado con calor. (Ver FIGURA 1.8).

Se utilizan solventes básicos y adhesivos, entre éstos se encuentran compuestos básicos de nitrilo, vinilo y butilo, algunos tipos de látex y de uretano. El grado de laminación de la película es ordinariamente estabilizado al encogimiento. La excelente resistencia de estos laminados a la flexión y plegado los hace un producto de empaque y envío muy adecuados. Estas películas se aplican donde es necesaria una protección extrema al oxígeno, a la humedad y a la pérdida de sabor.

Los polímeros de las películas de sarán tienen propiedades de adherencia deficientes, que se pueden mejorar con la adición de un pequeño porcentaje de un ácido orgánico o de acrilonitrilo. Esto lo ilustra la siguiente reacción:

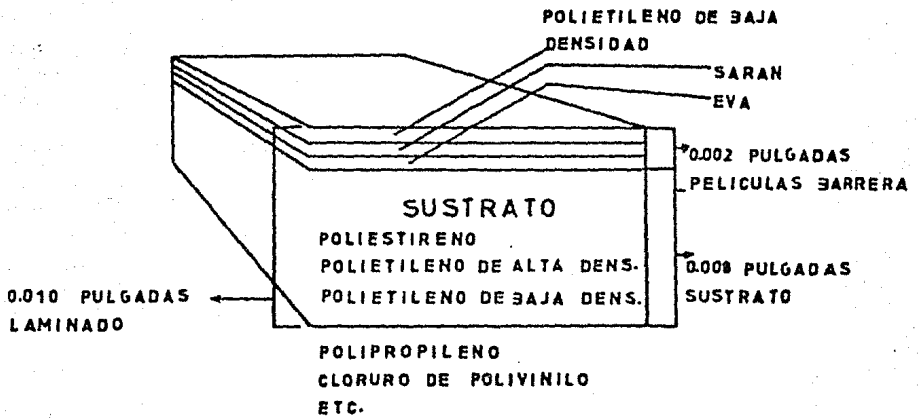
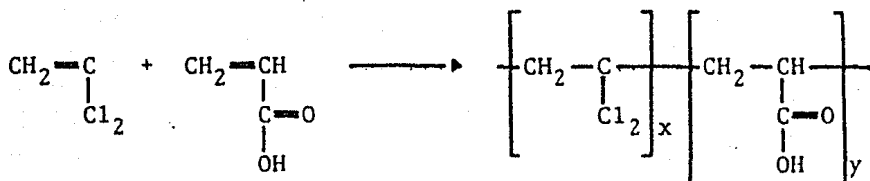


FIGURA 10 EL SARAN MULTICAPA EN PELICULA REPRESENTA UNA BARRERA EXCELENTE. PUEDE SER LAMINADO POR EXTRUSION O EN ROLLOS CALIENTES CON SUSTRATOS RELATIVAMENTE BARATOS PARA UNA AMPLIA GAMA DE APLICACIONES.



Cloruro de Acido
vinilideno acrílico

Copolímero de cloruro
de vinilideno y ácido
acrílico

Las resinas de cloruro de polivinilideno exhiben una notable mejora en la adherencia al copolimerizarse con 1-2% de un ácido orgánico.

1.7.3 Procesos de obtención de películas

Normalmente las películas de sarán forman parte de películas de estructura compuesta, las cuales se obtienen por procesos de laminación. Existen dos procesos generales para la laminación: laminación adhesiva y laminación-extrusión.

En general la laminación-extrusión es utilizada para combinar dos o más sustratos como el papel, películas o láminas de metal. La resina fundida es extruída hasta una fina película directamente sobre un sustrato y laminada al otro sustrato. En general, la mayoría de los sustratos necesitan ser laminados por extrusión para mejorar la adherencia (ver FIGURA 1.9).

(25)

Los procesos de laminación-extrusión ofrecen altas velocidades de proceso y laminados resistentes y durables. La capa laminada puede variar en un intervalo de 0.0004 a 0.0025 pulgadas de espesor de la resina, dependiendo de las propiedades de

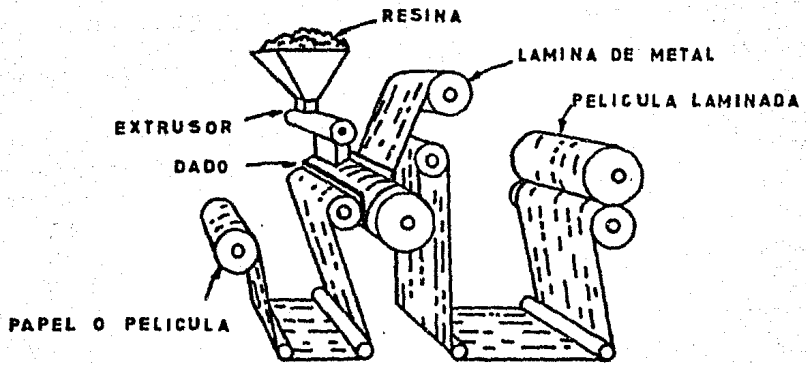


FIGURA 19 PROCESO DE LAMINACION-EXTRUSION.

seadas de rigidez y durabilidad. Las laminaciones por extrusión han adquirido popularidad debido a las bajas emisiones de solvente comparadas con las de la laminación adhesiva (34).

Con los avances de la tecnología, la laminación-extrusión tiende a centrarse a una laminación de coextrusión. El proceso de laminación coextrusión lo describe la FIGURA 1.10. Este proceso ofrece mejoras a las uniones entre los sustratos, incrementa además las velocidades de proceso.

Por otra parte, la laminación adhesiva ofrece generalmente enlaces más fuertes entre los sustratos y en general, puede obtenerse una gran resistencia térmica.

Un proceso de laminación puede efectuarse de tal forma -- que el adhesivo se aplique a un sustrato, el solvente se evapore y los sustratos combinados queden en un fijador caliente. - Un método alternativo incluye la aplicación del adhesivo, combinando los sustratos con un subsecuente secado para la adhesión. Este último proceso es común para sustratos porosos como el papel.

La nueva tecnología en laminación adhesiva se concentra - en métodos para reducir las emisiones de solvente. Las principales áreas de desarrollo son el 100% de los adhesivos sólidos y los adhesivos a base de agua (1). El esfuerzo en este desarrollo será más intenso en los próximos años.

Las películas de sarán pueden ser selladas vía sellado e-

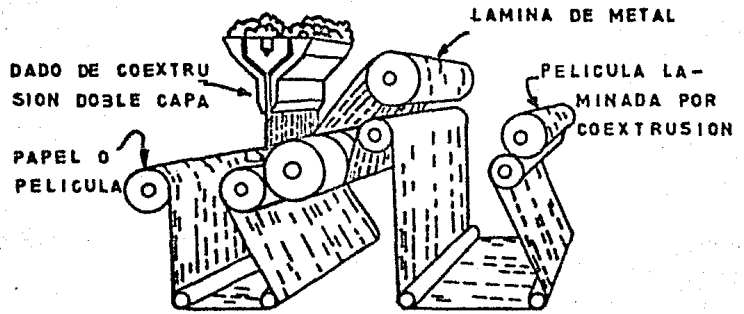


FIGURA 1.10 PROCESO DE LAMINACION-COEXTRUSION

electrónico (RF), sellado por impulso, sellado ultrasónico y sellado por solventes. El sellado electrónico o RF, produce el sellado hermético óptimo, además de sellar con fuerza. El sellado por impulso es una alternativa deseable por dos razones: la barra por sellado convencional tiende a arrugar las películas orientadas, y un sobrecalentamiento degradaría la película produciendo carbonización y liberación de vapores de ácido clorhídrico. El sellado ultrasónico y el sellado por solvente se utilizan para aplicaciones no alimentarias usando tetrahidrofurano o ciclohexanona.

Las películas de Sarán pueden fotografiarse; aquí, la tensión constante de la película debe mantenerse. Las tintas a base de acrílicos son normalmente utilizadas. Los adelgazadores de tinta (thinners) incluyen combinaciones de alcohol etílico y ésteres de acetato.

1.7.4 Aplicaciones

El cloruro de polivinilideno en forma de copolímero con el cloruro de polivinilo es conocido bajo el nombre de Sarán y Cryovac. Fue la primera película utilizada como envoltura encogible utilizándose para ello agua caliente.

Esta película es extremadamente impermeable tanto a los gases como al vapor de agua. Se ha utilizado como envoltura temporal para el queso (de 2-3 días en refrigeración, aproximadamente a 4-7°C) y como envoltura encogible para el jamón y el pollo congelado. Por su baja permeabilidad a los gases se ha u

tilizado también para el envasado al vacío de productos destinados al almacenamiento prolongado, como por ejemplo, el queso.

Como parte de estructuras compuestas, tiene algunas otras aplicaciones que se detallan en la tabla 1.6.

TABLA 1.6 APLICACIONES DEL CLORURO DE POLIVINILIDENO COMO PARTE DE ESTRUCTURAS COMPUESTAS

MATERIAL	APLICACIONES
Polipropileno orientado/adhesivo/ polipropileno orientado/cloruro de polivinilideno	bocadillos
Polipropileno orientado/cloruro de polivinilideno/ionómero	galletas

FUENTE: "ENVASES Y EMBALAJES DE PLASTICO", GUNTHER KUHNE, 1976.

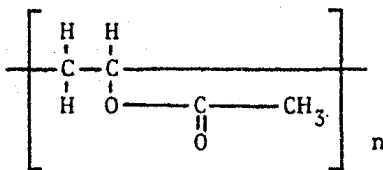
1.8 Acetato de polivinilo

El polímero más utilizado de un éster vinílico es el acetato de polivinilo. Se usa no solamente como plástico, principalmente en forma de emulsiones, sino también como precursor de dos polímeros que no pueden prepararse por polimerización directa, el alcohol polivinílico y los acetales de polivinilo. Ninguno de ellos es útil para moldeo o extrusión, pero cada uno de ellos es importante para otras aplicaciones especiales.

El acetato de polivinilo es utilizado principalmente como un adhesivo en las operaciones de laminación en la industria alimentaria.

1.8.1 Estructura

Su estructura química es la siguiente:



El acetato de vinilo, $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, se prepara por adición de ácido acético al acetileno:



La reacción puede realizarse en fase líquida o vapor.

La polimerización en masa del acetato de vinilo es diff--

cil de controlar a elevadas conversiones (49) y además las propiedades del polímero pueden deteriorarse por ramificación de la cadena. La polimerización en masa o en disolución se detiene normalmente a conversiones entre bajas y medias (20-50%), tras lo que se elimina por destilación el monómero. Si se halla presente un disolvente (como el metanol, etanol, acetato de etilo o benceno), el polímero puede extraerse por precipitación hasta a uno de los polímeros derivados.

El acetato de polivinilo puede obtenerse también en sistemas de suspensión o emulsión. En las polimerizaciones en suspensión deben usarse varios aditivos para recubrir las perlas del polímero para evitar que se peguen unas a otras durante la operación de secado. La mayoría de las emulsiones del acetato de polivinilo disponibles comercialmente han sido hechas por mecanismos de polimerización en emulsión (11).

1.8.2 Propiedades

Este polímero es atáctico y por tanto amorfo. La temperatura de transición vítrea del acetato de polivinilo es sólo ligeramente superior a la temperatura ambiente (28°C). Como resultado, el polímero, aunque de forma tenaz y estable a la temperatura ambiente, se hace pegajoso y sufre flujo frío importante a temperaturas sólo ligeramente elevadas. Los polímeros de bajo peso molecular son frágiles pero se hacen como gomas cuando se mastican y de hecho se emplean en los chicles de mascar (11). El acetato de polivinilo es sensible al agua en ciertas propie-

dades físicas, tales como la resistencia y adhesión, pero no se hidroliza en sistemas neutros (49).

1.8.3 Aplicaciones

No es un material de envase. Su aplicación más importante en la industria alimentaria es como adhesivo, tanto del tipo emulsión como el de fusión caliente, y en la industria en general, en la producción de alcohol polivinílico y pinturas basadas en emulsiones acuosas, así como en emulsiones de otros tipos al copolimerizarse con dibutil fumarato, vinil estearato y etil acrilato.

En consideración a lo anterior, no se detallan procesos de obtención de películas y de otros tipos de envases. Sin embargo consideramos importante mencionarlo como un plástico más, que puede entrar en contacto con los alimentos.

1.9 Poliestireno

El poliestireno que es utilizado en la manufactura de artículos tales como cajas de joyería y para exhibición de productos, envases para productos lácteos, charolas para carne, dulces y pastelillos, bolsas de protección (ampollas de aire), etc., fue comercializado en la década de los años treintas.

(10)

El poliestireno es transparente y de bajo costo, pero es muy frágil. Al copolimerizarlo con pequeñas cantidades de acrilonitrilo o butadieno, se mejoran las propiedades de resistencia al impacto. Los polímeros de adición del estireno son de uso muy común en la actualidad.

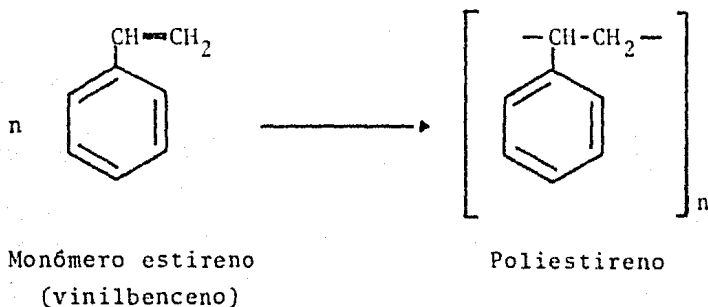
El poliestireno es un material consistente, algo quebradizo, que tiene un sonido metálico característico. Los copolímeros del poliestireno "General Purpose" (GP) o cristal y el de Impacto (IPS), son comercialmente disponibles en forma granular con un amplio intervalo de propiedades físicas y pesos moleculares que van desde 100 000 hasta 400 000. Los poliestirenos GP son transparentes, duros, rígidos y resistentes a una gran variedad de productos alimenticios, ácidos débiles y soluciones alcalinas. Los poliestirenos IPS son algo translúcidos u opacos, rígidos, resistentes al impacto y flexibles.

1.9.1 Estructura

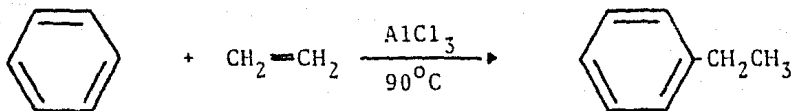
El poliestireno es un polímero lineal; en forma comercial

es atáctico y por lo tanto amorfo. El poliestireno isotáctico puede producirse, pero ofrece pequeñas desventajas en las propiedades, por lo que no se encuentra disponible comercialmente.

La estructura atáctica del poliestireno es la siguiente:



El monómero estireno (vinilbenceno), se obtiene a partir de benceno y etileno. Un proceso común de obtención es el de pasar etileno a benceno líquido bajo presión y en presencia del catalizador cloruro de aluminio:



El etilbenceno resultante es deshidrogenado hasta estireno haciéndolo pasar por catalizadores de óxido de magnesio u óxido de hierro a una temperatura de 600°C. El estireno obtenido es refinado después por destilación.

Aunque las polimerizaciones en solución o emulsión pueden ser ocasionalmente utilizadas, la mayor parte del poliestireno

se obtiene vía polimerización en suspensión o por la polimerización en masa o directa.

La polimerización directa del estireno se inicia con una "prepolimerización" en un recipiente con agitación, en el cual el estireno libre es polimerizado (generalmente con un iniciador peróxido), hasta que la mezcla reaccionante contenga aproximadamente 30% de polímero con una viscosidad manejable.

El producto resultante de la prepolimerización se introduce a una torre cilíndrica (de aproximadamente 40 pies de largo por 15 pies de diámetro) y se mantiene llena de fluido, la polimerización es controlada para prevenir fugas, enfriando la parte superior de la torre y calentando la parte inferior; el proceso se efectúa esencialmente con el polímero fundido en la parte inferior. La sustancia fundida se descarga a través de hiladoras o se conduce a extrusores que producen varillas de diámetros pequeños, que se enfrían y luego se cortan hasta longitudes pequeñas para proporcionar después un fino polvo. (43)

1.9.2 Propiedades

Al igual que la mayoría de los polímeros, el poliestireno es en cierta forma inerte desde el punto de vista químico. Es resistente a los álcalis, a los ácidos débiles y a los agentes reductores y oxidantes. Puede ser nitrado por el ácido nítrico fumante, y sulfonado por ácido sulfúrico concentrado a 100°C. El cloro y el bromo pueden entrar a la cadena y al anillo a elevadas temperaturas. El poliestireno se degrada a elevadas --

temperaturas hasta una mezcla de compuestos de bajo peso molecular de los cuales el 50% es estireno aproximadamente. El olor característico del monómero sirve como un identificador del polímero.

Su estabilidad y flujo bajo condiciones del moldeo por inyección, lo hacen un polímero ideal para esta técnica. Sus propiedades ópticas -color y claridad- son excelentes y su alto índice de refracción (1.60) lo hacen útil para componentes ópticos plásticos. El poliestireno es un aislante eléctrico; alcanza fuerzas de tensión de hasta 8 000 psi.

Por otro lado, el poliestireno es rápidamente atacado por una gran variedad de solventes, incluyendo agentes limpiadores. Dos de sus mayores defectos en sus propiedades mecánicas son su fragilidad y su baja temperatura de deflexión al calor que es de 82-88°C, lo cual significa que los artículos de poliestireno no pueden ser esterilizados.

Muchos de estos defectos pueden ser superados por la propia formulación o por la copolimerización. Por ejemplo, la adición de absorbentes de luz ultravioleta mejora la estabilidad a la luz del poliestireno lo suficiente como para hacerlo útil en accesorios fijos de alumbrado.

- a. Copolímeros GP. Los más importantes de todos los copolímeros del estireno en términos de volumen son las gomas sintéticas estireno-butadieno. Otro grupo de copolímeros estireno-butadieno que es ampliamente utiliza-

do en pinturas, es aquel que tiene una composición de aproximadamente 60% de estireno y 40% de butadieno en peso.

Un número de copolímeros del estireno con una menor cantidad de comonómero han mejorado la resistencia al impacto y al calor sin la pérdida de otras propiedades deseables del poliestireno. Los comonómeros comunes, son aquellos que incrementan las fuerzas intermoleculares de atracción mediante la introducción de grupos polares, o aquellos que endurecen la cadena reduciendo el movimiento rotacional a través de impedimentos estéricos de grupos laterales. En la primera clase se encuentran el acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$), fumaronitrilo (*trans*- $\text{NCCH}=\text{CHCN}$) y el 2-5-dicloroestireno. Los comonómeros con grupos laterales que causan efecto estérico son el N-vinilcarbazol y N,N-difenilacrilamina.

Los productos de mayor interés comercial en este grupo, contienen generalmente 76% de estireno y 24% de acrilonitrilo. Tales copolímeros tienen altas temperaturas de deflexión ($90-92^\circ\text{C}$) y más resistencia al impacto y flexibilidad que el poliestireno. Su color es ligeramente amarillo.

- b. Copolímeros IPS. El caucho es también incorporado dentro del poliestireno principalmente para impartir flexibilidad, Los materiales resultantes están formados -

de una matriz de poliestireno con pequeñas inclusiones de caucho. Estos materiales se conocen como poliestireno al impacto (IPS); la inserción del caucho al poliestireno se efectúa durante la polimerización del estireno. Estos materiales son más resistentes al impacto, especialmente si el caucho se encuentra entrecruzado al azar. (1)

Al igual que los poliestirenos modificados con caucho, las resinas ABS son sistemas de dos fases consistentes de inclusiones de caucho en una matriz cristalina continua. En este caso la matriz es un copolímero estireno-acrilonitrilo y el caucho un copolímero de estireno-butadieno, el nombre ABS se deriva de las iniciales de los tres monómeros. Para el desarrollo de mejores propiedades es importante la inserción de las fases cristalina y gomosa (caucho). Las resinas ABS tienen una resistencia a la temperatura más elevada y mejor resistencia a los solventes que los poliestirenos de alto impacto y son verdaderos plásticos diseñados, particularmente adecuados para aplicaciones donde sufren maltrato. Estos plásticos pueden ser decorados por impresión, metalización al vacío y galvanizado.

1.9.3 Procesos de obtención de películas

Los polímeros no cristalinos como el poliestireno cuando se calientan cambian de su forma de sólidos rígidos y duros a -

líquidos viscosos. El poliestireno puede ser procesado mediante la mayoría de las técnicas de procesamiento de termoplásticos conocidas, que incluyen la inyección, inyección-soplado, moldeado por soplado y extrusión. La película de poliestireno puede ser formada al vacío o termoformada.

En el procesamiento del poliestireno las moléculas se alinean en la dirección del flujo y por tanto, el comportamiento mecánico puede ser alterado dependiendo del grado de orientación. Por ejemplo, la película de poliestireno lineal, puede fracturarse cuando se dobla, pero si el alineamiento molecular se altera por estiramiento en la dirección transversal, la película se vuelve más flexible y retiene sus ventajas funcionales.

Las películas de poliestireno orientadas biaxialmente fueron un gran logro de la industria y han contribuido al crecimiento del poliestireno dentro del campo del envase. Estas películas orientadas biaxialmente, se forman rápidamente en un equipo termoformador estándar; poseen las ventajas de tener una gravedad específica baja, ser fáciles para sellar al calor y por otra parte, sus formas rígidas-flexibles dependen del espesor de la película.

Otros nuevos procesos han sido desarrollados y patentados para la formación de película termoplástica. Los procesos de fase sólida y fragmentación utilizan técnicas de estampado y equipo similar. Las películas al vacío o preformadas, se forman

a temperaturas por debajo del punto de fusión. Esta técnica imparte un alto grado de orientación a la película mejorando así su flexibilidad. Pueden utilizarse capas simples o múltiples, - que incluyen coextrusiones con resinas barrera para producir - varios tipos de envases para alimentos.

El moldeo por inyección-soplado se utiliza para producir botellas. Una preforma es moldeada por inyección, calentada y después soplada dentro de un molde para producir la forma de-- seada. Este es un proceso continuo que produce envases que exhiben un grado de orientación, mejorando sus propiedades de resistencia (ver FIGURA 1.11). Una estructura de poliestireno y un recubrimiento de resina puede ser también preformada y después soplada; esto último, es un ejemplo de envase que combina la rigidez del poliestireno con propiedades de otros termoplásticos.

La sustitución del papel y el cartón se ha favorecido con mejoras en las características de rendimiento y económicas, -- combinadas con operaciones de alta velocidad. La rigidez, la -- estabilidad dimensional, la inercia, la resistencia a la per-- meabilidad y apariencia son atributos responsables del creci-- miento del poliestireno-como resina de envases.

La mayoría de los termoplásticos pueden espumarse; sin embargo, los productos de mayor consumo en la actualidad son el poliestireno y el PVC. Las espumas de termoplásticos formula-- dos constituyen un mercado de expansión rápida.

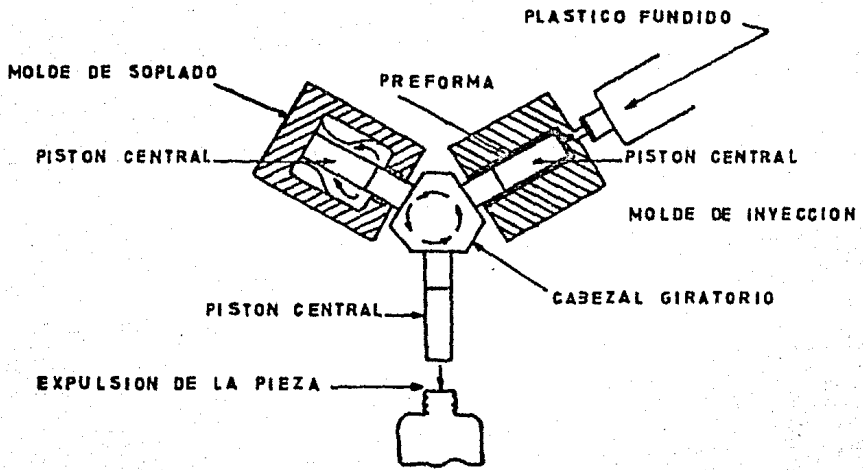


FIGURA 1.11 SISTEMA DE MOLDEO POR INYECCION Y SOPLADO

Para el procesamiento de espumas de poliestireno se usan dos técnicas:

(1) Gránulos expandibles

(2) Extrusión

(1) Gránulos expandibles. Los gránulos expandibles se usan para el moldeo de vasos, cajas para hielo, láminas, bloques, etc. El moldeo se lleva a cabo en dos etapas. Los gránulos se expanden parcialmente calentándolos en un dispositivo de pre-expansión y, después de un tiempo se cargan en un molde, se expanden más y se funden entre sí. La fusión se suele efectuar inyectando vapor directamente a los gránulos dentro del molde. Los vasos para bebidas calientes y las hieleras, son las piezas más comunes fabricadas con este proceso.

(2) Extrusión. La espuma de poliestireno extruído se procesa expandiendo una mezcla caliente de poliestireno y un agente espumante a través de un dado. El polímero se expande unas 40 veces con respecto a su volumen original. Hay varios agentes espumantes gaseosos y volátiles muy efectivos, aunque los fluorocarbonos son los que producen la conductividad térmica más baja.

El espumado por extrusión se usa principalmente en la reproducción de tableros y laminados para la construcción. El mayor volumen de utilización de lámina ex---

trufada se centra en cartones para huevos y bandejas - para el envasado de carne y otros productos alimenticios. Los recubrimientos se utilizan como envoltentes para botellas de vidrio y constituyen otro mercado de crecimiento rápido.

1.9.4 Aplicaciones

El poliestireno es un material consistente, algo quebradizo. Frente a grasas, aceites, jugos de frutas y bebidas alcohólicas es inerte, pero es atacable por un gran número de esencias vegetales, como por ejemplo, el aceite de la corteza de naranja.

La fragilidad del poliestireno puede superarse mediante la incorporación de caucho sintético, como lo es el polibutadieno o estireno-butadieno en cantidades superiores al 10%. El incremento en la resistencia al impacto y la flexibilidad trae consigo pérdida de la claridad, por lo que el poliestireno disponible es opaco o translúcido. Esto no limita su uso en el envase de alimentos.

El poliestireno también se encuentra disponible en forma expandida (celular) y como tal encuentra amplia aplicación en la fabricación de envases de máquinas expendedoras de bebidas.

El poliestireno es usado extensamente en el envase de alimentos y en el hogar. El polímero rígido es moldeado por inyección en tubos y envases para yogurt, productos lácteos, he-

lados, queso cottage, miel y jarabes. El poliestireno transparente no rígido es utilizado para la fabricación de envases para jaleas y mermeladas. El poliestireno rígido termoformado, es utilizado en la fabricación de vasos desechables y piezas de mayor tamaño que se utilizan en la manufactura de vitrinas para refrigerador, donde el contacto con los alimentos es probable. La película de poliestireno no rígido y orientado biaxialmente es muy poco utilizada en la manufactura de envases transparentes para alimentos. Las cajas de poliestireno expandido son utilizadas ampliamente en el transporte de frutas, vegetales y pescado, mientras que la película expandida termoformada se utiliza para producir charolas para carnes, frutas y vegetales de supermercados. (13)

Como se mencionó anteriormente, las propiedades físicas del poliestireno son mejoradas por la copolimerización con acrilonitrilo y butadieno. El estireno-acrilonitrilo (SAN) es duro y transparente, encontrando aplicación en la manufactura de exprimidores de naranja y limón y de homogenizadores para alimentos.

El copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) puede ser fabricado con diversas propiedades, dependiendo de la relación de los monómeros presentes y del orden en el cual éstos son polimerizados. El ABS tiene una resistencia al impacto, resistencia química y flexibilidad superiores a las del poliestireno. Las aplicaciones en el envase de alimentos incluyen

charolas para pasteles, pan y tubos de margarina.

El poliestireno existe también en la variante de película orientada y puede formarse a vacío o utilizarse como envoltura encogible. Es muy permeable al vapor de agua y bastante a los gases. Por lo tanto, resulta útil para el envasado de productos frescos que requieren una película transpirable. Una de sus principales ventajas es su transparencia.

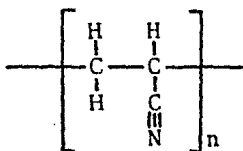
1.10 Acrilonitrilo

Los polímeros del nitrilo son resinas termoplásticas que se producen por medio de reacción controlada del monómero acrilonitrilo, ya sea consigo mismo para formar el homopolímero poli-acrilonitrilo, o con otros monómeros tales como el metil-acrilato-estireno, para formar copolímeros en los cuales las unidades del monómero acrilonitrilo representan aproximadamente el 50% en peso. Los copolímeros pueden ser modificados, reaccionando o combinándose con caucho para mejorar la resistencia al impacto.

Los polímeros del nitrilo son vendidos por los fabricantes del polímero a la industria de la transformación, para convertir las esferas del polímero a productos con forma, por medio de procesos que emplean calor y presión en la transformación. Los polímeros del nitrilo, debido a sus propiedades son utilizados principalmente en el envasado.

1.10.1 Estructura

La estructura química del homopolímero del acrilonitrilo es la siguiente:



El monómero acrilonitrilo puede obtenerse ya sea, por la adición catalítica directa del HCN al acetileno, o por la adi-

ción del HCN al óxido de etileno para dar la cianohidrina de etileno, seguida de una deshidratación. El monómero es soluble en agua hasta un 7.5% a temperatura ambiente y la polimerización se efectúa en solución acuosa por medio de iniciación redox. El polímero precipita del sistema como un polvo fino.

Durante la época en que otros polímeros de vinilo estaban desarrollándose comercialmente como plásticos, así como fibras, el poliacrilonitrilo fue considerado un material inútil debido a que no podía disolverse o plastificarse. Se reblandece sólo ligeramente bajo su temperatura de descomposición, debido a -- que el polímero es insoluble en el monómero, no podía ser polimerizado en formas útiles para el moldeo. Esta intratabilidad fue por un tiempo atribuida al entrecruzamiento, pero un mejor conocimiento de los requerimientos para la solubilidad de los polímeros, permitió una extensa investigación de moléculas que podían interactuar con los grupos $-C=N$ altamente polares y originar la solución del polímero. Algunos solventes fueron descubiertos y entre ellos está la dimetil-formamida y el tetrametilén-sulfonado. Algunas soluciones concentradas de sales, tales como el tiocianato de calcio, también disuelven al poliacrilonitrilo. Con estos solventes disponibles las técnicas de devanado de filamentos han sido utilizadas para este polímero. (49)

1.10.2 Propiedades

La facilidad de procesamiento, sus propiedades mecánicas, resistencia al paso de gases y al ataque químico y sus propie-

dades ópticas, son las principales características del polímero del nitrilo.

Aunque los polímeros del nitrilo tienen muchas ventajas, también tienen sus limitaciones que se refieren principalmente a factores físicos y económicos. Por ejemplo, el costo de los polímeros de nitrilo es más elevado que el de materiales comerciales y más bajo que el de materiales especiales. Por lo tanto, el costo puede ser un factor limitante cuando los nitrilos se consideran como un sustituto directo para el papel, poliolefinas y poliestireno de costo más bajo. Sin embargo, el costo no puede ser una limitación cuando los nitrilos se consideran como sustitutos del metal, vidrio, recubrimientos de PVdC y celulosas de costo más elevado. Las propiedades físicas de los polímeros del nitrilo no son lo suficientemente adecuadas como para considerar este material un sustituto de los envases de metal y vidrio para alimentos esterilizados tales como los vegetales enlatados y otros alimentos de baja acidez y bajo contenido en azúcar.

1.10.3 Procesos de obtención de películas

En la actualidad existen dos familias de polímeros del nitrilo de uso comercial en la industria del envase: las resinas "Soltan", las cuales son producidas y vendidas en Europa por Solvay et Cie, Bélgica; y las resinas "Barex" las cuales son manufacturadas y vendidas en Europa por Lonza Ltd., Suiza y por Vistron Corp., en los Estados Unidos y el resto del mundo.

Los polímeros de nitrilo discutidos aquí, son aquellos -- que contienen alrededor del 50% del monómero de acrilonitrilo, lo cual los hace barrera a los gases y les suministra mayor re sistencia química.

Las resinas de nitrilo "Soltan" contienen los comonómeros metil-acrilato y estireno en dos grados de distintas propiedades térmicas y no son modificados por caucho. Las resinas de nitrilo "Barex" contienen los comonómeros metil-acrilato, son modificadas por caucho y se ofrecen en dos índices de fluidez. La resina "Soltan" es vendida principalmente a transformadoras de plástico, que fabrican principalmente envases moldeados por soplado (ver FIGURAS 1.11 y 1.12). Las resinas "Barex" son ven didas a los transformadores de termoplásticos para fabricar en vases moldeados por soplado, lámina para envases termoformados y películas para envases flexibles.

Muchas limitaciones de los polímeros del nitrilo pueden ser superadas por medio de la combinación de materiales. Un ejemplo, es el uso de la película de nitrilo en laminaciones ad hesivas con otros materiales, la combinación supera las limita ciones de cada material de envase flexible. Otro ejemplo, es la coextrusión de materiales poliméricos para envases moldeados por soplado, para láminas de envases termoformados y para película utilizada en el envase flexible.

Los procesos por medio de los cuales los polímeros del ni trilo están siendo convertidos en envases, incluyen los méto--

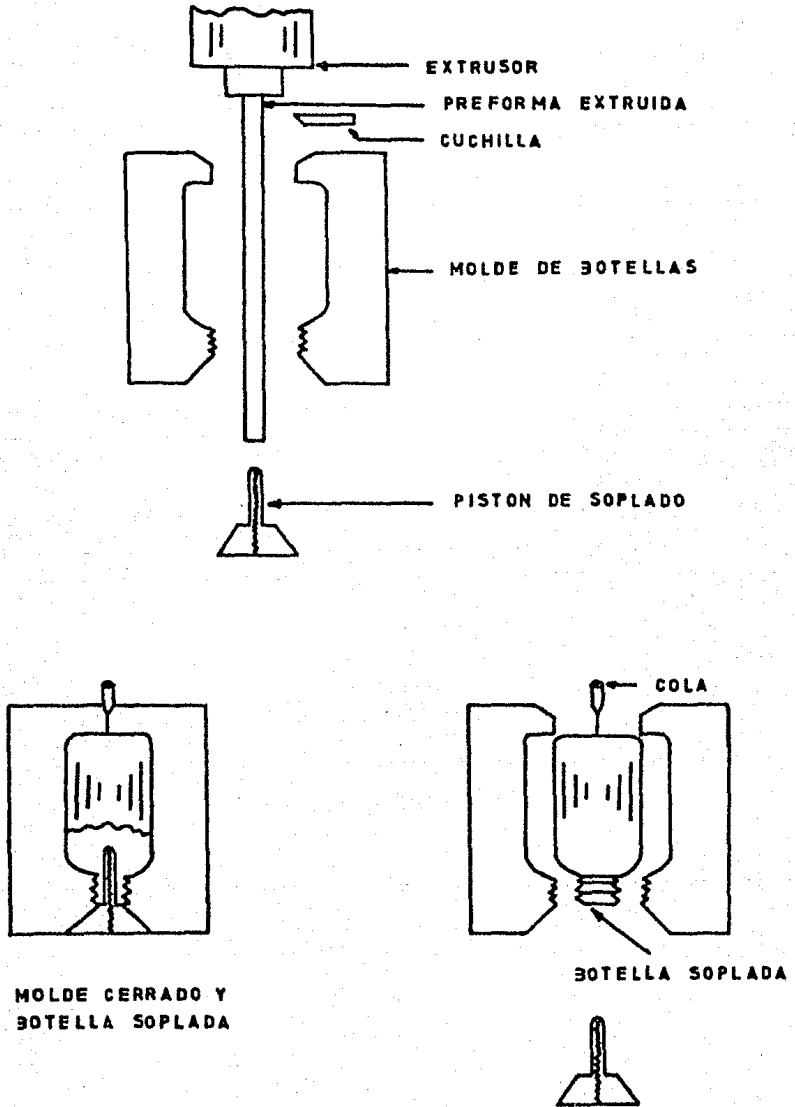


FIGURA 1-12 PROCESO DE MOLDEO POR EXTRUSION Y SOPLADO

dos de inyección y extrusión (ver FIGURAS 1.11 y 1.12). En el proceso de extrusión, se consideran las categorías de moldeo por soplado y envases de moldeo por soplado-estirado, formación en frío de láminas para envases termoformados y el formado y soplado de películas (tanto orientadas como no orientadas) para laminaciones utilizadas en bolsas. Las subcategorías del proceso de inyección incluyen el moldeo, el moldeo por soplado y el moldeo por soplado por soplado-estirado de envases, charolas y tazas. El moldeo por soplado-estirado y la orientación son sinónimos con el alineamiento molecular del polímero a la temperatura adecuada para efectuar un incremento en las propiedades de resistencia y para reducir el espesor del material. Además, un estiramiento u orientación para los procesos de extrusión e inyección da como resultado un costo neto más bajo.

Los procesos de coextrusión y de inyección consecutiva de dos o más materiales ofrecen la oportunidad de combinar las ventajas y superar las limitaciones de cada material. Por ejemplo, el proceso de coextrusión de lámina involucra la extrusión simultánea de dos o más materiales a través de un mecanismo de combinación. Los polímeros de nitrilo están siendo utilizados comercialmente en lámina coextruída incluyendo un adhesivo extruíble y poliolefinas para combinar la barrera de oxígeno o la resistencia química del polímero nitrilo con la barrera a la humedad y costo más bajo de la poliolefina para alcanzar un mejor balance de las propiedades de barrera a los gases

a un costo más bajo que si el polímero nitrilo únicamente fuera utilizado para el espesor total.

El moldeo por soplado-coextrusión y el moldeo por soplado-estirado-coextrusión de envases en los cuales, los polímeros de nitrilo están siendo utilizados como barrera a los gases y por su resistencia química están en desarrollo. El proceso de inyección consecutiva de dos o más materiales involucra la inyección de un material sobre una preforma de otro material, el cual pudo haber sido laminado-preformado o inyectado-preformado, está siendo practicado comercialmente en los Estados Unidos por la National Can Corp. con su envase "Co-pack", en el cual el polímero nitrilo es la principal barrera al oxígeno y el componente que presenta resistencia química (2).

El recubrimiento por extrusión del nitrilo sobre papel y otros sustratos ha mostrado ser técnicamente factible, mejorando el extrusor, el dado y la instrumentación que han sido diseñados para polímeros de nitrilo o compuestos de PVC rígido. La técnica aún no ha sido orientada a la práctica comercial. (3)

1.10.4 Aplicaciones

La baja permeabilidad a los gases de los polímeros de nitrilo ha permitido que estén siendo utilizados o probados para el envase en el cual los contenidos deben ser protegidos de la entrada del oxígeno, o de la salida del dióxido de carbono, dióxido de sulfuro (preservativo), propelentes a los gases, aromatizantes y aceites esenciales. Entre los ejemplos están --

las carnes procesadas, aceites comestibles, quesos naturales, bebidas carbonatadas, café, especias, extractos y productos refrescantes. (24)

Otras aplicaciones de interés en el envase incluyen al papel revestido de nitrilo que se utiliza en los alimentos con alto contenido de grasa, sólidos secos muy reactivos, sólidos secos de aromas concentrados y sólidos con alto contenido de hidrocarburos volátiles. Otras aplicaciones incluyen el envase al vacío tipo piel en productos que requieren alto brillo y transparencia, además de resistencia al perforado y manejo.

Las propiedades de los polímeros de nitrilo tales como tensión, procesabilidad, termoformabilidad, barrera a los gases y resistencia química, sugieren que los ingenieros del envase pueden encontrar formas de envases para reducir los costos, incorporando los polímeros del nitrilo en sus diseños. Un ejemplo es el uso de materiales de menor costo tales como el papel, poliolefinas y poliestirenos en estructuras compuestas con polímeros de nitrilo, utilizando únicamente la cantidad necesaria para una estabilidad funcional en la estructura. Otro ejemplo, es el uso del moldeo por soplado-estirado para incrementar las propiedades de tensión e impacto de los polímeros de nitrilo y para controlar el espesor de tal forma que menos material sea utilizado dando como resultado un costo neto del envase mucho menor.

Las tendencias para los polímeros del nitrilo en el envase , denotan un incremento en el costo proporcional al incremento en costo de las materias primas de hidrocarburos. El desarrollo y comercialización de los polímeros de nitrilo en estructuras en las cuales la cantidad utilizada es sólo aquella que es funcionalmente necesaria, además de otros materiales de bajo costo, mejora el volumen del material necesario para --- otras necesidades funcionales tales como rigidez, resistencia térmica o barrera a la humedad para dar como resultado un volumen menor de nitrilo por envase. Si la relación costo/rendi---miento es mejorada se espera que más envases contengan polímeros de nitrilo. El efecto neto puede ser un incremento en la aplicación de este polímero.

1.11 Politetrafluoroetileno (TEFLON)

El tetrafluoroetileno (PTFE) es un gas no tóxico que ebulle a -76°C . Puede obtenerse mediante la pirólisis del clorodifluorometano, la dechloración del sym-diclorotetrafluoroetano, la descarboxilación del perfluoropropionato de sodio, o la descomposición del tetrafluorometano en un arco eléctrico.

El primer polímero de tetrafluoroetileno fue descubierto por R.J. Plunkett cuando un cilindro aparentemente vacío del gas se abrió para ver por qué el material no lograba salir en su totalidad. El cilindro estaba parcialmente lleno con un polvo blanco ceroso, que en efecto, era un polímero. (36)

1.11.1 Estructura

El PTFE es un polímero orientable, altamente cristalino. - Esto en realidad indica una estructura regular, que implica la ausencia de una cantidad considerable de enlaces entrecruzados. La estructura del PTFE es la siguiente:



Las ramificaciones se consideran nulas, puesto que los mecanismos de ramificación involucrarían el rompimiento de los enlaces C-F, los cuales se consideran demasiado fuertes para ser rotos fácilmente. Las posibilidades son, por lo tanto, que el politetrafluoroetileno consista de cadenas lineales: $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

El grado de cristalinidad del polímero formado a partir del monómero es generalmente alto, 93-98%. El punto de fusión cristalino es 327°C.

La densidad cristalina del PTFE es 2.30 g/cc. Si se funde el polímero y posteriormente se enfría, pueden obtenerse densidades más bajas. Con un tratamiento térmico posterior, generalmente se incrementa la cristalinidad del sólido. (17)

El PTFE no fluye fácilmente por encima de su punto de fusión cristalino. La viscosidad del polímero es muy alta debido a la rotación restringida alrededor de los enlaces de la cadena y al alto peso molecular (del orden de millones).

El PTFE se descompone a temperaturas elevadas. Al vacío el monómero es el producto principal. La presión de vapor del monómero en equilibrio con el polímero a 500°C es de 1 mm Hg. A bajas temperaturas (250-350°C) la degradación se inicia en los extremos de las cadenas; a temperaturas más elevadas la ruptura al azar se vuelve más importante. En la presencia de aire la degradación es más complicada.

El PTFE es generalmente polimerizado con iniciadores de radical libre a presiones elevadas en presencia de agua. La iniciación redox puede ser utilizada; el persulfato y los peróxidos de hidrógeno han sido empleados como iniciadores. (49)

1.11.2 Propiedades

El PTFE es extremadamente resistente al ataque de reacti-

vos corrosivos o solventes. De muchos cientos de reactivos probados arriba de sus puntos de ebullición, sólo los metales alcalinos, ya sea fundidos o disueltos en amonio líquido, atacan al polímero, seguramente por remoción de los átomos de flúor de la cadena. El flúor por sí mismo degrada al polímero en contacto prolongado bajo presión. Para todos los propósitos prácticos el polímero es completamente inalterable por el agua. Su estabilidad térmica es tal, que sus propiedades eléctricas y mecánicas no cambian durante prolongados intervalos de tiempo (meses) a temperaturas tan altas como los 250°C.

Los artículos moldeados de politetrafluoroetileno tienen una alta resistencia al impacto, pero son fácilmente estirados más allá de su punto elástico. El PTFE fluye bajo presión, pero exhibe algún retraso en su recuperación elástica. El polímero no es duro, pero es resbaloso y ceroso al tacto, y tiene un coeficiente muy bajo de fricción sobre la mayoría de las sustancias. Tanto su densidad como su índice de refracción son inusitados, la densidad es alta (2.1-2.3) y el índice de refracción es bajo (1.375) (2).

1.11.3 Procesos de obtención de películas

Los termoplásticos pueden moldearse por compresión con un proceso similar al de los termofijos. En el caso de los termoplásticos polimerizados, suele ser necesario calentar el molde para reblandecer el plástico y enfriarlo para solidificar la pieza. Este proceso es lento en comparación con la inyección.

El moldeo por compresión se usa para algunas resinas especiales y casi siempre se aplica a volúmenes bajos de producción. El PTFE suele moldearse por compresión, pues no fluye fácilmente en condiciones de moldeo por inyección. El PTFE puede prensarse en un molde frío para obtener una preforma que se funde con calor fuera del molde. Esta técnica permite productividades razonablemente altas. (17)

El politetrafluoroetileno está disponible en la forma de dispersiones acuosas de partículas de aproximadamente 0.2 micras de diámetro (11). Estas pueden ser utilizadas para el moldeo de películas o para el revestimiento por inmersión o por impregnación de estructuras porosas.

1.11.4 Aplicaciones

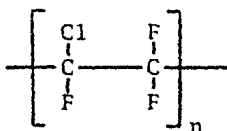
Debido a su inercia química el PTFE es utilizado como aislante en bombas y tuberías y, como tal, puede ser utilizado en aplicaciones que involucren el contacto con alimentos. Además, se utiliza como revestimiento de una amplia variedad de equipo de mezclado para evitar que se peguen los alimentos. Debido a su elevado precio, este material no podrá encontrar aplicación como material de envase para alimentos en un futuro cercano.

1.12 Policlorotrifluoroetileno

El clorotrifluoroetileno se obtiene mediante la deshalogenación del triclorotrifluoroetano. El monómero está menos sujeto a polimerización explosiva espontánea que el tetrafluoroetileno. A diferencia del tetrafluoroetileno, el clorotrifluoroetileno es tóxico por sí mismo. (36)

1.12.1 Estructura

El policlorotrifluoroetileno (PCTFE) es superado sólo por el PTFE y el copolímero tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno en inercia química y resistencia a elevadas temperaturas. La estructura del PCTFE es la siguiente:



Las diferencias en las propiedades de los polímeros son una consecuencia de la menor simetría por el contenido de cloro en el polímero.

Como en el caso del tetrafluoroetileno, la polimerización del clorotrifluoroetileno se lleva mejor a cabo en un sistema acuoso utilizando un iniciador redox. (49)

1.12.2 Propiedades

El punto de fusión cristalino del PCTFE es de 218°C. El polímero puede ser soluble en una gran cantidad de solventes por abajo de los 100°C y es dilatado por varios solventes a --

temperatura ambiente. El polímero es firme a -100°C y retiene sus propiedades útiles hasta 150°C . Aunque su viscosidad sea alta en relación a muchos otros polímeros, es lo suficientemente baja para que las técnicas de fabricación comunes, tales como el moldeo y la extrusión, sean practicables. Las propiedades eléctricas del PCTFE son inferiores a las del PTFE.

Presenta resistencia a la luz del sol, a los agentes químicos y a la intemperie. Es más fácil de moldear que el PTFE.

(34)

1.12.3 Procesos de obtención de películas

Aún cuando su viscosidad sea muy elevada en relación con otros polímeros, es lo suficientemente baja para que técnicas como el moldeo y la extrusión sean aplicables.

1.12.4 Aplicaciones

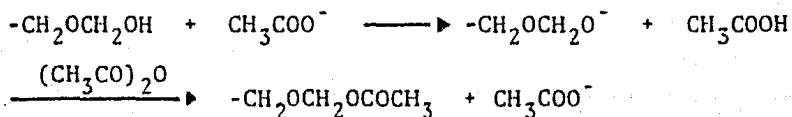
El PCTFE se utiliza como aislamiento eléctrico, juntas, cierres y sellantes. Su uso en el envasado de alimentos está restringido debido a su elevado precio.

1.13 Oxido de polimetileno

El óxido de polimetileno (POM) o polioximetileno, es un polímero del formaldehído o del trioxano. Aunque los productos poliméricos del formaldehído han sido conocidos durante 100 años y fueron estudiados en detalle por Staudininger en 1925, los polímeros térmicamente estables del formaldehído fueron recientemente obtenidos (11). El mejoramiento de la estabilidad de estas resinas les permite ser transformadas en artículos útiles.

1.13.1 Estructura

El formaldehído excepcionalmente puro (99.9% CH₂O) es polimerizado mediante el mecanismo aniónico en la presencia de un solvente inerte (por ejemplo el hexano) a presión atmosférica y a una temperatura preferiblemente entre -50 y 70°C, donde el solvente es líquido. Una amplia variedad de catalizadores aniónicos es adecuada, incluyendo las aminas, compuestos que contienen nitrógeno cíclico y las fosfinas (49). El polímero es insoluble en la mezcla reaccionante y es removido continuamente como una suspensión. La estabilidad térmica es mejorada por la acetilación de los grupos finales hidroxilo del polímero utilizando anhídrido acético:



1.13.2 Propiedades

Las resinas más comunes son en un 75% cristalinas, con un punto de fusión de 180°C. Su resistencia al impacto es elevada, además su rigidez así como su tensión son más elevadas en relación a otros polímeros cristalinos. La absorción de humedad es despreciable y los polímeros son insolubles en todos los solventes comunes a temperatura ambiente.

1.13.3 Procesos de obtención de películas

Pueden ser procesadas estas resinas por técnicas de moldeo y extrusión convencionales.

1.13.4 Aplicaciones

Los mayores usos para las resinas de acetal están en la directa sustitución de los metales. Su rigidez, ligereza, estabilidad dimensional y resistencia a la corrosión, al desgaste y a la abrasión han permitido que sustituya al latón, hierro colado y al zinc en muchas aplicaciones.

1.14 Oxido de polifenileno

Este es un polímero lineal obtenido mediante la unión oxidativa y catalítica del 2, 6 dimetilfenol. El óxido de polifenileno (PPO) tiene un intervalo de temperaturas de uso de -55 hasta 175°C (11). Es transparente pero amarillo en color y es más caro que otros plásticos; se utiliza principalmente en aplicaciones de ingeniería. Su resistencia a esterilizaciones con vapor continuas lo hace un plástico útil en aplicaciones de ingeniería en alimentos. Es también utilizado en la fabricación de mezcladores de alimentos domésticos.

Una forma modificada del PPO está disponible con el nombre comercial de "Noryl" (General Electric Company). Este es más barato que el PPO y tiene excelentes propiedades mecánicas en un intervalo de -40 a 120°C (2). Este polímero es utilizado ampliamente en aplicaciones donde entra en contacto con alimentos y donde una resistencia al impacto inferior a la del PPO es aceptable. Un mercado potencial incluye los envases rígidos moldeados.

1.15 Celulosas

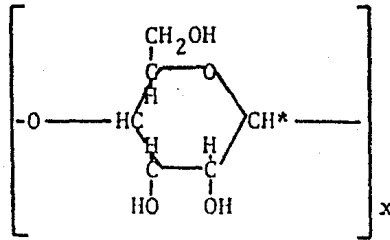
Los polímeros basados en la celulosa incluyen los siguientes:

- celulosa, que involucra al algodón y a la mayor parte del material de las plantas,
- celulosa regenerada, utilizada como fibra (rayón viscoso) y una película (celofán),
- derivados químicos de la celulosa, de los cuales los ésteres orgánicos, particularmente el acetato, son los más importantes,
- polímeros menores, con estructuras similares a las de la celulosa.

La importancia de las fibras celulósicas ha declinado constantemente con respecto a las fibras hechas por el hombre, en los últimos años. En la actualidad, la celulosa regenerada es la que más aplicaciones tiene, ya que a partir de ella se fabrica un elevado número de películas con distintos recubrimientos, que encuentran gran aplicación para el envasado de alimentos, particularmente de productos cárnicos y de pastelería. (15)

1.15.1 Estructura

Celulosa. La celulosa es un polímero natural cuyas fuentes más comunes son el algodón y la pulpa de madera. La celulosa es un polisacárido hecho de beta-D(+)-glucosa, que forma cadenas lineales (11). Su estructura es:



El almidón está formado por cadenas de alfa-D(+)-glucosa, pero tiene una conformación de cadena totalmente distinta, debido a su configuración estérica distinta en el átomo de carbono marcado con asterisco en la estructura.

Con sus tres grupos hidroxilo, la celulosa tiene la posibilidad de formar muchos enlaces hidrógeno. Las fuerzas intermoleculares elevadas más la estructura regular del polímero -- dan como resultado un alto grado de cristalinidad poco común. El punto de fusión cristalino de la celulosa se encuentra por encima de su temperatura de descomposición. La solubilidad del polímero es muy baja; la celulosa puede hincharse, en solventes con enlaces hidrógeno incluyendo el agua. El hinchamiento por su parte está restringido a las regiones amorfas de la estructura. Cuando la celulosa natural se disuelve vía reacción química y después precipitada como celulosa pura, el producto se conoce como celulosa regenerada.

Las celulosas de peso molecular elevado se encuentran en el algodón que es la principal fuente de celulosa pura. (25)

Celulosa regenerada. El término celulosa regenerada describe a aquella celulosa que ha sido disuelta para la produc--

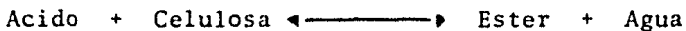
ción de un derivado químico soluble, xantato de celulosa y subsecüentemente precipitada. Cuando se obtiene en forma de fi---bras, la celulosa regenerada se conoce como viscosa o rayón. Tradicionalmente, tanto la viscosa como el acetato de celulosa habían sido conocidos como rayones, pero el término se restringe ahora sólo a la viscosa para evitar confusiones. En forma de película, la celulosa regenerada se conoce como "celofán".

El celofán procede particularmente de la pulpa de madera. La pulpa de la madera se mezcla con sosa caústica para preparar la celulosa para el cambio molecular. Después se adiciona una carga de disulfuro de carbono para crear el xantato. El xantato se "añeja" antes de continuar el proceso; en esta parte del proceso químico se produce un cambio molecular, después se adiciona solución caústica diluida para transformar el xantato en viscosa, que es muy similar a un jarabe de azúcar espeso. La viscosa después se desgasifica antes de ser bombeada a través de un dado extrusor horizontal que se encuentra parcialmente sumergido en ácido sulfúrico. Inmediatamente después de la inmersión en el ácido, la viscosa se regenera a gel de celulosa.

El gel translúcido se conduce a una serie de baños donde se lava y se blanquea para liberar las impurezas, convirtiéndose en un gel altamente transparente. En baños subsecuentes, se adicionan agentes fijadores y ablandadores. Una vez completados todos los pasos, el celofán se seca hasta el nivel de hume

dad apropiado mediante una serie de rodillos calentados por vapor.

Acetato de celulosa. La celulosa puede tener reacciones de esterificación, en la presencia de ácidos orgánicos fuertes tales como el ácido fórmico, puede establecerse la siguiente reacción:



La reacción tiende particularmente hacia la derecha, y se forman algunos ésteres. Con otros ácidos orgánicos, incluyendo el ácido acético, el equilibrio se desplaza a la izquierda y la formación del éster no tiene lugar bajo circunstancias normales. El camino más fácil para cambiar el equilibrio hacia la derecha es mediante la remoción del agua conforme ésta se obtiene en la reacción. Para efectuar esto, parte del ácido se sustituye por ácido clorhídrico o un anhídrido. También el ácido sulfúrico se utiliza en la mezcla reaccionante, actuando como catalizador y ayudando también a la remoción del agua. (11)

La materia prima para la obtención de acetato de celulosa es también el algodón purificado o la pulpa de madera. Esta celulosa se seca parcialmente desde su contenido natural de humedad hasta 5-10% para reducir el contenido de agua en la mezcla reaccionante (un secado completo puede conducir a una baja reactividad química). La mezcla acetilante de ácido acético, anhídrido acético y ácido sulfúrico se adiciona en partes, manteniéndose la mezcla reaccionante a temperaturas por debajo de

los 50°C; dado que la reacción es exotérmica, se requiere de un enfriamiento constante. Las temperaturas elevadas se evitan para prevenir la degradación excesiva en el peso molecular.

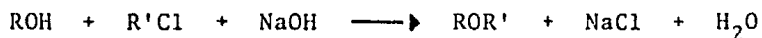
El final de la acetilación está indicado por la completa solubilidad de la celulosa; en este punto se ha producido la acetilación completa hasta el triacetato. La mezcla se mantiene ahora a 50°C hasta que se alcanza la degradación deseada de la cadena, indicándose por la viscosidad de la mezcla. (36)

Nitrato de celulosa. Esta celulosa se obtiene a partir de la esterificación del grupo hidroxilo con ácido nítrico:



La reacción puede desviarse hacia la formación de éster mediante la eliminación de agua. El reactivo común para este propósito es el ácido sulfúrico; la mezcla de nitración generalmente utilizada consiste de ácido sulfúrico y ácido nítrico, además de una cantidad limitada de agua.

Etil-celulosa. Los éteres de celulosa son productos de la reacción de un haluro orgánico con celulosa dilatada mediante el contacto con una base acuosa:



Donde ROH representa un residuo de celulosa y uno de sus grupos hidroxilo y R'Cl es el haluro orgánico. Los cloruros son preferidos sobre los bromuros o yoduros, a pesar de su ba-

ja reactividad, debido a su elevada velocidad de difusión en el sistema de reacción heterogéneo utilizado. La reacción de sustitución que se efectúa, es un proceso al azar. (17)

Los éteres de celulosa se obtienen por la reacción de celulosa, álcali y cloruro orgánico a 100°C aproximadamente. El contenido de éter y la viscosidad del producto son controlados por la temperatura, presión, tiempo de reacción y composición de la mezcla reaccionante.

El más importante de los éteres de celulosa es la etilcelulosa. El material comercial tiene de 2.4-2.5 grupos etoxi -- por residuo de glucosa. (15)

1.15.2 Propiedades

Celofán. Es una película delgada (0.001-0.002 pulgadas) de propiedades físicas excelentes. Su resistencia a la tensión es adecuada, pero su resistencia al rasgado, al impacto y a la flexión son pobres comparadas con aquellas de las películas de materiales plásticos. La permeabilidad de la película no recubierta al vapor de agua y a los gases solubles en agua es extremadamente elevada. Por el material recubierto pasan aproximadamente 0.3 g de vapor de agua/pulg.²/hr a 40°C (1). El celofán es ampliamente utilizado como envoltura y material de empaque.

El celofán ofrece una excelente estabilidad al contacto con el calor, no se distorsiona al contacto con mecanismos de

sellado a altas temperaturas. Su conductividad del calor es elevada; la energía del mecanismo de sellado pasa rápidamente hasta las superficies que deben ser selladas. Estas dos características, más la eficiencia de la formulación del revestimiento, dan a la película un amplio intervalo de sellado al calor.

El celofán presenta un nivel electrostático excepcionalmente bajo debido a su contenido de humedad, previniendo suspensiones en las partes metálicas de la máquina. Su inherente rigidez le permite moverse rápidamente sobre las áreas de las máquinas de envasado sin apoyo de una columna elevadora. Todas estas características hacen del celofán una de las películas más eficientes para el envase . (36)

En cuanto a la protección del producto, el celofán ofrece un costo razonable, además de ser barrera del oxígeno y aromas. La barrera a la humedad es una función del revestimiento. El hecho de que el revestimiento sea a prueba de agua, evita que la hoja base de la estructura se moje y pierda su barrera a los gases. Otras funciones de los recubrimientos es el de barrera a la humedad para proteger al producto y permitir el sellado al calor.

Los recubrimientos del celofán aceptan una amplia variedad de tintas diseñadas para las necesidades específicas del empaque. La uniformidad del espesor en la película, ha sido uno de los puntos fuertes del celofán, además de retener sus

propiedades excepcionalmente cuando es estirado durante los procesos de transformación permitiendo un control adecuado de la impresión. Su grado de encogimiento predecible en las prensas de impresión y en los secadores, minimiza el desgaste en las operaciones.

Acetato de celulosa. Tiene una resistencia al impacto y propiedades eléctricas adecuadas, además de una baja flamabilidad que no posee el nitrato de celulosa. Tiene sin embargo, un bajo punto de reblandecimiento y una elevada absorción de agua.

De todos los ésteres de celulosa, el acetato es el que tiene la densidad específica más elevada y la más baja velocidad de procesamiento. El acetato es menos resistente al agua que el propionato y el butirato, pero es ligeramente más resistente a los compuestos orgánicos. (11)

La película tiene una excelente uniformidad en el espesor, es menos fibrosa y tiene claridad óptica. Es dimensionalmente estable, resistente a las grasas, aceites y a solventes como la acetona. Su resistencia al calor es adecuada; su constante dieléctrica es elevada.

Nitrato de celulosa. Al igual que un plástico, tiene una excelente estabilidad dimensional, baja absorción de agua y firmeza. Sus principales desventajas son su flamabilidad e inestabilidad al calor y a la luz del sol. A pesar de sus desventajas, es una de las películas más baratas y altamente resistentes al impacto.

Etil-celulosa. No es tan resistente a los ácidos como los ésteres de celulosa, pero es mucho más resistente a las bases. Se disuelve en todos los solventes comunes para los ésteres de celulosa, así como en materiales como hidrocarburos y éteres. La etil-celulosa tiene la densidad más baja de todas las celulosas, es ligeramente ámbar y no puede obtenerse en forma de cristales claros, pero se encuentra disponible en muchos colores transparentes, translúcidos y opacos.

La etil-celulosa es firme y moderadamente flexible aún a temperaturas tan bajas como los -40°C . Es un material de molde estable al calor y tiene baja flamabilidad, además de una alta resistencia al impacto. Sus propiedades eléctricas, mecánicas y al ambiente son adecuadas en relación con las otras celulosas, pero generalmente no sobresalientes, su punto de reblandecimiento es bajo y su absorción de agua es elevada, pero no tanto como la del acetato de celulosa. Tiene tendencia a fluir en frío. (15)

1.15.3 Procesos de obtención de películas

Celofán. Como se mencionó anteriormente, el celofán se obtiene a partir de tres compuestos químicos básicos: sosa cáustica, disulfuro de carbono y ácido sulfúrico, hasta llegar a la formación de un gel altamente transparente al que se le añaden agentes ablandadores y fijadores, para posteriormente secar el gel y obtener el celofán. Una vez seca la película se enrolla y se reviste, o en el caso de un celofán no revestido,

a corte.

Para que la película de celofán sea a prueba de humedad y sellable al calor, se aplica un recubrimiento de nitrocelulosa. Para obtener una barrera a la humedad superior se aplica una capa de sarán. Una amplia variedad de grados de tales películas pueden fabricarse. Existen muchas posibles variaciones con las películas de celofán, éstas incluyen varios grados de resistencia a la humedad y revestimientos simples laterales. Las variaciones pueden ser:

- revestimiento de nitrocelulosa en ambos lados (a prueba de agua) y sellable al calor,
- revestimiento de nitrocelulosa en un solo lado, y
- revestimiento de copolímero en ambos lados.

Los revestimientos de nitrocelulosa son una mezcla de nitrato de celulosa y varias ceras; sin embargo, los revestimientos de cera son vulnerables al ataque de aceites y solventes de las tintas para impresión. Cuando se presenta el ataque, la película pierde resistencia a la humedad y estabilidad dimensional, dependiendo de la severidad de las condiciones. A pesar de esta relativa debilidad y debido a sus bajos costos, los celofanes revestidos con nitrocelulosa son aún ampliamente utilizados como envoltura de cajas de cartón y en bolsas para productos alimenticios no aceitosos y relativamente estables.

Los revestimientos de celofán son de igual peso, independientemente del espesor total de la película, se tiene el mis-

mo grado de barrera a la humedad en un celofán de espesor mínimo que en uno de espesor máximo.

El celofán revestido con PVdC (sarán) en ambos lados y -- con una lámina de aluminio al centro es una versión opaca de -- las películas de celofán, cuyo precio es muy elevado, pero cuya durabilidad es excepcional. Los celofanes revestidos con -- PVdC pueden ser utilizados para productos alimenticios aceitosos.

Acetato de celulosa. Los ésteres se funden con plastifi-- cantes bajo calor y presión para producir fluidos homogéneos y que se moldean como varillas para cortarse en trozos cilíndricos o cúbicos de 1/8 de pulgada.(2)

Las láminas delgadas y las fibras se obtienen por moldeo o por extrusión de una solución viscosa y por evaporación del solvente. El moldeo por solventes, se utiliza casi siempre, pudiendo producir espesores de menos de una y más de 20 milésimas de pulgada.

Las láminas y películas son fácilmente dañadas por los -- pliegues, pero son durables, pueden estamparse en relieve, cor tarse y sellarse. Las láminas pueden obtenerse por todos los -- métodos convencionales de termoformado; se encuentran disponibles en colores transparentes, translúcidos y opacos.

Nitrato de celulosa. Su sensibilidad a la temperatura impide que se someta a procesos que involucren el calor, como es

el caso del moldeo y la extrusión. El plástico se somete a métodos conocidos como "block". El nitrato de celulosa, el alcohol y el alcanfor, el plastificante más utilizado, se mezclan hasta formar una sustancia homogénea; hasta aquí, la forma fibrosa de la celulosa original se pierde. El coloide se filtra bajo presión y se lamina en rollos calientes (65-80°C) donde se evapora el alcohol. Una segunda laminación se efectúa dentro de planchas sometidas a presión y calor en un bloque homogéneo de aproximadamente 6 pulgadas x 5 pies x 2 pulgadas de tamaño (2).

Las láminas de cualquier espesor deseado se cortan a partir del bloque. Deben permanecer en almacenamiento aproximadamente a 30°C hasta que las últimas trazas de solvente hayan desaparecido; esto puede tener lugar en dos horas o hasta seis meses, dependiendo del espesor de la película. La última operación consiste en un acabado de la superficie de la lámina mediante el contacto a presión con películas metálicas pulidas o por medio de pulidoras. (43)

Varillas, tubos y otras formas pueden formarse por extrusión con solvente del nitrato de celulosa plastificado, siguiendo después con la remoción del solvente como ya se ha explicado.

Etil-celulosa. El plástico se produce en forma de trozos para la extrusión y el moldeo y para la fabricación de películas. Tiene una excelente capacidad de procesamiento y es utili

zado en formulaciones en las cuales se requiere especial resistencia al calor, alta resistencia al impacto y en formulaciones que se utilizan para entrar en contacto con los alimentos.

1.15.4 Aplicaciones

Celofán. Este material transmite la luz de manera semejante al vidrio. La película seca es prácticamente impermeable a los gases, pero se vuelve permeable cuando se humedece. La permeabilidad al vapor de agua es muy elevada a menos que la película sea revestida.

Tanto las películas a prueba de la humedad y las que no lo son, tienen una amplia variedad de aplicaciones en el campo del envasado de alimentos. Las películas que no son resistentes a la humedad se utilizan cuando se requiere protección contra la grasa y el polvo, pero donde los mohos se desarrollan podría ser un problema si no se utiliza una adecuada barrera a la humedad. Ejemplos de sus aplicaciones son: paps de carne, pasteles, dulces recubiertos de chocolate y embutidos frescos. Las películas resistentes a la humedad se utilizan como envoltura de alimentos higroscópicos, como en el caso de galletas, azúcar, confituras, papas fritas, pan y almendras recubiertas. La película resistente a la humedad también se utiliza para el envasado de dulces higroscópicos y de leche en polvo.

La película revestida por un solo lado se utiliza para el empaque de carne fresca, con el lado no revestido en contacto con la carne. La carne le proporciona humedad a la película,

favoreciendo así su permeabilidad a los gases incluyendo al oxígeno. Proporcionando así la combinación adecuada de condiciones para preservar el color fresco de la carne. Las películas de celofán con revestimiento simple también se utilizan cuando se requiere dar a la película de polietileno un revestimiento. El polietileno se adhiere rápidamente a la película base de celulosa con más seguridad que con un revestimiento de nitrocelulosa. Este tipo de laminado se utiliza para el envasado al vacío de tocino, queso y café. (45)

Como las películas de celofán tienen una estabilidad dimensional limitada no deben ser utilizadas para los escapara-tes en cajas de cartón en las que se hallen ampliamente en contacto con productos que puedan reseca la película. Tampoco es recomendable su utilización con productos que tienen una vida útil indeterminada, en especial cuando las condiciones de almacenamiento no pueden ser controladas. Siempre son bastante resistentes; pero no es recomendable la utilización de bolsas de celofán para contenidos con peso superior a 1.4 kg, ni para envasar sustancias muy higroscópicas, líquidos o para el envasado al vacío. (15)

En la actualidad, los precios del celofán son más elevados que los de las películas de polipropileno orientado y poliéster orientado. Sin embargo, con el control de los precios del gas natural, se espera que la diferencia entre el precio del celofán y el polipropileno orientado se aproximen. Efectos

de este control en los precios del petróleo fueron evidentes - en los precios de ambas películas a finales de 1980 y principios de 1981. (2)

El celofán presenta una característica interesante en relación a los demás materiales de envase, ya que es biodegradable a causa de su estructura molecular de celulosa.

El consumo de celofán en el mundo ha venido declinando en los últimos 20 años, ya que está siendo sustituido por las películas termoplásticas. Hasta 1960, los celofanes habían tenido el virtual monopolio del envase transparente, debido a que eran las únicas películas disponibles con una relación costo/beneficio que hacía adecuada su comercialización. Durante la década de los sesentas, la película de polietileno de baja densidad sustituyó al celofán en aplicaciones tales como envoltura de pan blanco, en productos textiles y papel, y la película de cloruro de polivinilo lo sustituyó en el envasado de carne fresca y otros productos. En la década de los setentas, la película de polipropileno orientado se utilizó como envoltura de cigarrillos. Estas sustituciones hechas por las películas termoplásticas estuvieron sustentadas por varias razones de calidad. Los precios más bajos fueron una consideración secundaria.

A mediados de la década de los ochentas, se espera la más profunda declinación del celofán. Sin embargo, el uso del celofán podría de nuevo incrementarse considerando la calidad de sus películas en el envase. (2)

Acetato de celulosa. Tanto las películas de triacetato y diacetato de celulosa tienen una claridad semejante a la del cristal con elevadas permeabilidades a los gases y al vapor de agua.

El triacetato de celulosa tiene un uso limitado en aquellas aplicaciones en las que entra en contacto con alimentos. Las películas de diacetato son ampliamente utilizadas en el envase, principalmente como parte de laminados. No es fácilmente sellable al calor. Sin embargo, acepta rápidamente las tintas para impresión. La película de diacetato, generalmente es utilizada como capa externa en los laminados con un recubrimiento interno para sellarse al calor. La impresión se efectúa en el interior de la película porque da una terminación con brillo. La película de diacetato también se utiliza como ventana en cajas de cartón, debido a su excelente adhesión al cartón. La elevada permeabilidad de la película de acetato de celulosa al vapor de agua y al oxígeno limita su aplicación en el envasado de alimentos frescos; sin embargo, se utiliza cuando se requiere una película respirable que permita el paso interior de dióxido de carbono. Esto da una utilidad particular para aplicaciones específicas en el envasado de alimentos.

Las películas de mayor grosor del diacetato, se utilizan en la fabricación de envases rígidos para el envasado de dulces y chocolates de costo elevado en el mercado.

Etil-celulosa. Este material tiene una humedad semejante

a la del acetato de celulosa. Es ampliamente utilizada como ma
terial de moldeo y en la fabricación de películas.

1.16 Poliéster

Los polímeros del poliéster están siendo utilizados en número creciente en aplicaciones de envases. Mientras que el poliéster ha sido ampliamente utilizado en la producción de fibras y películas orientadas biaxialmente. El campo del envase ha experimentado recientemente un crecimiento muy rápido de los poliésteres en la manufactura de envases como botellas para bebidas, recubrimientos para envases comida horneable y películas para envases plásticos termoformados y recipientes en general. (34)

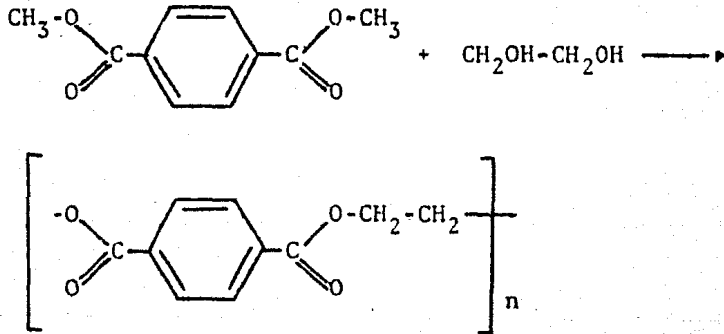
Muchos poliésteres cumplen con las regulaciones dictadas por la FDA en los Estados Unidos. Por ejemplo, el tereftalato de polietileno (PETP) cumple con las regulaciones para el envase de alimentos y su preparación en un amplio intervalo de temperaturas. Los envases para alimentos en bolsas familiares pueden incluir PETP en su construcción.

Una de las aplicaciones más extensas del poliéster es en la fabricación de películas. Las películas más frecuentes del poliéster son el resultado de la condensación del etilenglicol y el ácido tereftálico. Se caracteriza por su excepcional resistencia en un amplio intervalo de temperaturas, excelentes propiedades dieléctricas y resistencia a los solventes.

1.16.1 Estructura

De los poliésteres el de mayor aplicación para el envasado de alimentos es el tereftalato de polietileno (PETP), que

se obtiene a partir de tereftalato de dimetilo y el etilén-glicol. Su estructura química es la siguiente:



Poliéster

La producción de poliésteres de alto peso molecular difiere algo del proceso de las poliamidas. En el caso de los nylon, el equilibrio químico favorece el rápido alcance de las condiciones de polimerización. La equivalencia estequiométrica se alcanza mediante el uso de sales, siendo las reacciones de intercambio de amida lentas. En la formación del poliéster, -- sin embargo, el equilibrio es mucho menos favorecido y la equivalencia es más difícil de alcanzar, mientras las sales no lo hagan. Además, los ácidos aromáticos y dibásicos son muy difíciles de purificar debido a su baja solubilidad y elevado punto de fluidez.

Esta situación ha hecho posible considerar las ventajas de la rapidez de las reacciones de intercambio éster. El ácido,

como el tereftálico, es convertido a dimetil éster, el cual puede ser fácilmente purificado por destilación o cristalización. Esto permite que reaccione con el glicol vía intercambio éster. En la práctica, un glicol de bajo peso molecular es utilizado y la reacción tiene lugar en dos partes. En el primero, un poliéster de bajo peso molecular es obtenido con un exceso de glicol para asegurar grupos hidroxílicos finales. Después, la temperatura es elevada y la presión disminuida para efectuar la condensación de estas moléculas por intercambio éster con la pérdida del glicol. (11)

En la producción del tereftalato de polietileno, el ácido tereftálico es obtenido de la oxidación del p-xileno (36). El paso de polimerización es semejante al de las poliamidas en cuanto a equipo y condiciones. El polímero proveniente de la autoclave cambia del estado fundido a su punto de transición cristalino que es de 80°C aproximadamente, por lo que es amorfo. La cristalinidad se desarrolla durante el calentamiento; el punto de fusión cristalino es de 265°C .

1.16.2 Propiedades

Debido a su elevado punto de fusión cristalino y a su temperatura de transición cristalina, el tereftalato de polietileno no posee propiedades mecánicas adecuadas por encima de los 150 a 175°C . Es resistente a las sustancias químicas y a los solventes.

Las propiedades de la fibra del PETP de resistencia al do

blado y baja absorción de humedad, influyen en sus aplicaciones. Estas propiedades se deben a la inflexibilidad de la cadena polimérica y al hecho de que los enlaces entre las cadenas no son susceptibles a la humedad. Como resultado, los vestidos hechos de fibra de poliéster son muy resistentes a las arrugas y pueden lavarse repetidamente sin necesidad de planchado.

La resistencia a la tensión de las películas de PETP es de aproximadamente 25 000 psi, dos o tres veces más que las películas de celulosa (celofán). Si el área del especimen en el punto de rompimiento es considerada, la resistencia a la tensión de este plástico es aproximadamente el doble que la del aluminio y casi igual a la del acero. (10)

La inflexibilidad de la película de tereftalato de polietileno es comparable a la de las películas de celofán y otras celulósicas, pero su resistencia a los maltratos en repetidas flexiones es sorprendentemente elevada. En una prueba de doblado se mantuvo inalterable después de 20 000 ciclos en relación a los pocos cientos de películas celulósicas (2). Su resistencia al rasgado es mejor que la de los materiales celulósicos. La resistencia al impacto de este material es tres o cuatro veces más que la de cualquier otra película plástica. Esta resistencia es su mayor ventaja en las aplicaciones.

La película de poliéster biaxialmente orientada tiene resistencia a la tensión de 17 000 a 32 000 psi y es útil en un intervalo de temperatura que va desde -60 hasta 180°C (1). Es

to proporciona excelentes propiedades de barrera frente a aceites y olores; también es resistente a muchas sustancias químicas. Puede ser bastante claro u opaco y acepta rápidamente las tintas de impresión y adhesivos.

La película de poliéster no recubierta, generalmente no es sellable al calor. El recubrimiento por uno o ambos lados la hacen sellable, mejorando su manejabilidad y propiedades de barrera y laminación. Muchas películas de poliéster satisfacen las normas de la FDA, para el contacto directo con alimentos a temperaturas elevadas.

La película de poliéster es ahora manufacturada con un sellador coextrusor y puede ser sellada. Varias combinaciones de recubrimientos (poliolefinas, polímeros, sarán) en la película de poliéster, en uno o ambos lados pueden ser utilizadas para crear una amplia gama de películas con propiedades específicas. Debido a su elevada resistencia, estabilidad frente al calor y claridad, la película de poliéster es utilizada en laminados para envasado al vacío de carne procesada, queso, alimentos en bolsa y en el envasado de productos farmacéuticos. Las películas de poliéster están también disponibles para transformarse y encogerse con el calor.

Las películas de poliéster metalizadas incrementan sus propiedades de barrera al oxígeno y mejoran su resistencia a la humedad y la luz. Su apariencia llamativa la hace particularmente adecuada en el envasado de materiales como café, car-

nes procesadas, queso, bocadillos, galletas y dulces,

Los copolímeros del poliéster algunas veces son conocidos como copoliésteres y son comúnmente derivados de dos o más diácidos y un glicol o dos o más glicoles y un diácido. Una familia de copoliésteres se deriva del dimetil tereftalato y varias combinaciones de etilenglicol y ciclohexanodimetanol (CHDM) y algunas veces se refiere como tereftalato modificado-glicol. Otro tipo de poliésteres se derivan del ácido tereftálico y del ácido isoftálico con CHDM como el glicol. La combinación de componentes de ácido y glicoles da como resultado copoliésteres de distintas características y ventajas de proceso. (17)

Algunos de los copoliésteres son cristalizables al igual que el PETP, mientras que otros son amorfos. La diferencia de los poliésteres cristalizables y de los copoliésteres amorfos que no son cristalizables, se encuentra en que estos últimos no pueden ser enfriados rápidamente para retener sus propiedades de claridad y flexibilidad.

1.16.3 Procesos de obtención de películas

Mientras que el tereftalato de polietileno puede ser fácilmente extruído en películas amorfas claras y puede ser termoformado en envases claros y duros, su tendencia a cristalizar y fragilizarse durante el proceso, hace que sean materiales de selección los copoliésteres no cristalizables. Una de las desventajas de los copoliésteres es su menor punto crítico de escurrimiento y sus requerimientos de proceso en relación -

al PETP.

La elevada resistencia a la fusión de los copoliésteres, en relación al PETP es otra ventaja de proceso. Esta ventaja se refleja en productos moldeados por soplado donde la elevada resistencia a la fusión de los copoliésteres, hace posible la obtención de envases con procesos y equipos convencionales. -- Mientras que el PETP no puede ser fácilmente moldeado por soplado en líneas convencionales, el elevado punto de fusión del copoliéster lo conduce a la posición de poder ser procesado -- por la mayoría de los industriales.

1.16.4 Aplicaciones

En la selección de un envase de poliéster las propiedades de amorfismo, orientación y cristalinidad tienen gran significancia para ésta. Cuando las propiedades resultantes del estado físico del polímero se consideran junto con propiedades atribuibles a la composición de diferentes homopolímeros y copoliésteres-homopolímeros, es fácil comprender la versatilidad de los poliésteres en el envase.

Existen muchas áreas donde el estado físico o morfología del polímero puede ser controlado o utilizado para mejorar las propiedades deseadas. Dado que el punto de fusión cristalino de los poliésteres cristalizables es comúnmente mayor a los -- 235°C, las aplicaciones ofrecen una amplia variedad en el empaque de alimentos. Las excelentes propiedades de barrera a los gases y moderada velocidad de transmisión de agua complementan sus propiedades térmicas para dar una larga vida de almacena--

miento al producto en cuestión.

Los poliésteres cristalizables pueden ser orientados, para producir materiales con propiedades excepcionales. Las botellas blandas para bebidas carbonatadas, son ejemplos de envases donde la orientación produce la fuerza mecánica necesaria para mantener altamente presurizadas las bebidas. La botella es presurizada por la carbonatación de la bebida, pero sin embargo, es menos permeable al dióxido de carbono debido a la orientación impartida a la botella durante el proceso de formación. Esta baja permeabilidad al dióxido de carbono da lugar a una vida de almacenamiento más prolongada de la bebida.

Mientras que en las aplicaciones anteriores se requiere que el poliéster sea orientado (botellas para bebidas), o sea cristalino, otras áreas utilizan estos polímeros en forma amorfa. Los poliésteres en estado amorfo tienen aplicaciones potenciales en diversos alimentos donde se requiere claridad en el envase.

Los cambios en los estilos de vida de la sociedad actual, afectan la selección de envases para muchos productos. El advenimiento del horno de microondas para la preparación rápida y reconstitución de los alimentos, ha producido la demanda de un envase universal que pueda ser utilizado en todo tipo de horno, tal envase es el cartón horneable, que consiste de una base sólida de sulfato blanqueado y recubierto con poliéster PETP. El envase es económico, disponible y resistente al calor hasta --

220°C por cortos períodos de tiempo y para largos períodos a temperaturas más bajas. (1)

Aquellas áreas de los envases termoformados utilizan poliésteres para producir charolas y recipientes principalmente. Las propiedades de las películas de poliéster (de la cual proceden los envases termoformados) las hacen un material adecuado debido a su dureza, claridad y economía. Los fragmentos resultantes del proceso (aproximadamente el 40% de la lámina) pueden ser re-extruidos, haciendo al poliéster económicamente atractivo en relación a otros materiales.

Los poliésteres para envases termoformados no contienen plastificantes y por lo tanto se evitan los problemas asociados con la migración de los mismos. No hay una temperatura baja de transición que pudiera llevar al envase a un estado de ductibilidad-fragilidad. Esto proporciona al envase un rendimiento adecuado en un amplio intervalo de temperaturas.

Las películas de PETP son muy transparentes, poseen una resistencia mecánica adecuada y conservan la forma en un amplio margen de temperaturas extremas (-60°C a 150°C). Su precio en la actualidad es elevado, lo que limita su utilización. Su mayor campo de aplicación es como componente de laminados con otros materiales termosoldables en la fabricación de bolsas esterilizables ("retort pouches") para alimentos que requieren elevadas temperaturas de esterilización.

1.17 Policarbonato

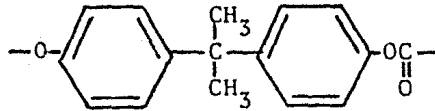
El policarbonato (PC) es un material altamente termoplástico con gran diversidad de aplicaciones, incluyendo el envase. Se encuentra generalmente donde la combinación de sus propiedades proporciona ventajas sobre otras resinas disponibles. La resina del policarbonato fue desarrollada en 1953 y es un poliéster de ácido carbónico. Se produce a partir de fenoles dihidricos o polihidricos (derivados del benceno) a través de una reacción de condensación con un precursor carbonato disponible. El policarbonato de uso general está basado en el bifenol A; sin embargo, menores cantidades de otros fenoles polihidricos son utilizados para formar copolímeros para usos especiales. (36)

En la actualidad se cuenta con una basta cantidad de grados disponibles con formulaciones para cada aplicación. Para el envase, las resinas de policarbonato están consideradas dentro de los requerimientos de la FDA en los Estados Unidos, que exige grados claros, teñidos y opacos. Algunos policarbonatos producidos también cumplen con las guías de la USDA. Grados especiales para extrusión y moldeo por soplado se encuentran también disponibles.

1.17.1 Estructura

El policarbonato, está caracterizado por la unidad $-OCOO-$ que puede obtenerse a partir del fósgeno y bifenol A (4,4'-dihidroxidifenil-2,2'-propano), la A indica acetona; o por inter

cambio éster entre el bifenol A y el difenil carbonato, Su estructura química es la siguiente:



Policarbonato

Al igual que el nylon, las resinas de acetal y poliéster, este polímero es un termoplástico cristalino de excelentes propiedades mecánicas. Presenta una excelente resistencia al impacto, aún a bajas temperaturas, atribuida en parte a la combinación del orden relativo en las regiones amorfas y al considerable desorden en las regiones cristalinas. Presenta baja absorción a la humedad, excelente resistencia térmica (útil hasta los 140°C) y estabilidad térmica en forma fundida. Es transparente y es autoextinguible.

1.17.2 Propiedades

Para el envase, los materiales de policarbonato presentan las siguientes características:

- a. Resistencia al impacto. Las resinas de PC ofrecen una firmeza excepcional y resistencia al impacto que las clasifica como seguras debido a la resistencia a la ruptura.
- b. Claridad. Con la transmitancia óptica de 86-88%, el po

licarbonato tiene la apariencia del vidrio, requeri-
miento importante para la aceptación del consumidor. -
La opacidad es extremadamente baja, cercana al 1%. Pa-
ra aplicaciones de restitución, esta claridad permite
una cuidadosa inspección interna antes y después de la
limpieza.

- c. Resistencia/rigidez. La inherente rigidez y resisten-
cia del PC, significa que los empaques y envases pue-
den casi siempre ser diseñados con paredes delgadas. -
El diseño de paredes delgadas se traduce en peso lige-
ro, menor costo de materiales, ciclos de producción --
más rápidos y menores costos de transporte.
- d. Retornabilidad. Las botellas y envases moldeados con -
resina de PC, son adecuados para las normas del siste-
ma retornable.
- e. Resistencia térmica. Los envases de PC son resistentes
a las temperaturas elevadas de los sistemas de llenado
(arriba de 120°C), y pueden soportar las temperaturas
alcanzadas cuando los alimentos envasados se calientan
en hornos de microondas arriba de 130°C. Los envases -
de PC continúan dúctiles a temperaturas por debajo de
-15°C. (25)
- f. Propiedades de barrera. El PC tiene limitadas propieda-
des de barrera al oxígeno y a la humedad. Generalmente,
si una larga vida de anaquel es requerida, la sensibi-

lidad del producto al oxígeno y a la pérdida de humedad debe ser cuidadosamente evaluada. La barrera es algo que depende en gran medida de la configuración del envase. El policarbonato es utilizado casi siempre junto con otros materiales para poder proporcionar protección adecuada al producto, mientras se retengan las propiedades inherentes de resistencia del PC.

- g. Compatibilidad química. Generalmente, el PC tiene excelente resistencia al agua a temperatura ambiente, además de ser resistente también a los ácidos orgánicos diluidos y a los ácidos inorgánicos, a los agentes reductores y oxidantes, a las sales neutras y ácidas, a los aceites minerales, animales y vegetales y a las grasas, y finalmente a los hidrocarburos alifáticos y cíclicos. Exhibe una extraordinaria resistencia a las manchas de tintas, jabones, café y té.

Debe hacerse notar, sin embargo, que el PC puede ser atacado por aminas de cadena corta, cetonas o ésteres de bajo peso molecular e hidrocarburos aromáticos. Es soluble en solventes como el cloruro de metileno, creosol y dioxano.

1.17.3 Procesos de obtención de películas

La resina de PC se vende en forma de gránulos y puede ser procesada por cualquiera de las técnicas siguientes:

- Moldeo por inyección: recubrimientos, tapas y platos de plástico.
- Moldeo por soplado-extrusión: botellas y envases grandes.
- Moldeo por soplado-inyección: envases de pequeña y mediana capacidad.
- Extrusión de películas: películas termoformadas para envase y aplicaciones donde el brillo es importante:
 - * Películas: envases de protección de espesor delgado y envases estériles para dosis médicas.
 - * Laminados: aplicaciones donde la extrusión y recubrimiento adhesivo, laminación o unión térmica del PC a otros materiales puede ser ventajosa.
- Termoformado: envases de protección.

1.17.4 Aplicaciones

Una de las principales aplicaciones del policarbonato es en la fabricación de botellas retornables para leche; éstas se fabrican en capacidades de un galón y de medio galón. Estos envases han sido aceptados satisfactoriamente por los consumidores en tiendas y supermercados en los Estados Unidos. (2)

La principal ventaja de estos envases es su retornabilidad, con un promedio de 100 vueltas por vida. Estos envases -- pueden soportar adecuadamente los lavados caústicos (saneamiento) y tienen excelente resistencia a los olores y al crecimiento de mohos.

La durabilidad de una botella de PC para leche es la característica más sobresaliente para los consumidores y lecherías. No sólo su alta resistencia al impacto es una característica de seguridad para el consumidor, ya que para las lecherías es indispensable para su uso, para las condiciones de proceso, embarque y reparto. La claridad semejante a la del vidrio de los envases de PC mejora el brillo y blancura de la leche y permite la inspección visual para detectar posibles objetos extraños, además del llenado adecuado de los envases.

La estabilidad térmica del policarbonato es la clave de su aplicación en el envasado de alimentos donde se involucra tanto el llenado en caliente, como el cocinado en microondas. El PC puede utilizarse para el llenado de productos calientes como la miel y los jarabes, así como de alimentos que son congelados y después calentados en el horno. El PC es estable tanto a altas como a bajas temperaturas.

Debido a su alta resistencia al teñido, a altas temperaturas y al impacto, este polímero se utiliza para la fabricación de utensilios para el hogar que incluyen biberones para niños. Por su resistencia al teñido también se ha utilizado como envase para café, jugos de frutas y té por largos períodos de tiempo.

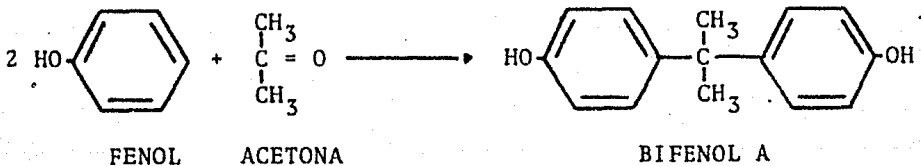
1.18 Resinas Epóxicas

Las resinas epoxi son fundamentalmente poliésteres, pero conservan su nombre considerando su material inicial y la presencia de grupos epóxicos en el polímero antes del entrecruzamiento.

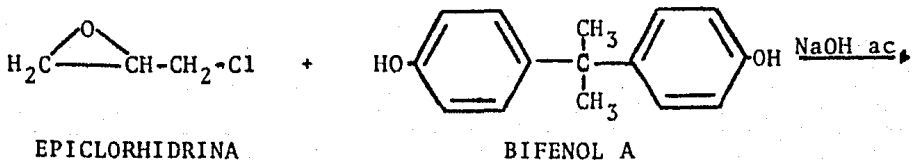
Las resinas epoxi no desprenden subproductos durante el curado. Como resultado, el encogimiento al curado es bajo. Estas resinas se adhieren a la mayoría de los materiales. Existe una amplia variedad de resinas para encapsulados, adhesivos, laminación, recubrimientos, etc. (17).

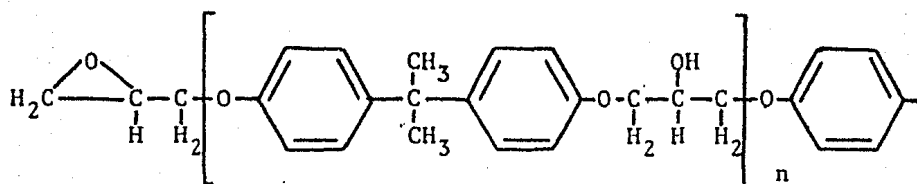
1.18.1 Estructura

Los tipos más comunes de resinas epoxi se hacen a partir de bifenol A. El bifenol A se deriva del fenol y la acetona (la A indica acetona).

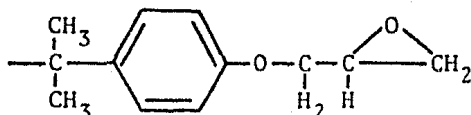


El bifenol A se hace reaccionar con epiclorhidrina para producir una molécula de terminación epóxica con dos grupos epoxi.





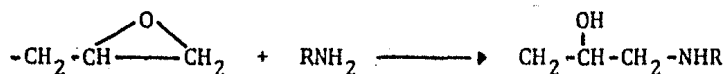
RESINA DE BIFENOL A/
EPICLORHIDRINA



Dependiendo del peso molecular, el polímero es un líquido viscoso o un sólido frágil. (11)

Otros compuestos conteniendo grupos hidroxilo pueden sustituir al bifenol A, incluyendo hidroquinonas, resorcinol, glicoles y glicerol.

Las resinas epoxi pueden ser curadas con materiales que incluyen poliaminas, poliamidas, polisulfuros, urea, fenol-formaldehído y ácidos o anhídridos ácidos, a través de reacciones de unión o condensación. En el curado la característica de flujo del polímero fundido, donde las cadenas del polímero se mueven libremente, se inhibe por la introducción de tenues mallas de enlaces químicos primarios; el producto resultante es flexible. La reacción con aminas involucra la apertura del anillo epoxidico para dar un enlace beta-hidroxiamino:



Los ácidos y los anhídridos ácidos reaccionan a través de

la esterificación de los grupos hidroxilo secundarios de las resinas epoxi así como con los grupos epoxídicos. Las resinas fenólicas y tipo amino pueden reaccionar de diferentes maneras, incluyendo la condensación de los grupos metilo con los grupos hidroxilo secundarios de las resinas epoxi y mediante la reacción de los grupos epoxídicos con los hidroxilos fenólicos y grupos amino. (36)

Las resinas epoxi pueden también ser curadas mediante polimerización catiónica, utilizando catalizadores ácidos de Lewis tales como BF_3 y sus complejos, los cuales forman poliéteres a partir de los grupos epoxídicos.

1.18.2 Propiedades

Las resinas epoxi poseen excelente resistencia química, térmica y eléctrica. Su encogimiento durante el curado es mínimo y ofrecen adhesión a una amplia variedad de superficies y materiales.

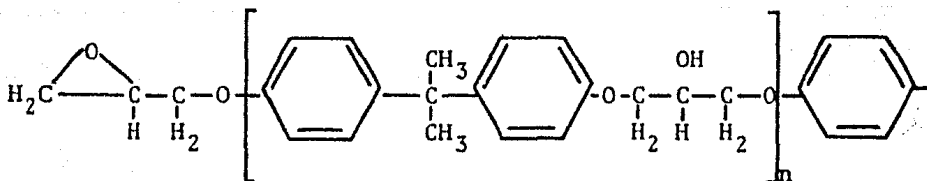
Existen diversos tipos de reactivos diluyentes que sirven para reducir la viscosidad de las resinas epoxi. En general, su adición reduce también las propiedades térmicas y mecánicas. Si el porcentaje del diluyente es bajo (menor o igual a 10), la reducción de la viscosidad puede ser mucho mayor que la disminución de las propiedades. Entre los diluyentes reactivos típicos se incluyen: éter decil-glicídico, éter butil-glicídico, éter fenil-glicídico y éter crecil glicídico. (49)

Se pueden usar también diluyentes difuncionales, tales como el éter 1,4-butanodiol-diglicídico y el dióxido de vinilciclohexano. Los diluyentes difuncionales suelen tener un efecto mínimo sobre las propiedades y el último de los mencionados -- puede aumentar la estabilidad a la temperatura en algunos sistemas de resina.

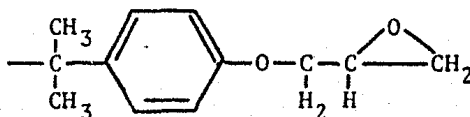
Con gran frecuencia, al sistema de resina epoxi se le añaden cargas y/o modificadores líquidos no reactivos. Las cargas de uso más común son la sílice, los talcos, el carbonato de calcio y los polvos de aluminio. Estos materiales se incorporan para reducir el encogimiento y la exoterma, así como para reducir los costos y para modificar las propiedades de proceso o de curado. (15)

1.18.3 Procesos de obtención de películas

Resinas de bifenol A. La mayor parte de las resinas comerciales se distribuyen en forma parcialmente polimerizada como líquidos viscosos o sólidos. La forma general es:



EPOXI DE BIFENOL A/
EPICLORHIDRINA

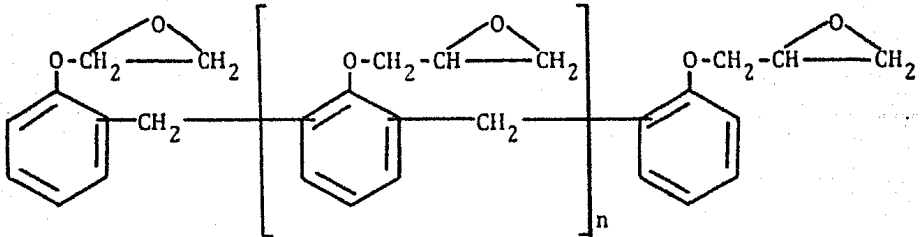


Este tipo de epoxi es útil para el moldeo por colado, laminación, adhesivos y recubrimientos. Una resina comercial de este tipo es la Epi-Rez 510 de Celanese.

Las resinas de bifeno1 A con varias unidades repetitivas son sólidos a temperatura ambiente y pueden fundirse o disolverse. Las resinas epoxi sólidas son útiles para polvos de moldeo, recubrimientos y preparados a los que se les añade disolvente para su aplicación.

Resinas de alta temperatura. Estas resinas están caracterizadas por la presencia de un gran número de anillos en la estructura. A continuación se describen algunos de estos sistemas:

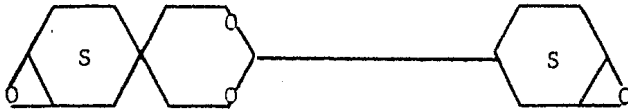
- a. Resinas epoxi novolac. La estructura anular y funcionalidad de los sistemas novolac proporcionan una excelente estabilidad a la temperatura.



EPOXI NOVOLAC

- b. Resinas epoxi alifáticas. Existen varias resinas con un alto grado de estructura anular, que pueden usarse para temperaturas altas y formulaciones resistentes a

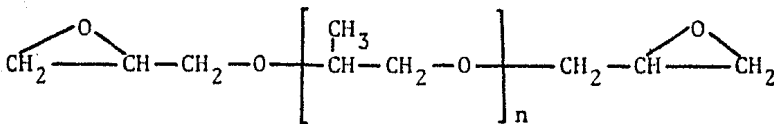
la intemperie. Estas resinas son saturadas y tienen el anillo epóxido en la estructura cíclica.



DESIGNACION COMERCIAL: ERL 4234 DE UNION CARBIDE

Las resinas epoxi cicloalifáticas se curan casi siempre con anhídridos para formar sistemas térmicamente estables. Existen reportes de resistencia de 316-371^o C para este tipo de resinas (17). Por esta razón, resultan muy útiles en laminados para temperaturas elevadas y recubrimientos. También tienen buenas características de resistencia a la intemperie debido a los anillos saturados.

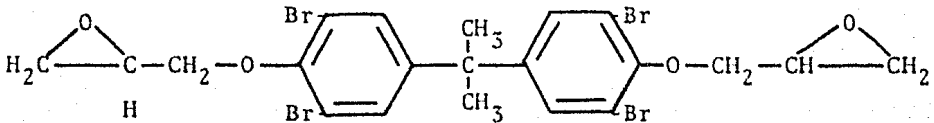
Resinas epoxi flexibles. Las resinas epoxi para formulaciones semiflexibles son básicamente compuestos de cadenas rectas sin estructura anular.



Las resinas de tipo flexible pueden mezclarse con resinas epoxi convencionales para mejorar la resistencia al impacto. Estas resinas flexibles son más reactivas que las de tipo bifenol A. Entre los materiales que imparten flexibilidad se en

cuentran las resinas de butadieno, los polisulfuros, los agentes de curado de poliamida y los plastificantes. (10)

Resinas epoxi con retardo a la flama. Existen varias resinas epoxi que contienen bromo y que exhiben características de retardo a la flama. Estas composiciones están típicamente basadas en bifenol A sustituido:



Por lo general, las resinas bromadas se mezclan con resinas epoxi convencionales para obtener un 3-15% de halógeno en la mezcla resina/agente de curado. Con frecuencia se usan compuestos de antimonio, fósforo y boro en combinación con resinas bromadas, para reducir la inflamabilidad. (15)

Las resinas epoxi en general, pueden ser laminadas, moldearse por compresión, sometidas a colada en moldes y colada de películas.

Durante la laminación se usa presión para forzar la salida del exceso de resina, compactar el laminado e inhibir los subproductos que se forman. La aplicación de presiones resulta en concentraciones más elevadas de fibras y mejora la adherencia entre las capas del laminado. Las resinas de epoxi no forman subproductos y, por consiguiente, pueden laminarse con presiones bajas.

El proceso de moldeo por compresión se basa en un juego de dados de molde. La carga de material plástico se introduce en el molde y éste se cierra para aplicar calor y presión (FIGURA 1.13). El compuesto se reblandece y fluye hasta llenar el molde de manera uniforme. El curado se verifica en el interior del molde al continuar calentando a presión. Algunos compuestos de moldeo requieren un ciclo de purga para ventilar los gases producidos durante el curado, y ésto puede lograrse abriendo un poco el molde después de unos instantes de haberlo curado. La presión se vuelve a aplicar después del lapso de purgado.

En la colada con moldes, el material líquido se vierte en un molde y se deja endurecer. Aunque la colada (moldeo) por fusión, puede aplicarse a las resinas epoxi, debe controlarse el tiempo de proceso para evitar degradaciones.

En la colada de películas, la solución (plástico solubilizado) se aplica sobre una banda de acero, se seca y se separa en un proceso continuo. La colada se usa para películas delgadas cuando la evaporación del disolvente es rápida. Por lo general, se requiere un sistema de recuperación del disolvente por razones económicas, y para cumplir con las reglamentaciones de anticontaminación.

1.18.4 Aplicaciones

Las resinas epoxi, como poliésteres, se utilizan en la fabricación de laminados y estructuras reforzadas. Son utiliza--

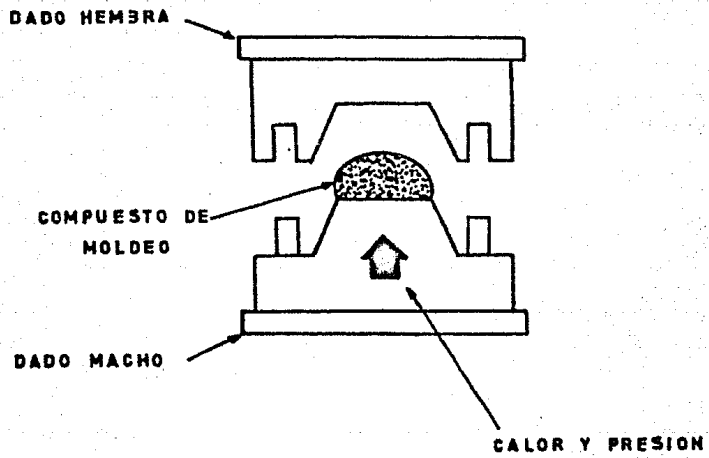


FIGURA 1.13 MOLDEO POR COMPRESION CON DADOS

das también como barnices en una amplia variedad de latas para alimentos.

Debido a su resistencia química, firmeza y adhesión son - particularmente útiles en el acabado de productos que requieren recubrimiento. (21)

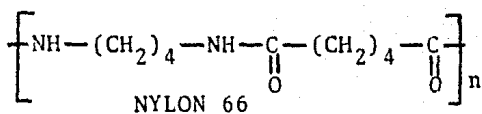
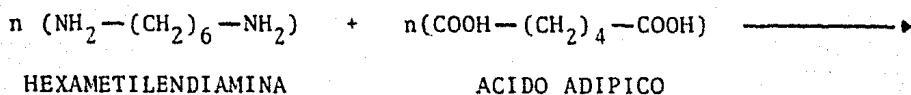
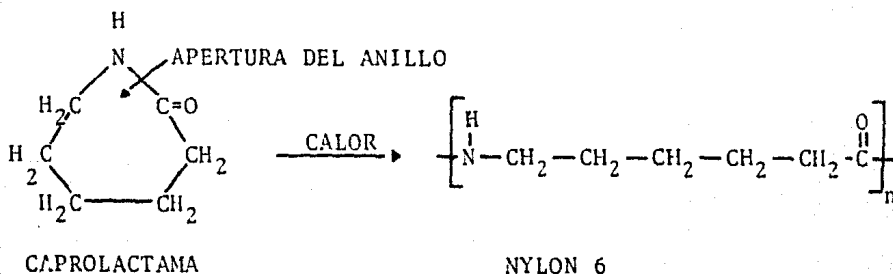
1.19 Nylon

Los nylons son polímeros de poliamidas termoplásticas, y pertenecen a una familia de materiales que cuando se convierten en películas ofrecen una variedad de propiedades distintas y útiles. Estas propiedades incluyen excelente barrera al oxígeno, sabores y aromas, además de un elevado punto de fusión, resistencia a la abrasión, firmeza a bajas temperaturas y resistencia química, que hacen de los nylons materiales adecuados para un gran número de aplicaciones de envase e industriales. Su capacidad para ser fácilmente termoformados y su capacidad para retener las propiedades después de la termoformación incrementan su utilidad.

Químicamente los nylons son polímeros obtenidos de la reacción de compuestos que tienen múltiples aminas y grupos ácidos para producir poliamidas. En la práctica estas reacciones se llevan a cabo por la combinación de diácidos con diaminas o por la polimerización de aminoácidos. El nylon 66, 610 y 612 son ejemplos de materiales obtenidos por las reacciones de aminas. El nylon 6, 8, 11 y 12 son obtenidos mediante la polimerización del aminoácido apropiado. Los copolímeros son también comunes: 6/11, 6/612, 6/66, etc. La designación numérica se refiere al número de carbonos en las unidades monoméricas; así, el 66 indica un nylon obtenido a partir de ácido adípico y hexametiléndiamina, mientras que 6 puntos se refieren al nylon obtenido del caprolactama. (2)

1.19.1 Estructura

Las películas de nylon más ampliamente utilizadas son aquellas que se obtienen a partir del nylon 6 y 66 (15). Las estructuras químicas de estos nylons se muestran en seguida:



Nylon 66. El ácido adípico puede obtenerse de un gran número de compuestos químicos, incluyendo el ciclohexano, acetileno y tetrahydrofurano. Un proceso comercial involucra la oxidación del ciclohexano mediante aire hasta llegar a una mezcla de ciclohexano y ciclohexanona. La mezcla es oxidada hasta obtener ácido adípico vía tratamiento catalítico con ácido nítrico. La hexametiléndiamina puede obtenerse a partir del ácido adípico mediante la deshidratación catalítica en presencia de a

moniaco para dar adiponitrilo, seguida de una hidrogenación. - Puede también obtenerse a partir del acetileno, tetrahidrofurano o butadieno. (17)

La realización del balance estequiométrico necesario para obtener polímeros de alto peso molecular en la reacción en paso es simplificado por la tendencia de la hexametiléndiamina y ácido adípico para formar una sal 1:1 la cual puede ser aislada debido a su baja insolubilidad en el metanol. Esta sal se disuelve en agua y se lleva a un autoclave con 0.5-1% en mol de ácido acético como estabilizador de la viscosidad. Cuando la temperatura se eleva, el vapor generado purga el aire del recipiente. La presión se mantiene a 250 psi cuando la temperatura se eleva a 270-280°C. La presión después se reduce y un vacío puede ser aplicado. Después de un total de 3-4 horas, la presión del nitrógeno se utiliza para extraer el nylon en forma de tiras a través de una válvula en la parte inferior de la autoclave. Las tiras son después cortadas en cubos. (1)

Nylon 6. La caprolactama puede obtenerse por un gran número de formas. Una de ellas involucra la oxidación del ciclohexano a ciclohexanona, para llegar a la formación de oxima. Esta oxima reacciona vía reordenamiento de "Beckmann" para dar caprolactama. La polimerización de la caprolactama se efectúa con la adición de agua para abrir los anillos y después remover el agua a elevada temperatura, cuando se forma el polímero lineal. Cuando la policaprolactama está en equilibrio con un -

10% del monómero, éste debe ser removido mediante el lavado con agua antes de que el polímero se enrolle. A la temperatura de hilado, para restituir el equilibrio, se forma más monómero y éste de nuevo debe ser removido para asegurar propiedades adecuadas en el hilado (36).

La caprolactama también puede ser polimerizada por mecanismos de cadena iónica. La reacción puede efectuarse por debajo del punto de fusión del nylon y a presión atmosférica, lo que hace muy atractivo el proceso para la producción de artículos moldeados.

1.19.2 Propiedades

Nylon 66. Tanto como plástico así como fibra, el nylon 66 se caracteriza por una combinación de alta resistencia, elasticidad, firmeza y resistencia a la abrasión. Las propiedades mecánicas adecuadas se mantienen por encima de los 150°C aunque el límite de conservación de los demás plásticos es de 125°C. Tanto la firmeza como la flexibilidad son retenidas adecuadamente a bajas temperaturas.

La resistencia del nylon a los solventes es excelente; sólo los fenoles, cresoles y ácido fórmico disuelven al polímero a temperatura ambiente. Los ácidos fuertes lo degradan parcialmente. El polímero se destiñe en el aire a temperaturas de 130°C y se degrada mediante hidrólisis a elevadas temperaturas. El nylon tiene una gravedad específica moderadamente baja: 1.14 (11). Su resistencia a la humedad es moderada. La humedad

actúa como un plastificante para incrementar la flexibilidad y firmeza.

Nylon 6. Las propiedades de la policaprolactama son en general semejantes a las del nylon 66, pero el primero tiene un índice de fluidez cristalino más bajo (225°C contra 265°C del nylon 66) y es algo más blando y menos rígido.

1.19.3 Procesos de obtención de películas

Las películas pueden obtenerse mediante procesos de extrusión -películas coladas, sopladas, coextruídas, recubiertas-, en una variedad de formas -no orientadas, mono o biaxialmente orientadas, recubiertas o no recubiertas y con una o más modificaciones-, estabilizadas al calor y de cristalinidad controlada.

Las películas de nylon 6 y 66, están disponibles en forma orientada y no orientada. En verdad, con la reciente introducción de películas uniaxialmente orientadas, pueden obtenerse en tres diferentes tipos:

- cubiertas
- orientadas con la dirección de la máquina
- biaxialmente orientadas.

1.19.4 Aplicaciones

Una de las mayores aplicaciones de las películas de nylon es en el envasado de alimentos, especialmente de aceites y grasas. El elevado punto de reblandecimiento de los nylons ha per

mitido su amplio uso en las bolsas flexibles esterilizables ("retort pouches"). La baja permeabilidad de las películas a los gases ha sido utilizada para envasar alimentos al vacío, como las rebanadas de queso y tocino. El hecho de que los nylons sean por sí mismos lubricantes y consecuentemente no requieran de la adición de sustancias lubricantes, es un factor particularmente importante en la industria de los alimentos donde la contaminación por lubricantes no puede ser tolerada.

(21)

Las películas frecuentemente forman parte de estructuras compuestas. Estas estructuras pueden incluir polietileno de baja densidad (LDPE), ionómeros, etileno-acetato de vinilo (EVA) y cloruro de polivinilideno (PVdC), y otras que pueden obtenerse por la combinación de técnicas que incluyen la laminación-extrusión y adhesivos, la extrusión con recubrimiento y la co-extrusión.

Como parte de estructuras compuestas, las películas de nylon son utilizadas en el envasado de carne fresca (cortes), carnes procesadas (salchichas, tocino, etc.) y en el envasado de queso (tanto natural como procesado).

Dado el número de materiales básicos, las posibles modificaciones y combinaciones, hacen de los nylons un grupo de películas versátiles que pueden encontrar uso en un amplio número de envases. La tabla 1.7 muestra algunas de las aplicaciones más importantes en relación con las características claves con

sideradas para su uso:

TABLA 1.7 APLICACIONES MAS COMUNES EN EL ENVASADO DE LAS PELICULAS DE NYLON

APLICACION	CARACTERISTICAS CLAVE DE LA PELICULA
Carnes procesadas	Termoformabilidad; barrera al oxígeno y recubrimiento de PVdC
Carnes frescas	Firmeza; barrera al oxígeno
Queso procesado	Su formabilidad; barrera
Queso natural	Resistencia al agrietamiento, flexibilidad; barrera
Bolsas esterilizables	Firmeza; resistencia a las altas y bajas temperaturas
Café	Barrera a los aromas y oxígeno; orientabilidad
Bocadillos	Recubrimiento de PVdC; orientación
Moldes	Estabilidad al calor
Películas compuestas	Barrera de estireno; firmeza

FUENTE: "PACKAGE ENGINEERING ENCYCLOPEDIA 1982".

1.20 Ionómeros

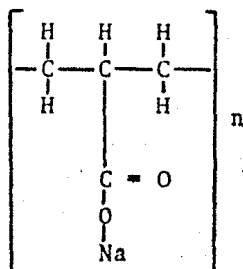
La palabra "ionómero" ha sido empleada como un término genérico para denominar a una clase de termoplásticos que contienen grupos carboxilo ionizables que pueden crear enlaces iónicos entre las cadenas. Estas sustancias son producidas como copolímeros de alfa-olefinas con monómeros de ácido carboxílico, como el ácido metacrílico, sometidos a una neutralización parcial con cationes metálicos; por tanto, los enlaces se efectúan a través de "puentes" metálicos. Estos enlaces son lábiles a temperaturas de proceso, permitiendo a los ionómeros ser extruñdos o moldeados en equipo convencional. La temperatura de uso más elevada de los ionómeros es limitada, como podría esperarse, debido a que se produce la disociación de los enlaces. (11)

Los principales usos de esta nueva clase de materiales están centrados alrededor de la combinación de sus propiedades tales como transparencia, firmeza, flexibilidad, adhesión y resistencia a los aceites. Los envases de alimentos, así como los envases de protección, son algunas de sus aplicaciones más representativas.

1.20.1 Estructura

El único ionómero que en la actualidad se produce en cantidades comerciales es fabricado por Dupont bajo el nombre comercial de "Surllyn A". Los ionómeros son polímeros iónicos que son sólidos a temperaturas normales, pero que se reblandecen -

durante el calentamiento al igual que los termoplásticos, El "Surllyn A" es básicamente un polímero de etileno conteniendo grupos carboxilato, siendo muy similar en muchas formas al polietileno de baja densidad. Las fuerzas iónicas, debidas a los grupos carboxilato le proporcionan un alto poder de fusión, de tal forma que tiene excelentes características de estiramiento. Su estructura es la siguiente:



Los ionómeros disponibles comercialmente están basados en sales de sodio o zinc de copolímeros etileno/ácido metacrílico. Sus propiedades varían con la proporción del comonómero así como con el tipo y cantidad de catión metálico. La cadena larga del polímero de hidrocarburo semicristalino le imparte características normales a las poliolefinas: inercia química adecuada, estabilidad térmica, bajo punto dieléctrico y baja transmisión del vapor de agua. La estructura de la sal carboxílica de los ionómeros ofrece además propiedades de estado sólido diferentes a aquellas del polietileno. (2)

Las diferentes resinas varían en peso molecular, contenido de ácido metacrílico, cantidad de sodio o zinc y tipo de cruza---

miento de los enlaces. Estas cuatro variables permiten la obtención de propiedades únicas para aplicaciones específicas.

1.20.2 Propiedades

Las propiedades que exhiben estos copolímeros de olefinas iónicamente entrecruzadas incluyen:

- firmeza
- claridad
- resistencia a los aceites
- alto poder de fusión
- sellabilidad a bajas temperaturas
- resistencia a la abrasión
- resistencia al impacto y al picado.

La alta velocidad de sellado al calor de los ionómeros se atribuye principalmente a su alto poder de fusión y a su sellabilidad a bajas temperaturas.

La propiedad de sellado al calor de los ionómeros está -- compuesta por una combinación de elementos. El poder de fusión o "hot tack" es uno de ellos. Esta característica permite un sellado al calor con tensión sin que se produzcan fracturas.

La capacidad de sellado a bajas temperaturas, aproximadamente 2°C por debajo del polietileno, es un segundo elemento - en el sellado al calor del ionómero (1). Reduce la cantidad - de energía necesaria para la fusión incrementando la velocidad de envasado. Un sellado a alta velocidad combinado con sellado

íntegro proporciona un alto poder de fusión con resultados favorables al reducirse los costos de envasado y optimizándose la eficiencia.

Las películas de ionómeros también proporcionan resistencia a los envases formados al vacío al darle suficiente espesor en las partes profundas. Esta característica de las películas proviene de su poder de fusión previniendo así espesores mínimos en los envases con cavidad. (15)

Los ionómeros también exhiben características excepcionales de firmeza, evidenciada por su alto nivel de resistencia a la abrasión, a las picaduras y al rasgado. La película firme es un requerimiento clave para los envases con cavidad. Esta propiedad, junto con la selección adecuada del espesor de la película, proporciona resistencia a la explosión en los envases.

Los ionómeros también ofrecen brillo y claridad, resistencia a los aceites y adhesión a los sustratos polares en la presencia de agentes ambientales. (15)

La mayoría de los ionómeros comerciales cumplen con las regulaciones de la FDA, que define a los copolímeros del etileno/ácido metacrílico y sus sales metálicas como aceptables en aquellas aplicaciones en que entran en contacto con los alimentos.

1.20.3 Procesos de obtención de películas

La coextrusión de películas o recubrimientos es importante en cualquier discusión que se haga acerca de las aplicaciones futuras de los ionómeros en el envase . La tecnología mejora diariamente; no sólo económicamente es favorable la fabricación de estructuras coextruídas en relación con las películas laminadas, ya que la coextrusión permite la manufactura de -- productos mejorados a través de la aplicación de tecnología de capas múltiples con espesor mínimo. (43)

En el envasado al vacío de algunas procesadoras de carne, por ejemplo, la coextrusión ha hecho posible la sustitución de películas de ionómero de 50 a 70 micras (0.00195-0.00273 pulgadas) por coextrusiones 50/50 de ionómero y polietileno en la - capa de sellado con una barrera de PVdC recubierta con nylon - (34). Las propiedades de sellado del ionómero se conservan y - su valor en las aplicaciones se incrementa al poderse combinar con polietileno de menor costo.

Otros desarrollos indican que las propiedades de estiramiento de una estructura nylon/ionómero pueden mejorarse por - división de las capas. Por lo tanto, una coextrusión nylon/ionómero/nylon/ionómero podría esperarse que ofreciera mejoras - en las propiedades de estiramiento y firmeza sobre una estructura de dos capas de igual espesor, o que se obtuvieran propiedades equivalentes reduciendo el espesor total.

La coextrusión de una capa interior de sellado ionómero/polietileno/ionómero ofrece principalmente adhesión a la lámi-

na, bajo costo y sellabilidad al calor. Por ejemplo, para un envase común de condimentos podría usarse una estructura de papel/polietileno/lámina de aluminio/ionómero/polietileno/ionómero obtenida por una extrusión con recubrimientos y finalmente una coextrusión.

La coextrusión en la actualidad permite el uso de ionómeros en estructuras donde sus propiedades son benéficas y los costos son críticos.

1.20.4 Aplicaciones

Durante los últimos 15 años los ionómeros han demostrado su valor en una multitud de aplicaciones de envases flexibles: bolsas de envío multicapa junto con la resina de nylon y bolsas para sopa seca. Sin embargo, el área más sobresaliente para los ionómeros es el del envasado al vacío de carne procesada. Las estadísticas prueban que en el almacenamiento los agrietamientos se reducen un 50% cuando los ionómeros sustituyen al polietileno en la capa de sellado en los envases para carne (13).

Otra área, anteriormente dominada por el PVC, es el envase tipo piel. El incremento del uso del ionómero aquí es atribuible a que la densidad de la resina es más baja, a la capacidad para reducir el espesor de la película debido a su excepcional firmeza y reluciente claridad.

El envasado al vacío de cortes grandes de carne fresca para envío es un área donde las bolsas de película coextruida --

son utilizadas. Estas bolsas ofrecen firmeza, resistencia a la perforación y sellado al calor ajustado para confinar los jugos de la carne.

Las sopas, condimentos y especias son ejemplos de productos que utilizan capas de sellado en la estructura de su envase. Los ionómeros no sólo contribuyen al sellado rápido sino que también proporcionan resistencia a los aceites, degradación y abrasión de partículas duras y secas en estas aplicaciones.

Los condimentos y salsas utilizan estructuras laminadas e incrementan su vida de almacenamiento debido al uso de capas de ionómero, mientras que los envases de galletas, mezclas para pastel y dulces cuentan con un sellado a alta velocidad debido a las características de los ionómeros. (13)

Otras aplicaciones para los ionómeros se están desarrollando; la nueva introducción de tapas de laminados sellables para botellas está contribuyendo a la reducción de costos de los envases de vidrio. Los recubrimientos coextruidos para estructuras de envases asépticos y las películas coextruidas abre-fácil para envases de cereales y bocadillos son otras áreas donde el uso de los ionómeros en el envasado está en expansión.

Los ionómeros son más resistentes a los aceites que el polietileno de baja densidad (LDPE) por lo que, los primeros, -- han sido utilizados en el envasado de aceite de olivo.

TIPO DE POLIMERO	DENSIDAD ESPECIFICA (ASTM D-792)	BARRERA AL VAPOR DE AGUA	BARRERA A LOS GASES	RESISTENCIA A LAS GRASAS Y ACEITES	INTERVALO DE TEMPERATURA DE USO (°F)	APLICACIONES
ESTIRENO						
ALTA DENSIDAD	0,941-0,965	E	R	E	-40 a 212	Películas, laminados, revestimiento de láminas de metal, papel y otras
DENSIDAD MEDIA	0,926-0,940	E	R	E	-50 a 200	películas, botellas, termoformados, tapas, recipientes
BAJA DENSIDAD	0,910-0,926	E	R	E	-60 a 180	
OLIPROPILENO	0,900-0,915	E	E	E	0 a 212	Películas (no orientadas, orientadas y orientadas biaxialmente), capa laminar en la composición de latón y en bolsas flexibles esterilizables
PLI-4-METIL-PENTENO-1	0,850	R	R	E	hasta 401	Revestimiento de cubeta utilizados en productos hornosables, charolas
ETILENO-ACRILATO DE VINILO 0,928-0,940	0,928-0,940	B	R	R	hasta 200	Películas (1-64 acetato de vinilo VA), en laminados, mezcla de cera (15-504 VA), componente de adhesivos "HOT MELT" y en revestimientos (16-404)
OPURU DE POLIVINILO						
NO PLASTIFICADO	1,350-1,450	V	E	E	dejo cero a 180	Películas, botellas, charolas, termoformados, tapas
PLASTIFICADO	1,160-1,350	V	E	E	dejo cero a 180	Termoformados, tapas
OPURU DE POLIVINILIDENO	1,590-1,710	E	E	E	hasta 290	Películas encortables, laminados
ACETATO DE POLIVINILO	1,200-1,400				hasta 200	Adhesivo en las operaciones de laminación
DIESTIRENO						
"GENERAL PURPOSE"	1,040-1,080	R	E	R a E	hasta 195	Películas (no orientadas, orientadas, orientadas biaxialmente), botellas
IMPACTO	1,030-1,100	R	E	R a E	0 a 190	charolas, vasos desechables, cartones para huevo, recubrimientos envolventes de espuma de poliestireno para botellas de vidrio
TIPO-ACRILONITRILLO	1,00-1,080	R	E	R a E	hasta 205	Botellas, frascos, charolas, termoformados
ACRILONITRILLO-ESTIRENO STIRENO	1,010-1,100	R	E	R a E	-40 a 190	Termoformados, charolas, tapas
ACRILONITRILLO	1,120-1,170	R	E	E	-10 a 150	Botellas, láminas para envases termoformados, películas (no orientadas, orientadas), revestimiento de papel y otros sustratos (aún no comercial)
OLITETRAFLUORURETANO	2,100-2,500	E		E	hasta 482	Revestimiento en recipientes y en equipo de mezclador industrial
ETILIDO DE POLIMETILENO	1,410	R	E	E	-50 a 250	Revestimiento en recipientes
ETILIDO DE POLIFENILENO	1,060-1,100	E		E	-40 a 248	Fabricación de excelsiores, envases rígidos moldados (mercado potencia)
CELULOSAS						
CELULOSA REGENERADA	1,400-1,500	B	B	E	0 a 190	Películas (revestidas con nitrocelulosa, esférn ya sea de uno o ambos lados), laminados
ACETATO	1,280-1,350	R	R	E	0 a 190	Películas, laminados (como capa externa), botellas, tapas, termoformados
ETIL-CELULOSA	1,150	R	R	E	-40 a	Películas, material de moldeo
TEREFTALATO DE POLIETILENO	1,380-1,410	E	E	E	-80 a 400	Películas para producir envases termoformados, botellas blancas, revestimiento de envases de cartón laminados, laminados de env. flexible ext.
POLICARBONATO	1,200	R	R	E	-100 a 250	Revestimientos, tapas, platos, botellas, películas termoformables, laminados
RESINAS EPOXIDICAS	1,110-1,400		E	E	hasta 700	Laminados, adhesivos, revestimientos, barnices en latón para aluminos
NYLON	1,130-1,150	V	V	E	Bajo cero a 250	Películas (coladas, copadas, co-extruidas, revestidas) en una variedad -no orientadas, mono y biaxialmente orientadas, estabilizadas al calor
URONOMEROS	0,940	E	R	E	-40 a 150	Películas, laminados, revestimientos, termoformados, tapas laminadas

CODIGO:
 E = Excelente
 R = Regular
 B = Baja
 V = Variable

	POLIETILENO						POLIPROPILENO			POLIETILENO/CONTRO	TIPO DE POLIETILENO	CROMO DE POLIETILENO	POLIETILENO/ORIENTADO
	BAJA DENSIDAD	DENSIDAD MEDIA	ALTA DENSIDAD	30% HD/30% DENSIDAD	30% HD/70% DENSIDAD	NO ORIENTADO	ORIENTADO (ALONGADO)	ORIENTADO (TRANSVERSAL)	ORIENTADO (BIBLA)				
GENERALES													
Módulo de protección	Estruñe	Estruñe	Estruñe	Estruñe	Estruñe	Estruñe	Orientación	Orientación y resistencia	Estruñe, bibla	Colores, estruñe	Estruñe	Orientación	
Espesor, in	0,003 y más	0,003 y más	0,004 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	0,003 y más	
Densidad específica	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,945	0,925	0,940	0,910-0,920	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905	
Transparencia	Transparente a translúcido	Transparente a translúcido	Transparente a translúcido	Transparente a translúcido	Transparente a translúcido	Transparente	Transparente	Transparente	Oscuro	Transparente a translúcido	Transparente a translúcido	Transparente	
MECANICAS													
Resistencia a la tensión (lb/inch ²) ASTM D-882	1,000 a 3,500	2,000 a 3,000	3,000 a 7,500	1,242 a 1,570	3,000 a 3,500	3,000 a 9,000	25,000 a 30,000	19,000 a 22,000	2,000 a 3,000	2,000 a 3,000	3,000 a 20,000	9,000 a 14,000	
Elongación (por ciento) ASTM D-882	225 a 600	275 a 500	10 a 500	60 a 650	500 a 500	100 a 100	60 a 100	50-100	10	3 a 500	40 a 80	10-50	
Resistencia al impacto (ft-lb)	7-11	4-6	1-3	4-3	11-15	1-3	3-15	3-15	---	12-20	10-15	1-3	
Resistencia la rasgado (gm/100) - línea Elmendorf ASTM D-1922	100-400	50-300	15-300	250-400	30-100	40-130	4-6	4-6	---	Varia según uso	10-20	4-20	
Intervalo de moldeo al calor (°F)	250-350	260-310	275-310	250-350	200-300	315-400	Resultado de re-vestimiento	Resultado de re-vestimiento	250-400	250-310	280-300	250-315	
QUIMICAS													
VTB (gm/24hr/100 cc) a 100°F en 40 por ciento) ASTM D-96	1-2	0,5-1,0	0,5-0,45	1,2	3,2	0,5-0,45	0,3-0,4	0,1	---	mayor de 4	0,1-0,3	6,3 y más	
Permeabilidad a los gases (cc/100cm ² in/in ² hr) a 25°C ASTM D-1373	CO ₂ 2,700 H ₂ 1,950 O ₂ 500	1,000-2,500 1,950 85-315	300 ---	495-5,000 ---	2,250-2,500 ---	495-1,350 1,200	240-255 ---	0,5-3,3 1,0-2,0 0,5-2,0 0,5-3,0	---	---	30-3,500 40-80 5-1,500	1,5-10 40-80 0,12-1,2 0,3-1,2	645-1,600 ---
Resistencia a los ácidos fuertes ASTM D-563	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	
Resistencia a los álcalis fuertes ASTM D-563	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	
Resistencia a los grasas y aceites ASTM D-722	B	B	E	B	B	B	E	E	E	E	E	E & B	
Resistencia a los solventes orgánicos ASTM D-563	B	B	E (176°F)	B	B	E	E	E	B & E	B & E	E & B	E & B	
Resistencia al agua ASTM E-96	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	
Resistencia a la luz UV alta ASTM D-734	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	
Resistencia a la luz solar ASTM D-1435	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
ESTABILIDAD													
Temperatura de uso mín. (°F)	150	155-220	150	170-150	140	250	240	250	---	20% después del plasticado	Robustez a 250	175	
Temperatura de uso máx. (°F)	-60	-60	-60	-60	-60	No recomendable a bajas temp.	-60	-60	---	Depende del plasticado	aprox 0	aprox 40 D	
CARACTERÍSTICAS DE TRANSFORMACION													
Estabilidad en la soplada	B	B	E	B & E	B	E	E	E	---	B	B	B	
Estruñe	E si se trata	E si se trata	E si se trata	E si se trata	E si se trata	E si se trata	E si se trata	E si se trata	---	Tipos especiales	Tipos especiales	Tipos especiales	
Termo-retractibilidad	Algunos tipos	Algunos tipos	Algunos tipos	No se recomienda	Algunos tipos	No	Algunos tipos	No	---	Algunos tipos	Algunos tipos	SI	

Tabla basada en "PROPERTIES OF FILMS" de la revista MODERN PLASTICS TECHNOLOGY 1961-1962.

TABLA 1.3 - PROPIEDADES DE PELICULAS -

CODIGO 1

E = EXCELENTE
B = BUENAS
E = MEDIO
B = BAJO

CELUFAN

TETRAFLATO DE PENTILENO

NYLON

	CELUFAN				TETRAFLATO DE PENTILENO				NYLON			
	NITRILAS	REVESTIDO DE NITROCELULOSA	REVESTIDO DE SEDA EN LOS DOS LADOS	ACETATO DE CELULOSA	NO REVESTIDO	REVESTIDO DE SEDA EN UN LADO	METALIZADO	NO METALIZADO	NO REVESTIDO	REVESTIDO DE SEDA EN UN LADO	METALIZADO/ OBTENDIDO	NO METALIZADO
GENERALES												
Método de producción	Extrusión	Extrusión del lado revestido	Extrusión del lado revestido	Mezcla, extrusión	Extrusión	Extrusión y re-revestimiento	Extrusión y re-revestimiento	Extrusión	Extrusión	Extrusión y re-revestimiento	Extrusión y re-revestimiento	Extrusión, moldeo
Espesores, in	---	0,0005-0,0017	0,0005-0,0017	0,0005-0,0030	0,0003-0,0014	0,0003-0,0014	0,0003-0,0014	0,0003-0,0017	0,0003-0,0017	0,0005-0,0030	0,0005-0,0017	0,0015-0,0030
Densidad específica	1,15	1,44	1,44	1,25-1,15	1,45-1,37	1,4	1,35-1,30	1,2	1,14-1,16	1,14-1,16	1,11-1,14	0,76-0,96
Claridad	Transparente	Transparente	Transparente a translúcido	Transparente	Transparente	Transparente	Opaco	Transparente	Transparente a translúcido	Transparente a translúcido	Opaco	Transparente
MECANICAS												
Resistencia a la tensión (lb/inch ²) ASTM D-852	9,500	2,000 a 18,000	2,000 a 18,000	2,000 a 19,000	25,000 a 31,000	26,000 a 31,000	25,000 a 35,000	4,000 a 9,500	2,000 a 12,000	2,000 a 18,000	26,000	3,000 a 5,000
Elongación (por ciento) ASTM D-852	5	15 a 25	15 a 25	15 a 30	100 a 150	100 a 125	100 a 115	25 a 115	25 a 300	25 a 300	90	350 a 450
Resistencia al impacto (kg-cm)	Elasta	8-15	8-15	7-8	25-50	25-50	25-50	---	4-5	7	7	6-11
Resistencia al rasgado (cm/0,001-línea Kinnear) ASTM D-1922	Elasta	2-10	2-15	2-15	15-80	16-70	15-70	20-25	20-50	20-60	20-60	15-150
Intervalo de sellado al calor (°F)	160-300	200-350	200-350	150-450	---	275-400	---	100-450	150-500	150-500	350-500	190-400
QUIMICAS												
WTR (g/24hr/100 mil a 100°F en 50 por ciento) ASTM E-96	5	0,5	0,45	---	1,5	---	0,9 a 0,005-10	0,1	9,7	2-25	0,2	1,3-2,1
Permeabilidad a los gases (cc/100sq.in. mil in de espesor/24 hr/ atm a 25°C) ASTM D-1494	CO ₂ 1,1 H ₂ --- O ₂ 0,8	0,4-0,0 1,2-2,2 0,5-1,6	---	0,5 ---	---	---	---	775 1600 50	4,7 95-110 0,8	1,4 ---	---	626-1150 50-100 226-426
Resistencia a los ácidos fuertes ASTM D-543	E	B	E	B	E	E	E	E	B	B	B	E
Resistencia a los álcalis fuertes ASTM D-543	E	B	E	B	E	E	E	E	B	E	E	E
Resistencia a las grasas y aceites ASTM D-722	E	B	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Resistencia a los solventes orgánicos ASTM D-543	E	B	E	B	E	E	E	E a B	E	E	E	E
Resistencia al agua ASTM E-96	B	E	E	E	E	E	E	E	E a B	E a B	E a B	E
Resistencia a la HR alta ASTM D-756	B	E	E	E	E	E	E	E	E a B	E a B	E a B	E
Resistencia a la HR solar ASTM D-1435	---	E	E	E	E	E	E	E	E	B	E	E
ESTABILIDAD												
Temperatura de uso máx. (°F)	160-210	Depende de la HR	Depende de la HR	200	400	Deposición blanca a 170°	400	255	350-450	200	200	160
Temperatura de uso mín. (°F)	-50	Depende de la HR	Depende de la HR	Frágil a 0	-80	-60	-80	-100	-75	-40	-75	-100
CARACTERÍSTICAS DE TRANSFORMACION												
Estabilidad en la sintonía	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Imprimible	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E si se trata
Termo-retractibilidad	---	No	Si	No	Algunos tipos	Algunos tipos	Si	No	No	No	No	Tipos especiales

	CICLOFAN				TEREFTALATO DE BISIETILENO				NYLON			
	NITILIOS	REVESTIDO DE NITROCELULOSA	REVESTIDO DE SARM EN LOS DOS LADOS	ACUATU DE CELULOSA	NO REVESTIDO	REVESTIDO DE SARM EN UN LADO	METALIZADO	METALIZADO	NO REVESTIDO	REVESTIDO DE SARM EN UN LADO	METALIZADO/ ORIENTADO	ICROMERO
GENERALES												
Método de producción	Extrusión	Extrusión del tipo resaca-riento	Extrusión del tipo resaca-riento	Moledo, extrusión	Extrusión	Extrusión y re-orientación	Extrusión y re-orientación	Extrusión y re-orientación	Extrusión	Extrusión y re-orientación	Extrusión y re-orientación	Extrusión, moledo
Espesores, in	---	0,0002-0,0017	0,0002-0,0017	0,0001-0,030	0,0002-0,014	0,0002-0,014	0,0002-0,014	0,0002-0,014	0,0002-0,014	0,0002-0,014	0,0002-0,014	0,0015-0,03
Densidad específica	1,15	1,14	1,14	1,25-1,35	1,15-1,30	1,15	1,15-1,30	1,15	1,15-1,16	1,15-1,16	1,15-1,16	0,74-0,76
Claridad	Transparente	Transparente	Transparente a translucido	Transparente	Transparente	Transparente	Opaco	Transparente	Transparente a translucido	Transparente	Opaco	Transparente
MECANICAS												
Resistencia a la tensión (lb/inch ²)	9,500	9,000 a 18,000	9,000 a 18,000	7,000 a 19,000	25,000 a 35,000	26,000 a 35,000	25,000 a 35,000	5,500 a 5,500	7,000 a 12,000	7,000 a 18,000	28,000	5,000 a 5,000
Elongación (por ciento) ASTM D-882	5	15 a 25	15 a 25	15 a 50	120 a 140	120 a 125	120 a 115	115	250 a 500	200 a 500	90	350 a 450
Resistencia al impacto (kg-cm)	Eléctrico	8-15	8-15	7-8	25-50	25-50	25-50	---	4-6	7	7	6-11
Resistencia al rasgado (cm/0,001-lb) Elmendorf ASTM D-1922	Eléctrico	2-10	7-15	2-15	15-80	15-20	15-20	20-25	20-20	20-60	20-60	15-150
Intervalo de sellado al calor (°F)	160-300	200-350	200-350	150-450	---	275-400	---	170-450	170-300	350-500	350-500	190-400
QUIMICAS												
WTR (cm ³ /24h/100 mil a 100°F) H2 SO por ciento) ASTM D-96	5	0,5	0,45	1,5	---	0,9 a 0,005-1n	0,1	0,7	0-76	0,2	0,2	1,3-2,1
Permeabilidad a los gases (cc/100mil/in/24h a 27°C) ASTM D-1634	1,1	0,4-6,0	---	105	---	---	---	775	2,7	1,6	---	625-1150
Resistencia a los líquidos fuertes ASTM D-543	X	B	X	B	X	X	X	X	B	B	X	X
Resistencia a los líquidos fuertes ASTM D-543	X	B	X	B	X	X	X	X	B	B	X	X
Resistencia a las grasas y aceites ASTM D-722	X	B	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Resistencia a los solventes orgánicos ASTM D-543	X	B	X	B	X	X	X	X	X	X	X	X
Resistencia al agua ASTM D-76	B	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Resistencia a la HR alta ASTM D-756	B	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Resistencia a la luz solar ASTM D-1435	---	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
ESTABILIDAD												
Temperatura de uso mín. (°F)	160-210	Depende de la HR	Depende de la HR	200	400	Revestimiento blanco a 160°	400	765	350-450	200	200	160
Temperatura de uso máx. (°F)	-50	Depende de la HR	Depende de la HR	Frías a 0	-40	-60	-70	-100	-75	-40	-75	-100
CARACTERISTICAS DE TRANSFORMACION												
Estabilidad en la absorción	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Impresión	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	En su estado
Termo-retractibilidad	---	No	No	No	Algunos tipos	Algunos tipos	-30	No	No	No	No	Tipos especiales

C A P I T U L O I I

COMPONENTES SECUNDARIOS DE LOS PLASTICOS

2.1 Generalidades

Los materiales plásticos incluyen, junto al polímero, otros componentes minoritarios de naturaleza no polimérica, incorporados en las distintas etapas de su elaboración y transformación. Estas sustancias obviamente tienen implicaciones en las conveniencias de los plásticos para aplicaciones que involucren el contacto con alimentos.

Aún cuando los plásticos (polímeros), debido a su elevado peso molecular no pueden migrar con facilidad hacia el alimento, es manifiesto que ciertos aditivos, los cuales son generalmente de bajo peso molecular y por lo tanto de elevada solubilidad, pueden ser transferidos desde el plástico hacia el alimento durante el almacenamiento.

Los componentes no poliméricos pueden ser subdivididos -- dentro de tres categorías:

- (a) residuos de polimerización
- (b) coadyuvantes de proceso
- (c) aditivos del producto final

(a) Los residuos de la polimerización incluyen sustancias tales como polímeros de bajo peso molecular, oligómeros, catalizadores, residuos y solventes de la polimerización, así como impurezas del mismo polímero. (b) Los coadyuvantes de proceso

incluyen a los antioxidantes térmicos y estabilizadores al calor adicionados para evitar la descomposición del polímero durante el moldeo y a los aditivos deslizantes para facilitar el moldeo. (c) Los aditivos del producto final, se adicionan deliberadamente al polímero, ya sea durante la fabricación o después para mejorar las propiedades del polímero final. Dentro de esta última categoría se consideran sustancias que van desde los antioxidantes térmicos secundarios hasta los mejoradores al impacto, plastificantes, estabilizadores a la luz ultravioleta, agentes antiestáticos, etc.

2.2 Residuos de la polimerización

El polietileno fabricado a baja presión puede contener pequeñas trazas de oxígeno o nitrógeno, o residuos de catalizadores que transfieren cadenas de sulfuro. Estos son generalmente lábiles y pueden ser ignorados desde el punto de vista de contaminación del alimento. Polímeros tales como el polietileno, polipropileno y poliestireno fabricados a baja presión, generalmente contienen residuos apreciables de catalizador que aparecen en forma de titanio, aluminio, magnesio y cromo, así como de litio y sodio. Estas impurezas pueden encontrarse en el polímero en niveles aproximados de 100 ppm (15).

Los procesos de emulsión y suspensión para la polimerización del estireno o cloruro de vinilo pueden impartir al polímero cantidades significativas (arriba del 0.05%) de donadores de protones tales como persulfatos de potasio y amonio o peró-

xidos de benzil y lauril y sus productos de descomposición (respectivamente sulfato de potasio, carbonato de amonio, ácido benzoico o laúrico) y éstos son de gran significancia en relación a la inocuidad en su uso para alimentos. Los principales residuos de polimerización son los siguientes:

- materiales residuales y no-reaccionantes
- residuos de polimerización media
- agentes catalíticos de descomposición
- otras impurezas introducidas durante la polimerización
- agentes químicos adicionados durante la polimerización

2.2.1 Materiales residuales y no-reaccionantes

Muchos polímeros fabricados contienen ya sea monómeros -- sin reaccionar, o polímeros de bajo peso molecular (oligómeros) en cantidades variables que van desde pocas partes por millón hasta varios por cientos dependiendo del proceso de fabricación utilizado y del tipo de polímero. Los productos de bajo peso molecular son predominantes en los termofijos. Sin embargo, aún polímeros como el polietileno contienen una pequeña -- cantidad (generalmente menos del 1%) de plástico de bajo peso molecular, cuyas características de solubilidad y por tanto de extractabilidad hacia los alimentos es diferente a las del producto polimérico principal.

Monómeros simples, tales como el estireno, etileno, propileno, hexeno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo y caprolactama, están generalmente presentes en sus polímeros correspondientes.

Además del monómero sin reaccionar, cualquier impureza no polimerizable que se adicionó junto con el monómero original en la polimerización puede estar presente en el producto final. Por lo tanto, el monómero estireno puede contener bajas concentraciones de hidrocarburos saturados y no saturados, siendo particularmente predominantes el etil-benceno y los compuestos saturados que no polimerizan y que se encuentran presentes en el polímero terminado teniendo influencia en el uso del polímero como envase para alimentos. No es desconocido que compuestos tan tóxicos como el benceno están presentes a concentraciones muy bajas, generalmente menores a 10 ppm en el monómero estireno, y ésto, por tanto, podría también suceder en el polímero. El poliestireno destinado al envase de alimentos tiene un contenido de monómero limitado al 0.02% como máximo. El monómero acrilonitrilo puede encontrarse en cantidades superiores al 0.1% en el polímero terminado, mientras que cantidades despreciables del monómero se encuentran en el nylon y poli-4-metilpenteno-1. (37)

Sólo los oligómeros de muy bajo peso molecular son considerados como trazas, los demás son de gran significancia potencial para ser tratados como impurezas no poliméricas, debido a que tienen implicaciones en el envase de alimentos. El polipropileno puede contener trazas de dímero (C_6H_{12}) y tetrámero ($C_{12}H_{24}$), hidrocarburos con pesos moleculares próximos a 200. La química completa de la composición de los residuos de bajo peso molecular, aún no ha sido estudiada por completo en el ca

so de muchos sistemas poliméricos, especialmente en el caso de copolímeros que involucran dos o más monómeros.

2.2.2 Polimerización media (Residuos)

Particularmente en el caso de polimerizaciones de baja -- presión tipo Ziegler-Natta de olefinas, la reacción es generalmente realizada en un solvente parafínico inerte de cadena media (desde C_4 hasta C_{18}). En tales casos, por supuesto, las -- trazas de este solvente se encuentran en el polímero final y -- persisten por un largo tiempo y, realmente, son difíciles de -- remover aún mediante tratamiento del polímero en vacío. (49)

En los casos del poliestireno y del cloruro de polivinilo, obtenidos mediante los procesos de suspensión o emulsión, la -- reacción se efectúa en solución acuosa que contiene agentes humectantes, detergentes, jabones y emulsificantes. Trazas de todos éstos se encuentran en el producto final.

2.2.3 Agentes catalíticos de descomposición

En la complementación de la polimerización de las poliolefinas mediante la ruta Ziegler-Natta a baja presión el catalizador halogenado alquil-aluminio-titanio se descompone y es -- neutralizado por la adición de alcoholes de bajo peso molecular y posiblemente por agentes humectantes y jabones, mientras que el pH se controla por la adición de álcalis acuosos tales como el carbonato de sodio. En esta etapa del proceso, por lo tanto, se pueden introducir alcoholes y sales metálicas de álcalis al polímero.

2.2.4 Otras impurezas introducidas durante la polimerización

Estas impurezas involucran contaminación en general, de los materiales de la planta tales como el hierro, sílice, cobre, aceite, etc.

En esta categoría también se incluyen a los inhibidores de la polimerización (monómeros de estireno y cloruro de vinilo), emulsificantes, agentes de suspensión y transportadores de cadena (poliestireno, cloruro de polivinilo).

2.2.5 Agentes químicos adicionados durante la polimerización

En esta categoría está incluida la adición de más de un 10% de aceite mineral para impartir flexibilidad al producto durante la fabricación del poliestireno al alto impacto mediante la copolimerización del estireno y de los cauchos sintéticos.

2.3 Coadyuvantes de proceso

Los principales coadyuvantes son los siguientes:

- agentes antiblock
- antioxidantes
- agentes anticuardeadores
- agentes antiestáticos
- estabilizadores al calor
- lubricantes
- mejoradores del punto de fusión
- agentes de moldeo

- plastificantes
- aditivos deslizantes
- otros estabilizadores

2.3.1 Agentes antiblock

El principal agente antiblock utilizado es el sílice en niveles que van desde el 0.1 hasta el 0.5%. Su función es la de evitar la adhesividad en las películas delgadas del polímero.

2.3.2 Antioxidantes

Estos agentes previenen la degradación del polímero al impedir que reaccione con el oxígeno atmosférico; los antioxidantes pueden ser requeridos durante las operaciones de moldeo y para evitar que se produzca la oxidación y fragilidad del polímero por uso prolongado. La reacción de los polímeros con el oxígeno, es una reacción en cadena que involucra radicales hidroperoxi. Esta reacción puede ser inhibida o atenuada por compuestos conocidos como antioxidantes que interrumpen la reacción en algún punto. Los antioxidantes típicos son principalmente fenoles y sulfuros orgánicos.

2.3.3 Agentes anticuardeadores

Estos son utilizados para evitar la fibrilación espontánea u orientada de la película de polipropileno en el equipo de proceso. Estos aditivos pueden ser de caucho natural o sintético adicionados a concentraciones superiores al 10%.

2.3.4 Agentes antiestáticos

Los plásticos, siendo excelentes aislantes eléctricos retienen las cargas electrostáticas desarrolladas por la fricción entre el plástico por sí mismo, entre el plástico y la maquinaria en movimiento o por la electrización proveniente del polvo o radiaciones. Estas cargas en el plástico originan problemas de uso final tales como la adhesión entre los polvos del polímero o atracción entre la película del polímero y el polvo con el consiguiente desarrollo de una apariencia sucia.

Los requerimientos para un agente antiestático son: conductividad eléctrica razonable y capacidad para migrar a la superficie del plástico moldeado o película donde la carga electrostática se concentra.

La selección de los compuestos utilizados como aditivos antiestáticos está gobernada por consideraciones complejas como el grado correcto de compatibilidad con el polímero, que es el que le permitirá migrar a la superficie a una velocidad controlada durante la vida útil. (15)

La mayoría de los agentes antiestáticos actualmente utilizados son derivados del glicol o de las sales cuaternarias de amonio. El dietanol-amida laúrico es un aditivo antiestático comúnmente utilizado en la formulación de poliolefinas. Las razones para incluir agentes antiestáticos en la formulación de un polímero destinado al envase de alimentos, son principalmente para evitar la adhesividad de las películas y de las seccio

nes de plástico de espesores muy pequeños durante las operaciones de empaque. Evitar la atracción del polvo en las películas y partes moldeadas es un problema mínimo para el envasado de alimentos considerando el tiempo corto que existe entre el envasado y la venta.

2.3.5 Estabilizadores al calor

Son incorporados dentro del polímero para protegerlo de la descomposición durante el corto tiempo que es mantenido a temperatura relativamente elevada en la máquina de moldeo. El polietileno de baja densidad y los nylons, son generalmente lo suficientemente estables como para no requerir de estabilizadores al calor. El poliestireno requiere de estabilización al rasgado, mientras que el polietileno de alta densidad, polipropileno y PVC pueden requerir suficientes cantidades de tales estabilizadores. Una amplia gama de estabilizadores al calor están disponibles y la selección está dictada por consideraciones de la temperatura que va a ser alcanzada y el tiempo en el cual el polímero va a ser mantenido a dicha temperatura, así como de la presencia o ausencia de oxígeno atmosférico y de antioxidantes.

2.3.6 Lubricantes

Los lubricantes internos son utilizados para reducir la viscosidad del polímero fundido en el extrusor. Estos aditivos pueden ser virtualmente cualquier compuesto estable compatible e incluye compuestos tales como plastificantes e hidrocarburos

de cadena que van desde C_{12} hasta C_{30} adicionados a varios niveles de porcentaje.

Los lubricantes externos son utilizados para reducir la fricción entre el polímero y la superficie del equipo de extrusión. Para un funcionamiento adecuado éstos no deben ser solubles en el plástico a fin de mantener la concentración del lubricante en la superficie. El lubricante externo más utilizado es el estearato de calcio adicionado a niveles de 0.05 a 0.3%.

2.3.7 Modificadores de la fuerza de fusión

En las operaciones de moldeo por soplado y extrusión, el polímero fundido pasa a través de una etapa donde es procesado con un pequeño soporte externo. En estas circunstancias el moldeo es probable que se distorsione. La incorporación de un aditivo modificador de la fuerza de fusión reduce la posibilidad de que esto ocurra. Frecuentemente, los materiales utilizados para mejorar la fuerza de fusión son los mismos que se utilizan para la lubricación interna o plastificación.

2.3.8 Agentes de moldeo

Estos son utilizados para revestir la moldura a fin de evitar la posibilidad de que el artículo moldeado se pegue. Los silicones son actualmente utilizados para este propósito. Sin embargo, el aceite de parafina es aún utilizado para este fin en muy pequeña escala.

2.3.9 Plastificantes

Casi cualquier compuesto orgánico soluble puede ser utilizado para plastificar un polímero, en este grupo se incluyen a los alcoholes de elevado punto de ebullición, ésteres de ácido ftálico, adípico, sebásico y fosfórico, condensados de óxido de etileno e hidrocarburos policlorados. Los plastificantes poliméricos de elevado peso molecular son ocasionalmente utilizados. Debido a su más baja solubilidad en alimentos, la tendencia general de éstos para migrar al alimento es a una velocidad más baja que los plastificantes no poliméricos. Una adecuada compatibilidad, baja volatilidad, decoloración, riesgos tóxicos o putrefacción del alimento, son factores que deben ser considerados en la selección del plastificante. Los plastificantes rara vez se adicionan a concentraciones que exceden el 5% en plásticos destinados al contacto con alimentos (36).

2.3.10 Aditivos deslizantes

Estos son, en efecto, lubricantes externos que operan en el estado sólido. Los aditivos deslizantes más utilizados son las amidas de ácidos grasos tales como la erucamida. Estos aditivos son utilizados para evitar la formación de bloques en las películas delgadas de los polímeros, por ejemplo, la adhesión de bolsas de película delgada entre sí.

2.3.11 Otros estabilizadores

Para reducir la formación de grandes cristales en el polipropileno durante el calentamiento y enfriamiento lento con la consecuente pérdida de la resistencia al impacto y transparen-

cia, es una práctica común el incorporar al polímero agentes nucleantes tales como el ácido butil-benzoico terciario o sus sales y sales de sulfonato aromáticas.

Para evitar la descomposición térmica del PVC con la consecuente transformación del ácido clorhídrico, se utilizan estabilizadores tales como sales de calcio, bario, cadmio, zinc, de ácidos grasos y compuestos organo-estañados u organo-fosforados para actuar como aceptores de ácido.

2.4 Aditivos del producto final

Los principales tipos se enlistan a continuación:

- aditivos antiblock
- agentes antifúngicos
- antioxidantes
- agentes antiestáticos
- agentes bactericidas
- brillantadores y blanqueadores
- colorantes
- agentes dilatantes
- mejoradores al impacto
- lubricantes
- plastificantes
- agentes protectores a la luz ultravioleta e inhibidores de la degradación por ultravioleta

2.4.1 Aditivos antiblock

Estos son algunas veces incorporados al polímero después del moldeo así como en la fusión (ver 2.3.10).

2.4.2 Agentes antifúngicos

Estos son raramente utilizados en los polímeros destinados para el envasado de alimentos, su uso está confinado a películas o láminas de uso médico.

2.4.3 Antioxidantes

Además de estar siendo utilizados como coadyuvantes de proceso, algunas veces se incorporan al polímero después del moldeo. Estos agentes se destinan a aplicaciones donde las temperaturas relativamente elevadas son involucradas, como en el contacto con alimentos calientes, hornos de infrarojo o en áreas tropicales donde la exposición a la radiación ultravioleta debe ser considerada.

2.4.4 Agentes antiestáticos

Este tipo de aditivo puede ser incorporado después del moldeo, además de adicionarse como coadyuvante de proceso.

2.4.5 Agentes bactericidas

Aunque los plásticos son generalmente inmunes al ataque de bacterias, hay una excepción en el caso de PVC plastificado donde el plastificante es susceptible a dicho ataque. La mayoría de los agentes bactericidas utilizados en las formulaciones poliméricas son compuestos de amonio cuaternario.

2.4.6 Abrillantadores y blanqueadores

Este tipo de aditivo (blanqueadores) se utiliza para equilibrar la decoloración de muchos tipos de plásticos en su estado moldeado. Los abrillantadores se adicionan para mejorar la apariencia. Estas sustancias operan mediante absorción de la -radiación incidente de longitud de onda adecuada, transformán-dola y emitiendo la radiación a una frecuencia más alta en el espectro visible o en la región ultravioleta. El ojo interpreta ésto como un efecto brillante.

Cuando se utilizan los abrillantadores ópticos, éstos son generalmente derivados de estireno o tiofeno y se incorporan -al polímero a muy bajas concentraciones, generalmente alrede--dor de 100 ppm. (36)

2.4.7 Colorantes

Existen dos formas en las que los colorantes pueden estar involucrados en la fabricación de plásticos destinados al envasado de alimentos. La primera de ellas, considera las tintas -de impresión para propósitos de decoración o para marbetes. Estas tintas son aplicadas al plástico en la superficie que -entra en contacto con el alimento y que por lo tanto no presenta problemas de daño a la salud. En la segunda, se encuentran los tipos de colorantes que se incorporan a la masa del plástico, generalmente en alguna etapa donde el plástico se funde. -En este método de coloración, el colorante puede estar presente en la forma de una dispersión insoluble fina. La mayoría de

los pigmentos son inorgánicos e incluyen sustancias tales como el dióxido de titanio (blanqueador) en un intervalo de concentración que va de 0.01 a 1%, sulfuros de cadmio o sulfoselénidos (amarillo, rojo, café) a niveles de 0.1% y negro de humo a niveles que van de 0.2 a 2% (15). Además, los pigmentos organo-metálicos de elevado peso molecular son ocasionalmente utilizados en plásticos destinados al envasado de alimentos, ellos son las antraquinonas (azul, verde) y otros pigmentos orgánicos estables. Cuando los materiales de tinte son completamente orgánicos, incluyen muchas de las sustancias utilizadas en el estampado de textiles. Se incorporan a los plásticos niveles que van de 10 a 1 000 ppm.

2.4.8 Agentes dilatantes

Se utilizan principalmente en la fabricación de poliestireno expandido que no es otra cosa más que una espuma que se utiliza ampliamente en la fabricación de vasos desechables. Estos agentes dejan residuos en los polímeros.

Los hidrocarburos alifáticos de C_4 a C_7 se disuelven dentro de los gránulos del poliestireno que son tratados con vapor para que alcancen una forma celular; el hidrocarburo residual es de aproximadamente 0.5% y puede permanecer en el polímero expandido por un período de varios meses. (11)

Mezclas de carbonato o bicarbonato de sodio y ácido cítrico, se combinan dentro del polímero durante el calentamiento para producir dióxido de carbono y dilatar el polímero; resi-

duos de citrato de sodio permanecen en el polímero.

Los compuestos de nitrógeno lábil, tales como la azo-di-carboamida, liberan nitrógeno durante el calentamiento para producir una estructura celular, dejando trazas del compuesto azo descompuesto en el polímero.

2.4.9 Mejoradores al impacto

Estos aditivos se utilizan para superar la inherente fragilidad de polímeros como el poliestireno y el polipropileno. Se incorporan al polímero durante su fabricación. Los pigmentos, dilatantes, cargas, agentes nucleantes, aceites de hidrocarburos, ceras y cauchos se utilizan como medios para mejorar la resistencia al impacto de estos polímeros.

2.4.10 Lubricantes

Los lubricantes externos se utilizan para reducir la adhesión entre los apilados de artículos moldeados o para reducir la fricción entre las partes móviles. El estearato de calcio en niveles de 0.05 a 1%, dilatantes y plastificantes y ocasionalmente agentes antiestáticos tienen propiedades de lubricación externa.

2.4.11 Plastificantes

Son incorporados a los plásticos más rígidos, particularmente el PVC, para hacerlos más flexibles. Los tipos de compuestos utilizados como plastificantes también actúan como mejoradores al impacto debido a su capacidad para reducir la fra

gilidad del polímero. Por ejemplo, la tubería de PVC plastificada es ampliamente utilizada para transportar cerveza desde los barriles a las líneas de distribución. Los plastificantes también pueden utilizarse en el acetato de celulosa y tereftalato de polietileno, en sus formas de película, lámina o tubo.

2.4.12 Agentes protectores a la luz ultravioleta

Se utilizan para proteger al plástico de fuentes poderosas de luz ultravioleta tales como la luz del sol, así como para proteger al alimento empacado de tal radiación y de fuentes luminosas poderosas cuando se exhiben en los supermercados.

Un ejemplo de este tipo de protección, se requiere en el envase de vigorizantes que contienen vitamina C donde, sin protección, la luz ultravioleta puede producir una severa degradación de la vitamina.

Los agentes protectores a la luz ultravioleta caen dentro de dos categorías: los que operan como filtros ultravioleta y los que operan mediante interferencia con una reacción en cadena de degradación en el polímero que ha sido catalizada por la radiación.

- a. Filtros ultravioleta. Los filtros ultravioleta actúan absorbiendo o reflejando la radiación nociva y convirtiéndola en radiación inocua de diferente longitud de onda. Los aditivos opacos o no coloreados tales como cargas y negro de humo tienen un efecto benéfico como

filtros de la luz ultravioleta cuando se incorporan en un nivel del 2 al 3%. Tales compuestos no sólo protegen al empaque de plástico de la degradación por ultravioleta, ya que también protegen al mismo alimento, y de hecho, cerca del 90% de toda la transmisión de radiación puede ser eliminada por la incorporación de un 0.1 a 0.2% de pigmentos de negro de humo. (11)

- b. Inhibidores de la degradación por ultravioleta. Son generalmente de origen orgánico e involucran derivados de tiofeno, benzotriazol y ditiocarbamato de metales de transición (fierro 101, ditiocarbamato de níquel). Estas sustancias son efectivas a concentraciones de 0.1% o menos.

C A P I T U L O I I I

PRUEBAS ESTANDAR PARA MATERIALES DE ENVASE PLASTICOS

3.1 Generalidades

Los métodos de prueba son una parte importante en el desarrollo de materiales en la ingeniería del envase y embalaje. Su objetivo consiste en obtener datos con respecto a diferentes propiedades, para controlar las condiciones de proceso y eliminar factores extraños, así como para seleccionar nuevos materiales de envase.

En relación a este último objetivo, los métodos de prueba responden a preguntas como las siguientes:

- ¿Es el material de envase lo suficientemente resistente para soportar los esfuerzos de la maquinaria de producción y las líneas de manejo?
- ¿Es el material adecuado para proteger al producto durante el llenado, manejo y embarque?
- ¿El material de envase protege al producto de la pérdida o ganancia de humedad de los alrededores?
- ¿Puede el material mantener el envasado al vacío o con gases en algunos productos?
- ¿El brillo en el material es el requerido para que el producto tenga atractivo visual?

Considerando la importancia de las respuestas a estas preguntas desde el punto de vista tecnológico y económico, varias

organizaciones han desarrollado métodos de prueba estandarizados que pueden reproducirse en cualquier laboratorio. La "American Society of Testing and Materials (ASTM)", ha establecido un gran número de estos métodos que son de gran aceptación en casi todo el mundo. Sin embargo, otras organizaciones han desarrollado ensayos para aplicaciones específicas.

Siendo importantes los métodos de prueba, a continuación se hacen descripciones de métodos para plásticos, que son una síntesis de los métodos de la ASTM. Los procedimientos íntegros pueden consultarse en el manual "ASTM 1983".

Al final del presente capítulo, con el propósito de mostrar la aplicación de estos métodos de prueba, se presentan los resultados experimentales así como los principios, aparatos utilizados, discusión y conclusiones de los ensayos practicados a una película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura de papas fritas.

3.2 Propiedades mecánicas

3.2.1 Tensión y elongación (ASTM D -- 828, D 882). La máquina de prueba posee tenazas que sostienen la muestra y otros instrumentos que incrementan gradualmente la carga sobre el espécimen hasta que se rompe (FIG. 3.1) e indicadores que muestran la carga y el porcentaje (%) de elongación.



FIGURA 3.1

La resistencia a la tensión es generalmente reportada en kg por cm^2 del área transversal original. La resistencia a la tensión es literalmente la cantidad de fuerza necesaria para dividir el material en dos partes. La elongación es el porcentaje (%) de variación en la longitud de un material antes del rompimiento.

Un valor elevado para la elongación es un índice de resistencia, ya que indica la cantidad de energía que un material absorbe antes del rompimiento.

3.2.2 Resistencia al impacto (ASTM -- D 3420). El péndulo del probador de -

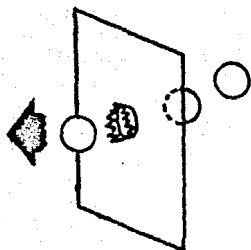


FIGURA 3.2

la resistencia al impacto puede ser utilizado para medir esta resistencia en papeles, cartones y películas. Una cabeza impactante sobre el extremo -- del péndulo oscila a través de un arco hasta atravesar la muestra (FIG. - 3.2). El probador tiene medios para - medir la diferencia entre la energía potencial del péndulo a una altura máxíma en libre oscilación y la energía del péndulo después de la ruptura de la muestra. Esta diferencia en ener-- gía se define como resistencia al im- pacto y se reporta en unidades kg-cm. Es úútil para predecir la resistencia de un material en una caída u otro tipo de presiones.

Esta prueba da un índice de la resis- tencia dinámica del material y de lo que ocurriría aproximadamente cuando el envase cayera.

3.2.3 Rasgado (ASTM D 689, D 1922). - El probador de rasgado tiene una tenza estacionaria y una tenaza movible en un péndulo, (este péndulo tiene u-

na posición sobresaliente] además de un registrador, éste es, una escala - que detecta el arco a través del cual oscila el péndulo.

Las muestras de papel o película son colocadas en el probador y cortadas - para iniciar el rasgado (FIG. 3.3); - luego se suelta la tenaza con el péndulo. Este rasga la muestra y la esca - la registra el arco. Como el arco es proporcional a la resistencia al rasgado de la muestra, la calibración -- del arco da la resistencia al rasgado.

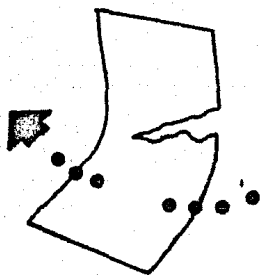


FIGURA 3.3

La resistencia al rasgado se reporta en gramos por milímetros de espesor. Es la fuerza necesaria para continuar el rasgado de una muestra después de que ésta ha recibido un corte.

Esta prueba es muy importante para to das las películas así como para el pa pel. Valores elevados de resistencia al rasgado pueden ser necesarios para operaciones en la máquina o para re-- sistencia a la operación de envasado. Sin embargo, valores de resistencia -

al rasgado bajos son necesarios y útiles para la abertura fácil de algunos tipos de envase.

3.2.4 Resistencia al dobléz (ASTM D - 2176, Método B). El aparato o probador M.I.T. (hay otros, pero el M.I.T. es el que se prefiere porque se adapta a las películas de cualquier espesor), tiene una mordaza de carga que se mueve únicamente hacia arriba y hacia abajo, una cabeza oscilante que soporta las superficies de la muestra, un dispositivo que proporciona movimiento oscilante rotatorio a la cabeza y un contador que registra el número de dobleces.

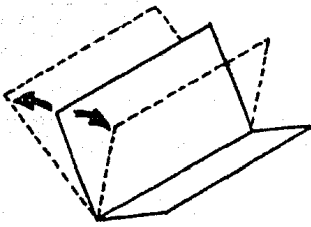


FIGURA 3.4

La muestra se sujeta en la cabeza oscilante y la tenaza de carga que posee un peso equivalente a la tensión deseada en la muestra. Ya sujeta la película se aplica la tensión. El motor se enciende y la muestra se dobla hasta que se produce el rompimiento (FIG. 3.4).

La resistencia al dobléz se reporta -

como el número de dobles dobleces requeridos hasta la ruptura de la muestra. Esta prueba fue desarrollada para papel y es un índice de durabilidad en algunos usos (como materiales que requieren doblarse).

3.3 Propiedades ópticas

3.3.1 Opacidad (ASTM D 1003). El aparato utilizado posee una fuente de luz incandescente y un arreglo geométrico de las fotoceldas que determinan la luz transmitida y la luz dispersada.

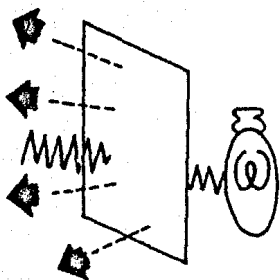


FIGURA 3.5

La muestra es colocada entre la fuente de luz y las fotoceldas. La cantidad de luz transmitida por la muestra, la luz dispersada por la muestra así como por el instrumento y la luz incidente total son determinadas (FIG. 3.5). De estos valores puede calcularse el porcentaje (%) de luz transmitida que es dispersada. El aparato cuantifica estas variables y las interrelaciona de tal forma que puede leerse -

el % de luz dispersada directamente en el registrador.

Esta prueba es importante en usos donde el color y la visibilidad son requeridos.

3.3.2 Brillo (ASTM D 523, D 1834, D 2457). El instrumento utilizado en esta determinación tiene una fuente de luz incandescente y un receptor fotosensible que responde a la luz visible. Los resplandores de luz llegan a la muestra a un ángulo específico. Parte de esta luz se refleja sobre el receptor fotosensible. La fracción de luz original que se refleja es el brillo de la muestra (FIG. 3.6).

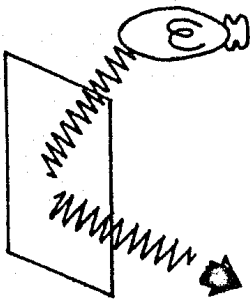


FIGURA 3.6

El brillo es un factor de venta importante y esta determinación hace posible especificar y controlar las características de superficie para asegurar el efecto deseado.

3.4 Propiedades químicas

3.4.1 Transmisión de vapor de agua (ASTM E 96, Método E). Los aparatos pa

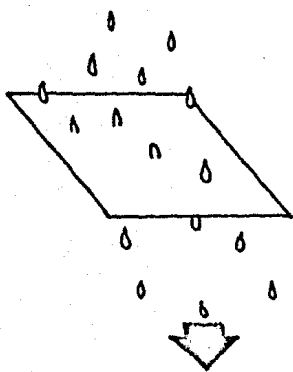


FIGURA 3.7

ra determinar la transmisión del agua (WVTR) incluyen discos, balanza analítica, desecante y una cámara de prueba de temperatura/humedad controlada. El vapor de agua desde la cámara pasa a través del material de prueba para absorberse en el desecante (FIG. 3.7).

Antes y después de la determinación, los pesos del disco de prueba dan la cantidad de vapor de agua transmitido.

Las unidades usuales de WVTR son gramos de agua que pasan a través de un metro cuadrado del material de prueba en 24 horas a una temperatura y diferencial de humedad específicos. WVTR es significativo para productos cuyos envases deban protegerlos de la ganancia o pérdida de humedad de los alrededores.

3.4.2 Transmisión de gas (ASTM D 1434). Celdas especialmente construidas son utilizadas para determinar la velocidad de transmisión de gas. Después de que la muestra de película ha sido sujeta dentro de la celda, el

gas de prueba fluye en la cámara por ambos lados de la muestra. El gas de prueba es admitido por un lado de la muestra, la cámara de prueba es evacuada por el otro lado y al gas se le permite penetrar a través de la muestra de película hasta la cámara evacuada por un largo período de tiempo (FIG. 3.8). La velocidad de transmisión del gas puede ser calculada utilizando la geometría de la celda y de la muestra.

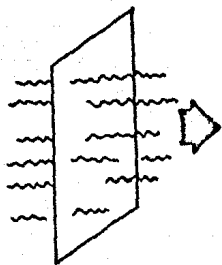


FIGURA 3.8

La permeabilidad del gas se reporta generalmente en centímetros cúbicos de gas que pasan a través de un metro cuadrado de película en 24 horas, --- cuando la presión diferencial del gas en un lado de la película es una atmósfera mayor que la del otro lado.

La velocidad de transmisión del gas es vital en el envasado al vacío y --- con gases, así como en el empaque de productos frescos que deban respirar.

3.4.3 Resistencia a la penetración de grasa (ASTM F 119). Para realizar es-

ta prueba se necesita una superficie de vidrio plana, pesas, parches de franela de algodón, un gotero, horno y micrómetro.

Los especímenes de prueba se colocan en la superficie de vidrio plana. Los parches de algodón se colocan sobre el espécimen de prueba asegurándolos con pesas de 50 gramos. Este montaje se precalienta en un horno durante 30 minutos. Entonces seis gotas de reactivo, aceite o grasa se colocan en los discos de algodón y el horno se cierra (FIG. 3.9). El montaje se observa periódicamente (cada 15 minutos). Se observa la superficie de vidrio plana hasta que se produce humedecimiento. Se reporta el promedio de los tiempos máximo y mínimo de humedecimiento.

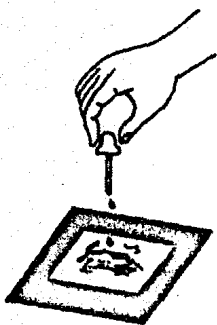


FIGURA 3.9

Esta prueba es útil en el desarrollo y selección de materiales flexibles que sean barrera a la grasa.

3.5 Desarrollo experimental: pruebas realizadas a película do-
ble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura
de papas fritas

3.5.1 Propiedades generales

3.5.1.1 Peso base acondicionado a $T = 23^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR}=50\%$

Se cortaron cuatro muestras de 15 cm de largo por 15 cm -
de ancho, que tienen un área promedio de 0.0225 m^2 y en segui-
da se procedió a pesarlas:

(a) Peso total de las muestras (4)	= 4.5326 g
Peso promedio	= 1.1332 g
Area promedio	= 0.0225 m^2

$$\text{PESO BASE ACONDICIONADO (PBA)}_1 = \frac{1.1332}{0.0225} = 50.36 \text{ g/m}^2$$

(b) Peso individual de las 4 muestras:

	1.1225
	1.1367
	1.1242
	1.1405
	<hr/>
Peso total de las muestras (4)	= 4.5239 g
Peso promedio	= 1.1309 g
Area promedio	= 0.0225 m^2

$$\text{PESO BASE ACONDICIONADO (PBA)}_2 = \frac{1.1309}{0.0225} = 50.26 \text{ g/m}^2$$

Peso base acondicionado promedio (\bar{x}) = 50.31 g/m²

s (desviación estándar) = 0.05 g/m²

s_m (error estándar de la media) = 0.05

PESO BASE ACONDICIONADO = (50.31 ± 0.05) g/m²

El error estándar al resultado, no quiere decir que el valor verdadero necesariamente está en el intervalo especificado, es decir, en el intervalo 50.26 a 50.36 como podría ser el caso si estuviéramos especificando una tolerancia en ingeniería. Es una convención -que la entiende todo científico en el sentido de que existe alrededor del 70% de posibilidad que el valor real esté en este intervalo (48).

3.5.1.2 Espesor

Se empleó un micrómetro Elof Hansson, en el que cada división equivale a 0.01 mm y una vuelta completa a 2.0 mm. Se determinó 10 veces el espesor en distintos puntos a 4 muestras - del laminado al mismo tiempo, para calcular finalmente un valor promedio. Esto se hace debido a que, aún en los laminados de muy buena calidad, la laminación no es uniforme.

Espesor promedio (\bar{x}) = 0.053 mm

s (desviación estándar) = 0.0008

s_m (error estándar de la media) = 0.0002

ESPESOR = (0.053 ± 0.0002) mm

3.5.2 Propiedades mecánicas

3.5.2.1 Tensión y elongación

Estas dos pruebas se realizaron simultáneamente tanto en dirección transversal como longitudinal.

- (a) Tensión. Es la carga máxima por unidad de área que un material soporta antes de romperse. El aparato utilizado (Elof Hansson, modelo no. 370) consta de dos mordazas para sujetar la muestra y de un dispositivo para incrementar gradualmente la carga sobre el material en estudio hasta que se rompa, además de un registrador de carga y una escala que mide el % de elongación.

En esta prueba debe considerarse el área de la muestra, y para obtenerla se multiplica el espesor promedio del laminado por el ancho de la muestra, en este caso no interesa la longitud de la muestra.

Se hicieron 10 lecturas en el laminado estudiado, en ambas direcciones. Las muestras utilizadas eran de 1.5 cm ancho x 0.0053 cm de espesor y por tanto de un área de 0.00795 cm^2 .

TENSION EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT)

Tensión promedio (\bar{x}) = 8.48 kg

s (desviación estándar) = 0.46

s_m (error estándar de la media) = 0.15

TENSION EN DIRECCION TRANSVERSAL = $(8,48 \pm 0,15)$ kg

Considerando el área de $0,00795 \text{ cm}^2$;

TENSION EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT) =

$(1\ 066.67 \pm 19.10) \text{ kg/cm}^2$

TENSION EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL)

Tensión promedio (\bar{x}) = 17.96 kg

s (desviación estándar) = 1.40

s_m (error estándar de la media) = 0.42

TENSION EN DIRECCION LONGITUDINAL = (17.96 ± 0.42) kg

Considerando el área de $0,00795 \text{ cm}^2$;

TENSION EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL) =

$(2\ 258.91 \pm 53.17) \text{ kg/cm}^2$

- (b) Elongación. Es la distancia que un material aumenta al aplicarle una carga determinada, la cual deberá incrementarse hasta obtener el estiramiento máximo.

Los resultados obtenidos en esta prueba son los siguientes:

ELONGACION EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT)

Elongación promedio (\bar{x}) = 86.88%

s (desviación estándar) = 12.15

s_m (error estándar de la media) = 4,59

ELONGACION EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT) =
(86.88 ± 4.59) %

ELONGACION EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL)

Elongación promedio (\bar{x}) = 27.29%

s (desviación estándar) = 4.69

s_m (error estándar de la media) = 1.41

ELONGACION EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL) =
(27.29 ± 1.41) %

3.5.2.2 Resistencia al impacto

El aparato donde se realizó la prueba fue el "Beach Puncture Tester"; consta de un péndulo de cabeza impactante que oscila a través de un arco hasta atravesar la muestra.

Esta prueba es un índice de la resistencia dinámica del material. Se realizaron 10 determinaciones en el laminado, --- siendo los resultados obtenidos los siguientes:

Resistencia al impacto promedio (\bar{x}) = 28,18

s (desviación estándar) = 10,29

s_m (error estándar de la media) = 3,25

Considerando que cada unidad de la escala del instrumento es igual a 0.305 kg-cm se tiene que:

RESISTENCIA AL IMPACTO = $(8,60 \pm 0,99)$ kg-cm

3.5.2.3 Resistencia al rasgado

Es la fuerza necesaria para continuar el rasgado de una muestra después de que ésta ha recibido un corte.

Se cortaron muestras de 6.2 cm de ancho y se colocaron en el aparato "Elmendorf Tearing Tester". En este caso, fue necesario colocar 14 muestras del laminado simultáneamente para poder registrar lecturas en la escala del aparato. Inicialmente se hicieron pruebas con menos de 14 muestras, presentándose problemas de lectura en la escala por la resistencia mínima que ofrecieron.

A las 14 muestras del laminado, ya fuertemente presionadas, se les realizó un corte previo e inmediatamente después se liberó el arco que terminó de rasgar la muestra; este arco se dejó oscilar tres veces y luego se regresó a su posición original; finalmente se registró la lectura en la escala del aparato.

Esta prueba se realizó 12 veces, tanto en la dirección transversal como en la longitudinal.

Los valores obtenidos se multiplicaron por un factor que se encuentra en función del número de laminados utilizados para registrar la lectura, además de dividirse entre el número de laminados empleados.

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT)

Resistencia promedio (\bar{x}) = 20.79

s (desviación estándar) = 0.66

s_m (error estándar de la media) = 0.20

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT) =
(20.79 \pm 0.20)

Considerando el factor de conversión igual a 16 y el número de muestras utilizadas (14 muestras):

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT) =
(23.76 \pm 0.23) g

Finalmente, estableciendo una relación con el espesor (0.053 mm):

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION TRANSVERSAL (DT) =
(448.34 \pm 4.29) g/mm

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL)

Resistencia promedio (\bar{x}) = 12.58

s (desviación estándar) = 0.86

s_m (error estándar de la media) = 0.26

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL) =
(12.58 \pm 0.26)

Considerando el factor de conversión igual a 16 así como

el número de muestras empleadas (14 muestras);

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL) =
(14.38 ± 0.30) g

Finalmente, estableciendo una relación con el espesor de la muestra (0.053 mm):

RESISTENCIA AL RASGADO EN DIRECCION LONGITUDINAL (DL) =
(271.34 ± 5.60) g/mm

3.5.2.4 Resistencia al dobléz

En esta prueba se empleó el probador M.I.T. modelo no. -- 519 que se adapta a películas de cualquier espesor. Consta de dos mordazas, una fija que es la superior y la inferior que es móvil; a ésta le sigue una varilla en la parte inferior que soporta la carga, la cual se mueve de arriba hacia abajo, además de un registrador del número de dobleces que soporta el material con determinado sobrepeso.

La resistencia al dobléz se reporta como número de dobleces dobles requeridos para dividir el material, e indica la vida del pliegue, que es importante para aquellos materiales que requieren doblarse.

La operación termina cuando la muestra se rompe, Las muestras del laminado en estudio nunca se rompieron, e inclusive llegaron a registrar valores de 10 000 dobleces dobles aún con un contrapeso de 1 kg. Lo cual demostró que el laminado es de elongación elevada y por otra parte, que el aparato no es el a

propiado para este tipo de materiales.

3.5.3 Propiedades ópticas

Dentro de estas propiedades se determinaron brillo y opacidad. El aparato que se empleó para ambas pruebas fue el "Photovolt", que consta de galvanómetro, fuente de luz incandescente, celdas geométricamente colocadas, placas blancas, oscuras y filtro verde para hacer los ajustes correspondientes. El aparato se encuentra calibrado para llevar a cabo determinaciones a 75°C. Para la prueba de brillo los ajustes se hacen con la placa oscura y para la opacidad con una placa blanca.

El aparato registra en porcentaje de luz transmitida (opacidad) y reflejada (brillo) al incidir un haz de luz blanca sobre la muestra.

3.5.3.1 Opacidad

Se hicieron 10 lecturas en el laminado por cada zona de distinta impresión para determinar un valor medio; con los valores medios de cada zona, finalmente se calculó un valor medio total de la muestra. Los resultados obtenidos son los siguientes:

(a) Zona sin impresión

Opacidad promedio (\bar{x}) = 54.33

s (desviación estándar) = 0.69

s_m (error estándar de la media) = 0.31

OPACIDAD = (54.33 \pm 0.31)%

(b) Zona amarilla

Opacidad promedio (\bar{x}) = 54.00

s (desviación estándar) = 0.84

s_m (error estándar de la media) = 0.42

OPACIDAD = (54.00 \pm 0.42)%

(c) Zona blanca

Opacidad promedio (\bar{x}) = 40.65

s (desviación estándar) = 0.55

s_m (error estándar de la media) = 0.18

OPACIDAD = (40.65 \pm 0.18)%

(d) Zona café

Opacidad promedio (\bar{x}) = 95.75

s (desviación estándar) = 1.80

s_m (error estándar de la media) = 0.80

OPACIDAD = (95.75 \pm 0.80)%

(e) Zona roja

Opacidad promedio (\bar{x}) = 53.83

s (desviación estándar) = 1.18

s_m (error estándar de la media) = 0.53

OPACIDAD = (53.83 \pm 0.53)%

VALOR MEDIO TOTAL DE LA MUESTRA (\bar{x}) = 59.71

Dado que los errores estándar de la media (s_m) de las determinaciones realizadas en cada zona son independientes, es -

decir, no operan en el mismo sentido, no es posible sumarlos, por lo que es necesario recurrir a la teoría estadística para obtener un error estándar sumando los cuadrados de los errores individuales y tomando la raíz cuadrada:

$$E = (0.31^2 + 0.42^2 + 0.18^2 + 0.80^2 + 0.53^2)^{1/2}$$

$$E = 1.11$$

$$\text{OPACIDAD} = (59.71 \pm 1.11)\%$$

3.5.3.2 Brillo

Se realizaron 10 lecturas en el laminado sin distinguir zonas. El valor medio de la muestra fue el siguiente:

$$\text{Brillo promedio } (\bar{x}) = 67.60$$

$$s \text{ (desviación estándar)} = 4.18$$

$$s_m \text{ (error estándar de la media)} = 1.12$$

$$\text{BRILLO} = (67.60 \pm 1.12)\%$$

3.5.4 Propiedades químicas

3.5.4.1 Transmisión de vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua se define como el peso de agua transmitido por unidad de tiempo y área.

El aparato utilizado para esta determinación fue el "Permatran W" que emplea períodos de tiempo mucho más cortos en relación a otros métodos. Sin embargo, todos los métodos presentan una limitación básica que es el intervalo de tiempo necesario

rio para el establecimiento de una velocidad de transmisión -- constante a través de la muestra. A una temperatura dada, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de la difusión es una propiedad de la barrera. Las películas delgadas pueden alcanzar el equilibrio en minutos (15-30), mientras que estructuras más complejas pueden requerir horas e inclusive días.

El aparato posee en la parte superior de la cabina un sistema de acondicionamiento y en la parte inferior el sistema de medición. El sistema de acondicionamiento está compuesto por cinco cámaras mientras que el sistema de medición consta de una cámara solamente, como se observa en la FIG. 3.10.

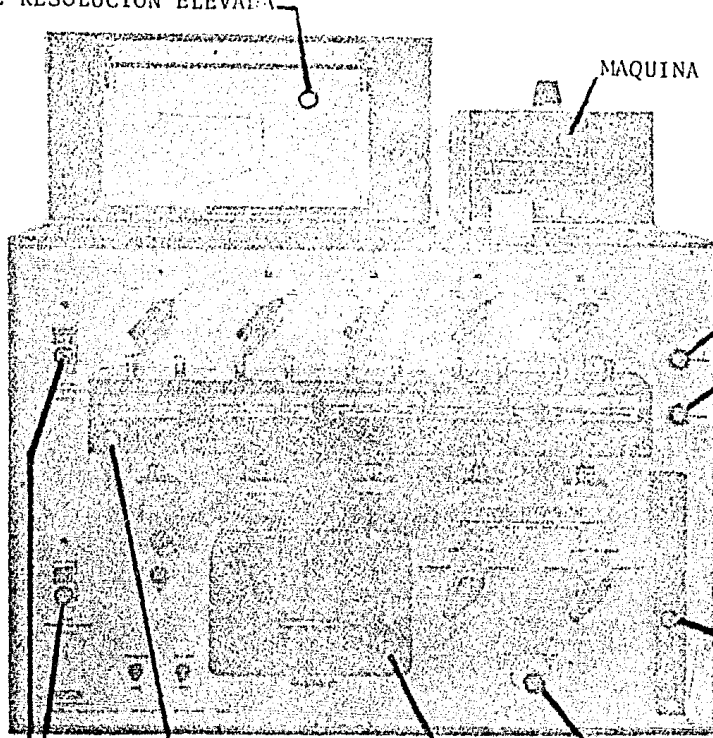
Para acondicionar la muestra (10 x 10 cm), primero se coloca en una celda de difusión desmontable; por debajo de la muestra, la celda contiene un paño con solución salina saturada (sulfato de amonio) mientras que por arriba de la misma, permite el flujo constante de aire seco. Ya montada la muestra, se inserta en cualquiera de las cinco cámaras de acondicionamiento, donde la película se expone al flujo continuo de aire seco por la parte superior mientras que por el lado inferior se expone al vapor de agua del paño humedecido. La temperatura de la cámara de acondicionamiento normalmente es de 38°C.

Una vez alcanzado el equilibrio, la celda se traslada a la cámara de medición. Aquí también la celda de difusión se purga con un flujo de aire seco constante (FIG. 3.11). El gas de salida de la celda es una mezcla de aire y vapor de agua en

REGISTRADOR DE RESOLUCION ELEVADA

MAQUINA DE DATOS

REGULADORES DEL CERO



MEDIDOR DE FLUJO
DEL GAS ACARREA-
DOR

REGULADORES DE LA TEMPERATURA
CAMARAS DE ACONDICIONAMIENTO

CAMARA DE PRUEBA

REGULADOR DEL FLUJO DEL
GAS ACARREADOR (AIRE SE
C)

FIGURA 3.10 "PERMATRAN W" - SISTEMA PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE TRANSMISION DE VAPOR DE AGUA.

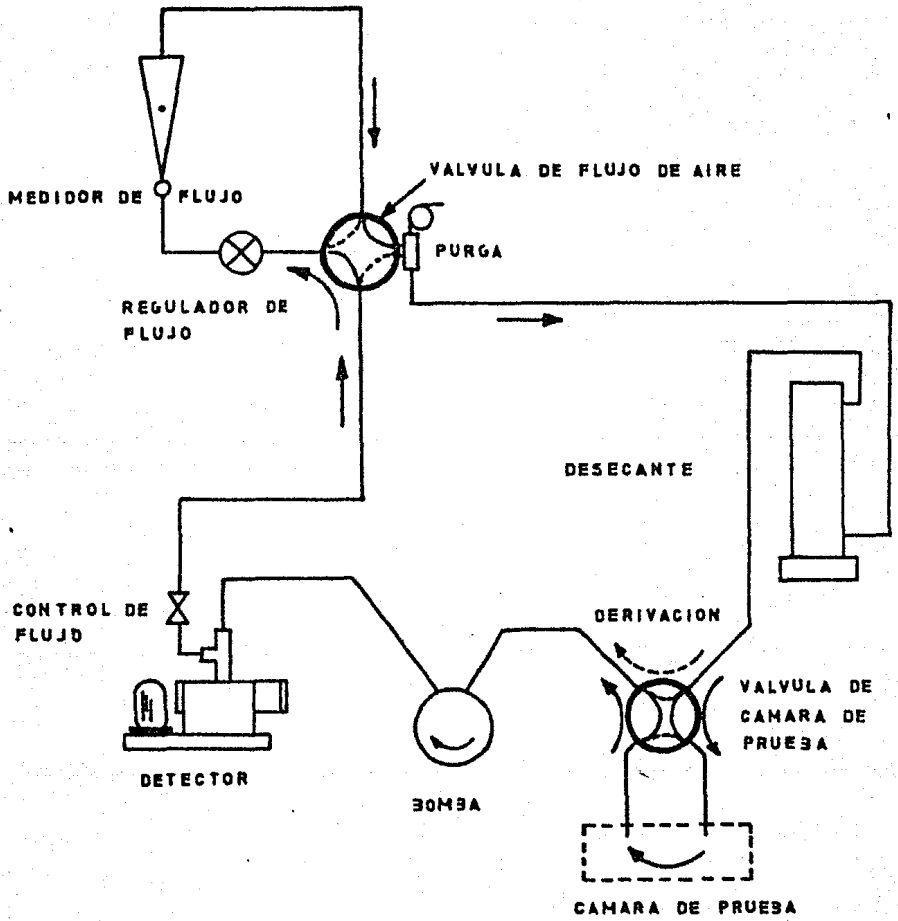


FIGURA 3.11 SISTEMA DE MEDICION DEL "PERMATRAN W"

una relación determinada por la velocidad de purga del aire seco y la velocidad de transmisión de humedad a través de la muestra. Si la velocidad del flujo de aire dentro de la celda se mantiene casi constante, el vapor de agua en la línea de salida estará determinado por la velocidad de transmisión de la muestra. El vapor de agua a la salida de la celda de difusión se registra por medio de un detector infrarrojo. En el intervalo de concentración de interés, quedan impresos los valores de transmisión de vapor de agua (velocidad) a través de la película en una gráfica de registro.

A la película laminada (doble película de polipropileno biorientado) en estudio, se le hicieron determinaciones en la cara interna (sin impresión) y la cara externa. La gráfica de registro obtenida se observa en la GRAF. 3.1,

Los resultados de la determinaciones fueron los siguientes:

Cara interna (HR=90% y 38°C) = 252 mV = 2.52 g/día m²

Cara externa (HR=90% y 38°C) = 245 mV = 2.45 g/día m²

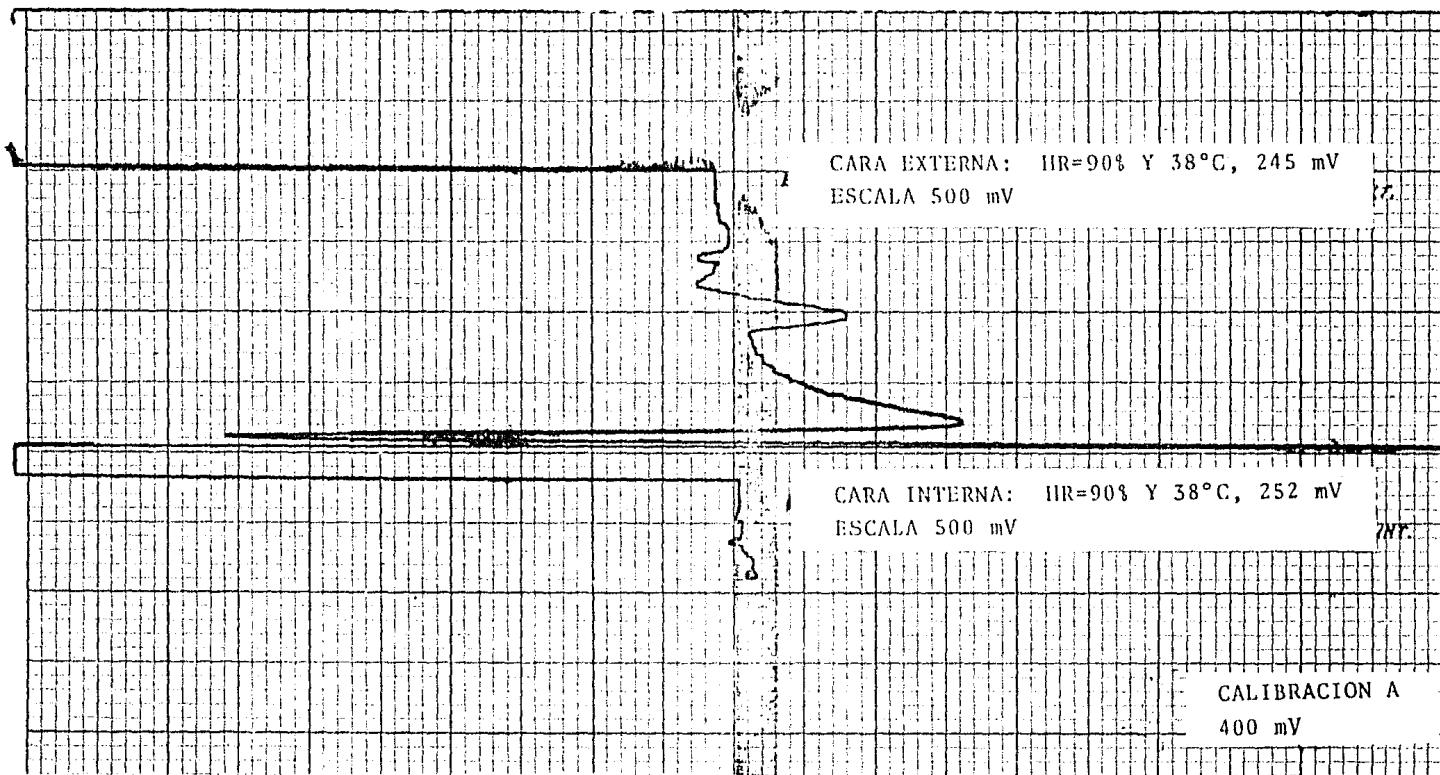
Nota: 400 mV = 4 g/día m²

Transmisión de vapor de agua promedio (\bar{x}) = 2.49

s (desviación estándar) = 0.04

s_m (error estándar de la media) = 0.04

TRANSMISION DE VAPOR DE AGUA = (2.49 ± 0.04) g/día m²



GRAFICA 3.1 VELOCIDAD DE TRANSMISION DE VAPOR DE AGUA EN PELICULA DOBLE DE POLIPROPILENO - BIORIENTADO.

El valor anterior indica una barrera media a la transmisión de vapor de agua tendiente a alta, de acuerdo con la tabla 3.1.

TABLA 3.1 CLASIFICACION DE PELICULAS Y LAMINADOS SEGUN SU VELOCIDAD DE TRANSMISION DE VAPOR DE AGUA

Muy buena barrera:	
Barrera alta al vapor de agua	menos de 1 g/día m ²
Barrera mediana	1 a 50 g/día m ²
Barrera mala:	
Barrera baja al vapor de agua	más de 50 g/día m ²

FUENTE: "OPERATING MANUAL FOR THE PERMATRAN W, WATER VAPOR -- TRANSMISSION RATE TESTER FOR FILMS AND PACKAGES", MOCON 1978.

3.5.4.2 Transmisión de oxígeno

La permeabilidad al oxígeno se define como el volumen de oxígeno transmitido por unidad de tiempo y área.

Para esta determinación el aparato que se utilizó fue el "OX-TRAN 100". El "OX-TRAN 100" determina la velocidad de transmisión de oxígeno (O_2TR) en un intervalo de temperatura preseleccionado que va desde la temperatura ambiente hasta los $70^{\circ}C$. El instrumento posee una cámara de difusión de 100 cm^2 dentro de la cual se coloca la muestra y un detector eléctrico específico de oxígeno (FIG. 3.12). La información se registra en una carta.

Con la excepción de cloro libre, el detector no responde a otros gases, incluyendo el vapor de agua. Las burbujas de vidrio integradas proporcionan los medios para controlar la humedad ambiental haciendo posible realizar determinaciones bajo una variedad de condiciones de humedad relativa que va de 0 a 100%.

La potencia útil del detector eléctrico del OX-TRAN está basado en el fundamento electro-químico que describe la Ley de Faraday, es decir, en la relación cuantitativa entre la cantidad de corriente eléctrica que se usa y el volumen de la reacción química que se produce por dicha corriente.

Como el instrumento no utiliza vacío o grandes presiones diferenciales, en consecuencia, no existen problemas de sella-

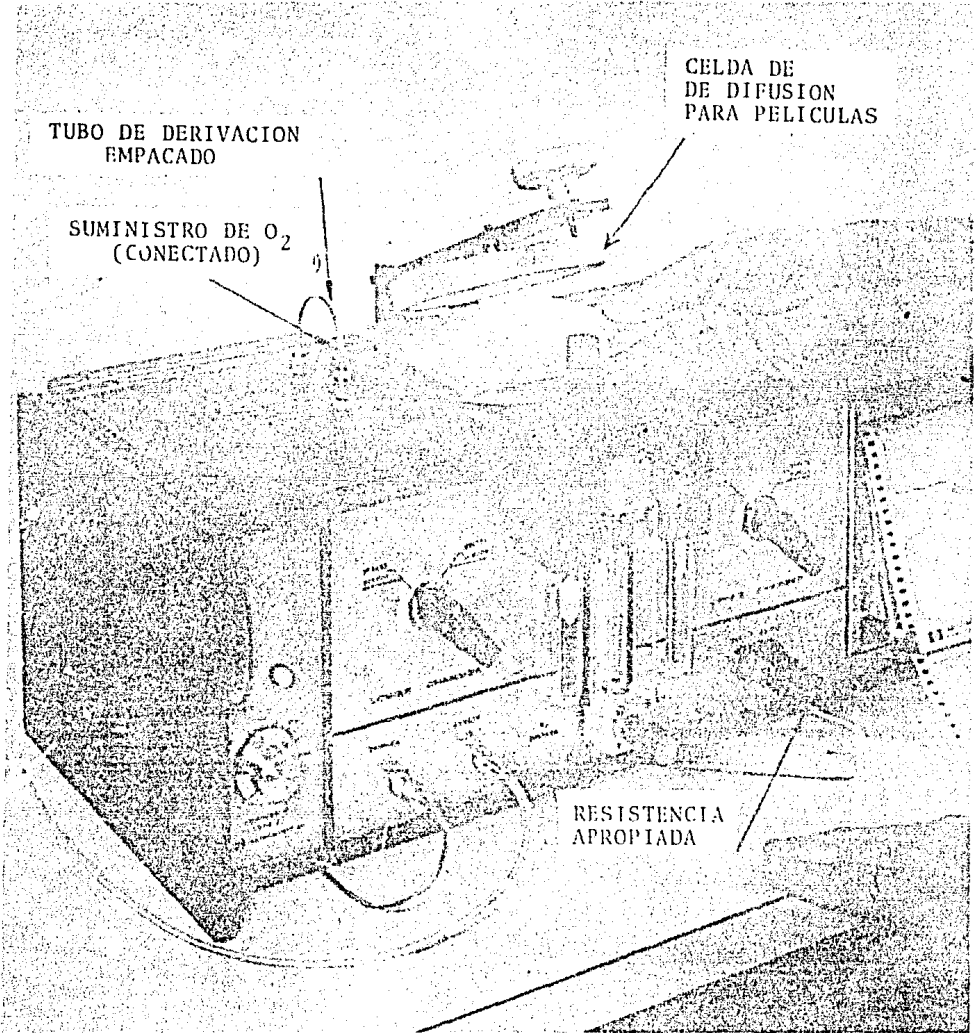


FIGURA 3.12 OX-TRAN 100 LISTO PARA PRUEBA

do o empaques. No se requieren baños de inmersión para mantener temperatura constante.

Cuando una muestra se coloca dentro de la cámara de difusión de 100 cm^2 , ambos lados del material se purgan inicialmente con un gas acarreador libre de oxígeno para remover el oxígeno residual del sistema y de la muestra.

Cuando se ha establecido una lectura de cero constante en la gráfica, un lado de la muestra se expone a oxígeno mientras que, el gas acarreador continúa fluyendo por el otro lado de la misma, llegando hasta el detector eléctrico de oxígeno como se observa en la FIG. 3.13.

Después de un corto intervalo de tiempo, las primeras moléculas de oxígeno difundidas a través de la barrera son transportadas por el gas acarreador hasta el detector. Como se muestra en la gráfica obtenida del registrador (GRAF. 3.2), la línea generalmente se eleva, para establecerse finalmente un valor representativo del equilibrio de la velocidad de transmisión de oxígeno a través de la barrera. Cabe resaltar que esta velocidad de transmisión en equilibrio es independiente de la velocidad de flujo del gas acarreador.

A la película laminada (doble película de polipropileno biorientado) en estudio, se le hicieron determinaciones tanto en la cara interna (sin impresión) como en la cara externa. La gráfica de registro obtenida se observa en la GRAF. 3.2.

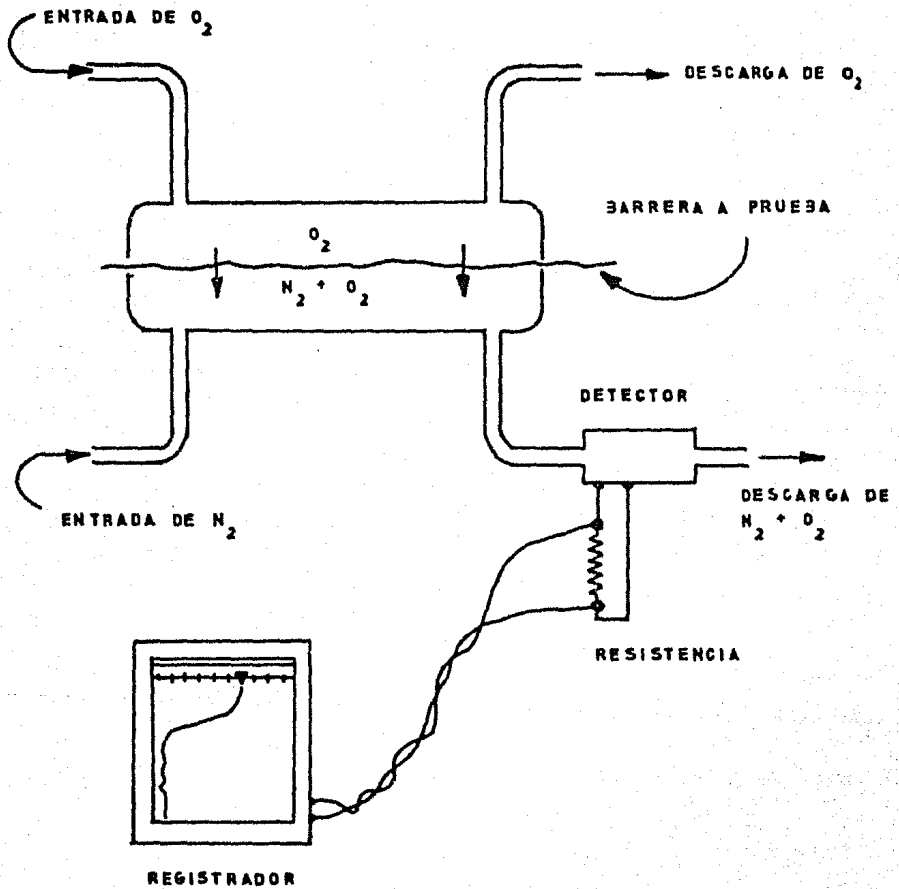
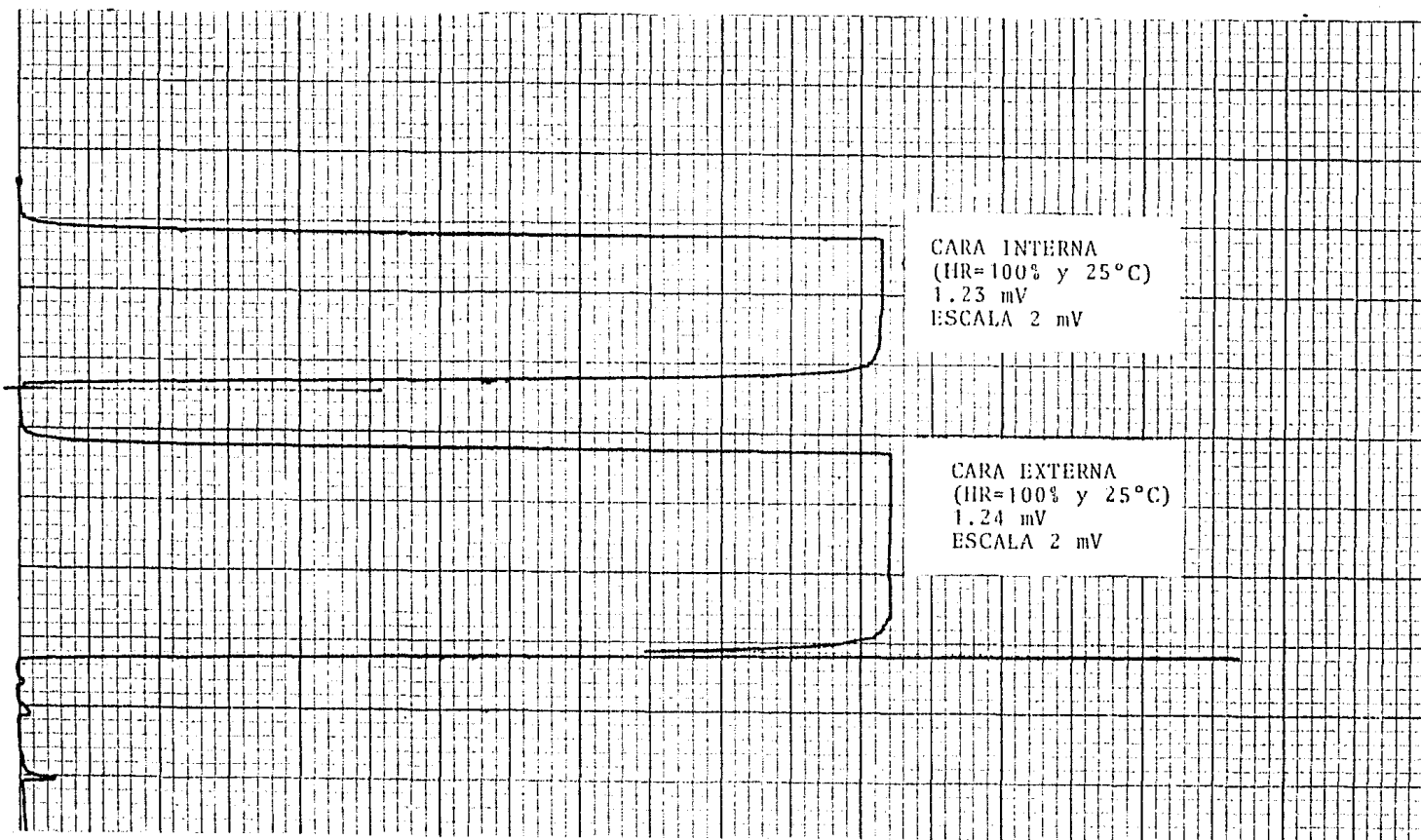


FIG. 3.13 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL SISTEMA DEL "OX-TRAN 100"



GRAFICA 3.2 VELOCIDAD DE TRANSMISION DE OXIGENO EN PELICULA DOBLE DE POLIPROPILENO BIORIENTADO.

Los resultados de estas pruebas fueron los siguientes:

Cara interna (HR=100% y 25°C) = 1.23 mV = 123.0 cc/m² día

Cara externa (HR=100% y 25°C) = 1.24 mV = 124.0 cc/m² día

Nota: 1 mV = 100 cc/m² día

Estos resultados deben dividirse entre 0.7631, que es el factor de corrección dadas las condiciones de la ciudad de México. Cabe aclarar que la muestra patrón en Estados Unidos (lugar de origen del instrumento) reporta un valor de 61 cc/m² -- día mientras que en la ciudad de México reporta 40-45 cc/m² -- día, siendo necesario un factor que correlacione estos datos con los obtenidos en el lugar donde fue calibrado el instrumento.

Finalmente, los resultados se multiplican por otro factor. Como la prueba se realizó utilizando aire, los valores de -- transmisión de oxígeno obtenidos representan el 21% de los valores que pudieron obtenerse si se hubiera utilizado oxígeno puro (100%). En tal circunstancia es necesario transformar las velocidades obtenidas con aire a valores equivalentes a 100% -- de oxígeno multiplicando los resultados obtenidos por 4.8.

Cara interna (HR=100% y 25°C) = 773.69 cc/m² día

Cara externa (HR=100% y 25°C) = 779.98 cc/m² día

Transmisión de oxígeno promedio (\bar{x}) = 776.84

s (desviación estándar) = 3.15

s_m (error estándar de la media) = 3.15

TRANSMISION DE OXIGENO = (776.84 ± 3.15) cc/m² día

Cabe señalar que este valor reporta una película que presenta una barrera regular tendiente a pobre al oxígeno de acuerdo con la tabla 3.2. Esta condición es indeseable en la muestra, considerando que se utiliza como envoltura de papas y que debe evitar posibles oxidaciones en el producto.

Al observar a simple vista con minuciosidad la muestra, se detectaron orificios, responsables de los altos valores de transmisión de oxígeno reportados, que son producto de un inadecuado control de calidad.

TABLA 3.2 CLASIFICACION DE PELICULAS Y LAMINADOS SEGUN SU VELOCIDAD DE TRANSMISION DE OXIGENO

Barrera extremadamente buena	desde menos de 1 a 10 cc/m ² día
Barrera buena	10 a 50 cc/m ² día
Barrera regular	50 a 1000 cc/m ² día
Barrera pobre	más de 1000 cc/m ² día

FUENTE: "OPERATING MANUAL FOR THE OX-TRAN 100, OXYGEN PERMEABILITY TESTER", MOCON 1978.

3.5.4.3 Resistencia a las grasas y aceites

Esta prueba proporciona un valor relativo de la resistencia de las películas al paso de aceite y grasas, que es de importancia cuando éstas se utilizan en el envasado de alimentos.

Quando un alimento contiene aceites o grasas y es empacado en un material que presenta baja resistencia, origina unas manchas que por la acción del oxígeno del aire, dan lugar a la rancidez de estos componentes proporcionando sabores desagradables a los alimentos.

Para esta prueba el material en estudio se coloca sobre una base plana de vidrio; con una pipeta se deposita 1 ml de aceite de ricino y se inicia la medición del tiempo, medición que se interrumpe en el momento que el aceite empieza a humedecer el material. Este humedecimiento se detecta por la aparición de la mancha de aceite en la cara inferior del material.

El laminado de polipropileno biorientado en estudio, no permitió el paso de aceite en un día completo de prueba, únicamente la formación de una capa uniforme de aceite. Por lo que, se reporta como excelente su barrera a las grasas y aceites.

3.6 Discusión y conclusiones

Para efectos de comparación, se presentan las propiedades de otras películas de polipropileno junto con las obtenidas experimentalmente del laminado de polipropileno en estudio en la tabla 3.3.

Como se puede observar, por tratarse de un laminado de película doble, su peso base así como su espesor, son casi el doble de los reportados para las películas simples.

Por otra parte, la orientación modifica significativamente las propiedades de las películas, ya que tanto en las pruebas de tensión y elongación, resistencia al impacto y resistencia al rasgado, los valores experimentales son muy próximos a los reportados en bibliografía para películas simples de polipropileno orientado balanceado y polipropileno orientado metalizado, mientras que en relación a la película de polipropileno no orientado, las discrepancias son muy notables en todas las pruebas, exceptuando la resistencia a las grasas y aceites, en donde para todas las películas la resistencia es excelente.

En relación al brillo y opacidad, no fue posible establecer comparación alguna, a falta de datos bibliográficos.

Finalmente, es importante señalar que quizás, no sean evidentes las ventajas que presenta un laminado sobre las películas simples a partir de los datos tabulados, a excepción de los reportados en resistencia al impacto, resistencia al rasga

POLIPROPILENO

	PELICULA DOBLE/ BIORIENTADO	PELICULA SIMPLE/ NO ORIENTADO	PELICULA SIMPLE/ ORIENTADO/BALANCEADO	PELICULA SIMPLE/ ORIENTADO/METALIZADO
GENERALES				
Peso base (g/m ²)	50.31 ± 0.05	22.85	23.00	23.00
Espesor (mm)	0.053 ± 0.0002	0.0254	0.0254	0.0254
OPTICAS				
Brillo (%)	67.60 ± 1.12	-	-	-
Opacidad (%)	59.71 ± 1.11	-	-	-
MECANICAS				
Resistencia a la tensión (kg/cm ²) ASTM D-882	DT-1 066.67 ± 19.10 DL-17.92 ± 0.62	211.11-633.33	1 759.25-2 111.10	1 337.03-2 251.84
Elongación (%) ASTM D-882	DT-86.88 ± 4.59 DL-27.29 ± 1.41	400-800	60-100	50-400
Resistencia al impacto (kg-cm)	8.60 ± 0.99	1-3	5-15	5-15
Resistencia al rasgado (g/mm Elmendorf) ASTM D-1 922	DT-448.34 ± 4.29 DL-271.34 ± 5.60	1 574.80-12 992.13	157.48-236.22	157.48-236.22
QUIMICAS				
WVTR (g/24 h/m ²) a 38°C y HR=90% ASTM E-96	2.49 ± 0.04	7.75-10.08	4.65-6.20	1.55
Permeabilidad al oxígeno (cc/24 h/m ²) a 25°C y HR=0% ASTM D-1434	776.84 ± 3.15*	1 302.00 - 6 432.51	1705.00	46.50
Resistencia a las grasas y aceites ASTM D-722	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE

Los valores reportados de las películas simples fueron tomados de "PROPERTIES OF FILMS" de la revista MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA 1981-1982

DT - dirección transversal
DL - dirección longitudinal

* para esta prueba HR=100%

do y transmisión de vapor de agua, si consideramos que aún cuando las técnicas empleadas son las especificadas por ASTM, pueden existir variaciones en cuanto a condiciones de prueba y sobre todo en la calidad de las películas (defectos tales como orificios, variaciones en el espesor, etc.), que tienen influencia significativa en los valores obtenidos. El laminado en estudio era de calidad dudosa, en tanto que presentaba una gran cantidad de orificios observables a simple vista. Esta calidad se reflejó en la prueba de transmisión de oxígeno, donde se observa una aproximación entre el valor obtenido experimentalmente del laminado en estudio y el reportado en bibliografía para la película simple de polipropileno orientado balanceado, que no se puede considerar aceptable, en tanto que el laminado es una película doble de polipropileno biorientado, y como tal, su permeabilidad al oxígeno debe ser mínima, además de ser una condición deseable al tratarse de un material que se emplea como envoltura de papas y que debe evitar posibles oxidaciones en el producto.

En conclusión, la película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura de papas fritas presenta:

- (1) Propiedades mecánicas adecuadas para soportar esfuerzos de la maquinaria de producción, llenado y manejo.
- (2) Tiene además excelente resistencia a las grasas y aceites, propiedad desde luego aceptable si se toma en cuenta que es envoltura de un producto con más de 36%

en grasas (50).

- (3) Su barrera al vapor de agua es media, tendiente a alta, protegiendo al producto de la ganancia de humedad de los alrededores y por tanto conservando la consistencia característica de la fritura.
- (4) Su barrera al oxígeno es media, tendiente a pobre, debido a la gran cantidad de orificios que presentaba. Esta propiedad desde luego, es inadecuada en la envoltura de un producto de rápida oxidación.
- (5) Por lo tanto, el laminado en estudio no es apropiado para ser envoltura de frituras cuyo tiempo de exhibición para la venta sea prolongado, dada su elevada -- transmisión de oxígeno, aún cuando sus demás propiedades sean idóneas al producto.

C A P I T U L O I V

MIGRACION DE COMPONENTES PLASTICOS HACIA LOS ALIMENTOS

4.1 Generalidades

Para comprender la migración en alimentos relacionada a los envases plásticos es necesario en principio diferenciar los diversos daños que se pueden presentar en los mismos, a fin de establecer la base conceptual que permita el estudio de las posibles interacciones.

Con este fin, en el presente capítulo se efectúa esta diferenciación de los daños en alimentos, se define el modelo básico para el sistema alimento-plástico-ambiente, se delinean todas las interacciones teóricamente posibles entre los alimentos, los plásticos y el ambiente así como los posibles efectos de estas interacciones sobre los alimentos y los plásticos para finalmente describir los principios de evaluación de la inocuidad y la evaluación práctica de la migración.

En relación a este último punto, a fin de mostrar la aplicación de la evaluación práctica de la migración en alimentos, se determinaron experimentalmente solventes residuales en una película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura para papas fritas, por medio de cromatografía de gases, evaluando directamente en el plástico los componentes residuales.

4.1.1 Daños al alimento en ausencia de protección

Es teóricamente posible hacer una distinción por un lado, entre los cambios microbiológicos y por el otro, los efectos puramente químicos y físicos. En la práctica es muy difícil la diferenciación, ya que bajo condiciones reales ambos procesos tienen lugar simultáneamente y bien pueden ser reacciones secuenciales, por ejemplo, efectos químicos debidos a metabolitos biológicos.

La distinción es importante desde el punto de vista de los plásticos para el envase, por las siguientes razones:

- (a) Cualquier envase plástico de buena calidad es impermeable a los microorganismos. En consecuencia, si un alimento estéril es envasado en una envoltura plástica sellada adecuadamente, no promueve los cambios microbiológicos que puedan tener lugar.
- (b) Por otro lado, los cambios químicos o físicos pueden continuar ocurriendo a causa de reacciones del propio alimento, o debido a que los plásticos no son impermeables a gases tales como el oxígeno, dióxido de carbono o agua.

4.1.2 Daños al alimento relacionados a los plásticos

Considérense dos ejemplos simples: una taza de plástico conteniendo café caliente, y un envase de plástico con fresas congeladas; el café debe mantenerse caliente, mantener su sa-

bor, ser seguro y no presentar riesgos a la salud al tomarlo; la taza debe ser económica, fácil de usar y disponible. Por otra parte, las fresas congeladas deben mantenerse frías, su calidad y sabor se deben mantener, no presentar peligros a la salud y no interferir con otros productos almacenados en las proximidades; el envase debe ser también económico, fácil de usar, llenar y estar disponible.

Todos los requerimientos enlistados anteriormente, son necesidades detalladas que comprenden dos aspectos importantes: la tecnología de los plásticos y la distribución de alimentos.

Todos los requerimientos básicos, pueden ser resumidos en términos de las relaciones entre el alimento, los plásticos y el ambiente. La palabra ambiente cubre dos conceptos, el local (micro) y el general (macro). El ambiente local comprende as-pectos que afectan inmediatamente al sistema, por ejemplo, las manos que manipulan la taza de café, las condiciones de refri-geración en las fresas, etc. El ambiente general (macro) implica la totalidad de la ecología en relación con el problema, o-rigen de los materiales y su disposición en la cadena ecológi-ca. El ambiente local está incluido en el sistema alimento----plástico-ambiente, el cual es la base conceptual para el estu-dio de sus posibles interacciones.

4.1.3 Modelo básico

Antes de que se pueda realizar cualquier estudio del sis-tema alimento-plástico-ambiente, es necesario definir un mode-

lo básico. Esto se muestra en la FIG. 4.1. Esencialmente, las interacciones son definidas como aquellas que son causadas por la interposición de los plásticos entre los alimentos y su medio ambiente.

Los efectos de interacción máxima tienen lugar cuando el alimento está totalmente envuelto por el plástico. Esta situación se da en los envases cerrados y en la mayoría de los empaques. Algunas de las interacciones son sustancialmente reducidas, o pueden no existir, con envases abiertos o plásticos utilizados intermitentemente para el contacto con alimentos, en este caso, se aplica particularmente a las interacciones con el ambiente, puesto que el alimento está sustancialmente expuesto al ambiente. Sin embargo, aún aquí la distinción no es absoluta, en tanto que un alimento en un recipiente abierto estará expuesto a la atmósfera, continuará protegido del contacto con superficies y del contacto con la piel humana u otros contaminantes externos durante el transporte. El modelo básico (FIG. 4.1), cubre todos los casos importantes.

Los componentes individuales del sistema son por sí mismos complejos. Muy pocos alimentos son compuestos simples y la mayoría son muy complejos. Los plásticos también no son estructuras simples, ya que hay variaciones en cuanto a especies y pesos moleculares. El ambiente es también manifestante de todo un sistema por sí mismo.

Para los propósitos del presente trabajo, los alimentos,

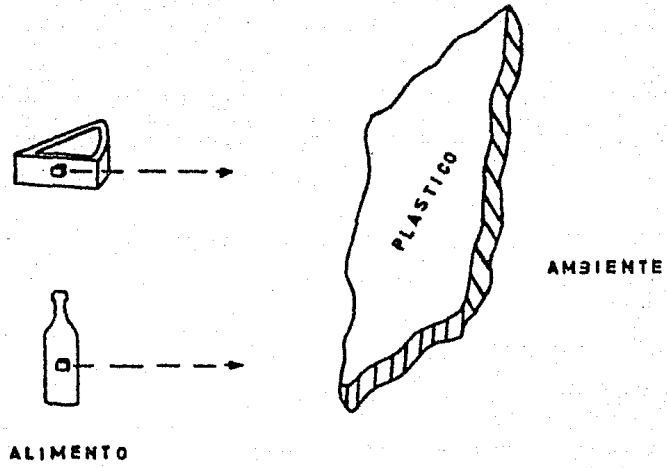


FIGURA 4.1 MODELO BASICO: SISTEMA ALIMENTO-PLASTICO-AMBIENTE

los plásticos y el ambiente se dividen en una serie de componentes tal como se muestra en la tabla 4.1. Estas divisiones son simplificaciones, en cuanto a que el número de componentes es ilimitado. Cada tipo de componente incluye muchos compuestos, pero su comportamiento puede ser estudiado colectivamente.

Los componentes son definidos como sigue:

(a) Alimentos

- Componentes volátiles. Son definidos como aquellos que bajo las condiciones fisicoquímicas adecuadas, son capaces de moverse a través o desde el alimento.
- Componentes no volátiles. Son aquellos que permanecen en el alimento.

(b) Plásticos

- Polímeros. Son definidos como componentes de alto peso molecular predominantemente lineales en el caso de las moléculas de termoplásticos, o que forman conglomerados tridimensionales en el caso de los termoestables.
- Componentes volátiles. Se definen exactamente de la misma forma que en los alimentos.
- Aditivos. Son componentes no poliméricos adicionales en la fabricación del polímero original.

TABLA 4.1 COMPONENTES DE LOS ALIMENTOS, LOS PLASTICOS Y EL AMBIENTE

ALIMENTO	PLASTICO	AMBIENTE
Componentes volátiles	Polímero	Vapor
Componentes no volátiles	Componentes volátiles	Olores
	Aditivos	Microorganismos
	Componentes residuales	Macroorganismos
		Radiación
	INTERFASE	INTERFASE

FUENTE: "GAS CHROMATOGRAPHY OF COATING MATERIALS", HAKEN J.K. 1974.

- Componentes residuales. Son aquellas trazas de materias primas que no reaccionaron para formar el polímero en el proceso de fabricación original, y que no fueron removidos por una purificación subsecuente. Para los termoplásticos comprenden solventes y monómeros sin reaccionar, y en los termoestables -- reactivos en exceso.

(c) Ambiente

- Vapor de agua. Está incluido dentro de los componentes inodoros que pueden difundirse a través de los plásticos. Los materiales incluidos son: aire, agua y dióxido de carbono, aunque en ciertas situaciones otros materiales pueden ser importantes.
- Olores. Son componentes que pueden acompañar al alimento o a los plásticos.
- Microorganismos. Incluyen bacterias, virus y hongos.
- Macroorganismos. Son plagas y roedores, siendo los más importantes las ratas, ratones e insectos barrenadores como la langosta.
- Radiación. Incluye todas las radiaciones a que pueden ser sometidos los alimentos y los plásticos. La más importante es la ultravioleta (uv), la cual los puede afectar significativamente, pero otras radia-

ciones (electromagnética utilizada para esterilización) pueden tener especial relevancia en situaciones especiales.

4.1.4 Interacciones

La tabla 4.2 enlista todas las posibles interacciones térmicas entre los alimentos, los plásticos y el ambiente, además de enumerar los posibles efectos de las interacciones sobre los alimentos y los plásticos.

4.2 Migración

La migración es la transferencia de masa entre el material de envase, el alimento a envasar y el entorno, si bien, el término se aplica más específicamente a la transferencia de masa del envase al producto envasado. (35)

En general, la transferencia de masa del alimento al envase, o de éste al ambiente, es poco importante, si bien, en ocasiones, puede tener interés desde el punto de vista tecnológico (integridad del envase, pérdida de sustancias conservadoras del alimento, etc.), sin embargo, el paso de materia del envase al alimento, particularmente en los materiales plásticos, siempre constituye un problema a considerar por sus implicaciones tecnológicas y toxicológicas.

Los polímeros utilizados para la fabricación de envases gozan de una elevada inercia química y difícilmente pueden migrar al alimento envasado. Por otra parte, no son absorbidos -

TABLA 4.2 INTERACCIONES

INTERACCIONES No.	COMPONENTE	DESDE	HACIA	AL ALIMENTO	AL PLASTICO
1	No volátil	Alimento	Plástico	Pérdida de la calidad	Deterioro de las props. mecánicas y apariencia
2	No volátil	Alimento	Ambiente	Efecto insignificante	Efecto no directo
3	Volátil	Alimento	Plástico	Daño; pérdida de la calidad	Efecto insignificante
4	Volátil	Alimento	Ambiente	Daño; pérdida de la calidad	Efecto no directo
5	Polímero	Plástico	Alimento	Adulteración; peligroso tóxico	Efecto generalmente insignificante
6	Polímero	Plástico	Ambiente	No hay efecto	Efecto insignificante
7	Volátil	Plástico	Alimento	Daño; pérdida de la calidad	Efecto insignificante
8	Volátil	Plástico	Ambiente	No hay efecto	Efecto insignificante
9	Aditivo	Plástico	Alimento	Daño; peligro tóxico	Deterioro mín. de props. mecánicas y apariencia
10	Aditivo	Plástico	Ambiente	Efecto no directo	Deterioro mín. de props. mecánicas y apariencia
11	Reactantes residuales	Plástico	Alimento	Daño; peligro tóxico	Efecto insignificante
12	Reactantes residuales	Plástico	Ambiente	No hay efecto	Efecto insignificante
13	Vapor	Ambiente	Plástico	Efectos indirectos en la calidad	Deterioro de las props. mecánicas y apariencia
14	Vapor	Ambiente	Alimento	Peligro tóxico; pérdida de la calidad; daño	Efecto no directo
15	Olores	Ambiente	Plástico	Daño	Daño
16	Olores	Ambiente	Alimento	Daño	Efecto insignificante
17	Microorganismos	Ambiente	Plástico	Efecto no directo, pero puede permitir la interacción 18	Deterioro de las propiedades y apariencia
18	Microorganismos	Ambiente	Alimento	Alteración, peligro tóxico y daño	Efecto no directo
19	Microorganismos	Ambiente	Plástico	Efecto no directo, pero puede permitir la interacción 20	Destrucción parcial o completa
20	Microorganismos	Ambiente	Alimento	Serios daños; peligro tóxico	Asociado con la interacción 21
21	Radiación	Ambiente	Plástico	Efecto no directo	Deterioro de las props. mecánicas y apariencia
22	Radiación	Ambiente	Alimento	Pérdida de la calidad, daño; peligro tóxico	No hay efecto directo

"INTERACCIONES"

PLASTICS IN CONTACT WITH FOOD

J.H. BRISTON AND L.L. KATAN

FIRST EDITION

ENGLAND, 1974

por el organismo humano, por lo que pueden considerarse como "no tóxicos". Ahora bien, como se ha comentado en capítulos anteriores, las materias plásticas, generalmente van acompañadas de otros componentes minoritarios, los cuales pueden pasar fácilmente a través del polímero e incorporarse al producto envasado. Estos componentes minoritarios susceptibles a migrar son de distinta naturaleza, y son los siguientes:

- (a) Monómeros residuales no polimerizados o polímeros de bajo peso molecular, originados por defectos de la polimerización o por degradación de los polímeros durante los tratamientos térmicos propios de la elaboración del material.-
- (b) Aditivos adicionados intencionalmente al polímero para modificar sus propiedades físicas o hacerlos aptos para su mecanización (por ejemplo, ésteres del ácido sebácico utilizados como plastificantes; alquifenoles como antioxidantes; etc.).
- (c) Sustancias de bajo peso molecular que no están directamente en contacto con el alimento, sino adyacentes al material plástico, tales como adhesivos en películas laminadas, barnices y tintas de impresión, etc. Estas sustancias, en determinadas circunstancias, pueden migrar a través del plástico hasta el alimento envasado en forma de solventes.

4.2.1 Principios de evaluación de la inocuidad

La FIG. 4.2 ilustra todo el procedimiento de evaluación de la inocuidad para un componente plástico (F_1) en contacto con un alimento dado (E_1). Como se puede observar en la figura, existen dos líneas de estudio que permiten establecer la ingestión máxima total per cápita de componentes (Q_1) e ingestión diaria aceptable per cápita (ADI_1). La diferencia entre ambas líneas es puramente práctica; la línea de la izquierda es tecnológica y socioeconómica estando totalmente asociada con los plásticos, mientras que la línea de la derecha es totalmente toxicológica y está asociada con el componente.

Las líneas se unen para formar una cadena lógica (con ramificaciones). Para el toxicólogo la respuesta más importante es la desigualdad $ADI_1 > Q_1$, satisfaciéndose esto, puede establecerse el criterio de seguridad. Para el productor de plásticos, sin embargo, indudablemente la respuesta requerida es la concentración máxima permitida y segura del componente (F_1) en los plásticos.

El procedimiento debe ser repetido para todos los componentes plásticos, lo que parece complicado, pero:

- (a) La línea derecha de la FIG. 4.2 es el procedimiento estándar para aditivos en alimentos directos (y realmente para nuevos productos alimenticios) así como también para otros contaminantes ambientales. Por lo que ADI_1 puede ser determinada por los toxicólogos --

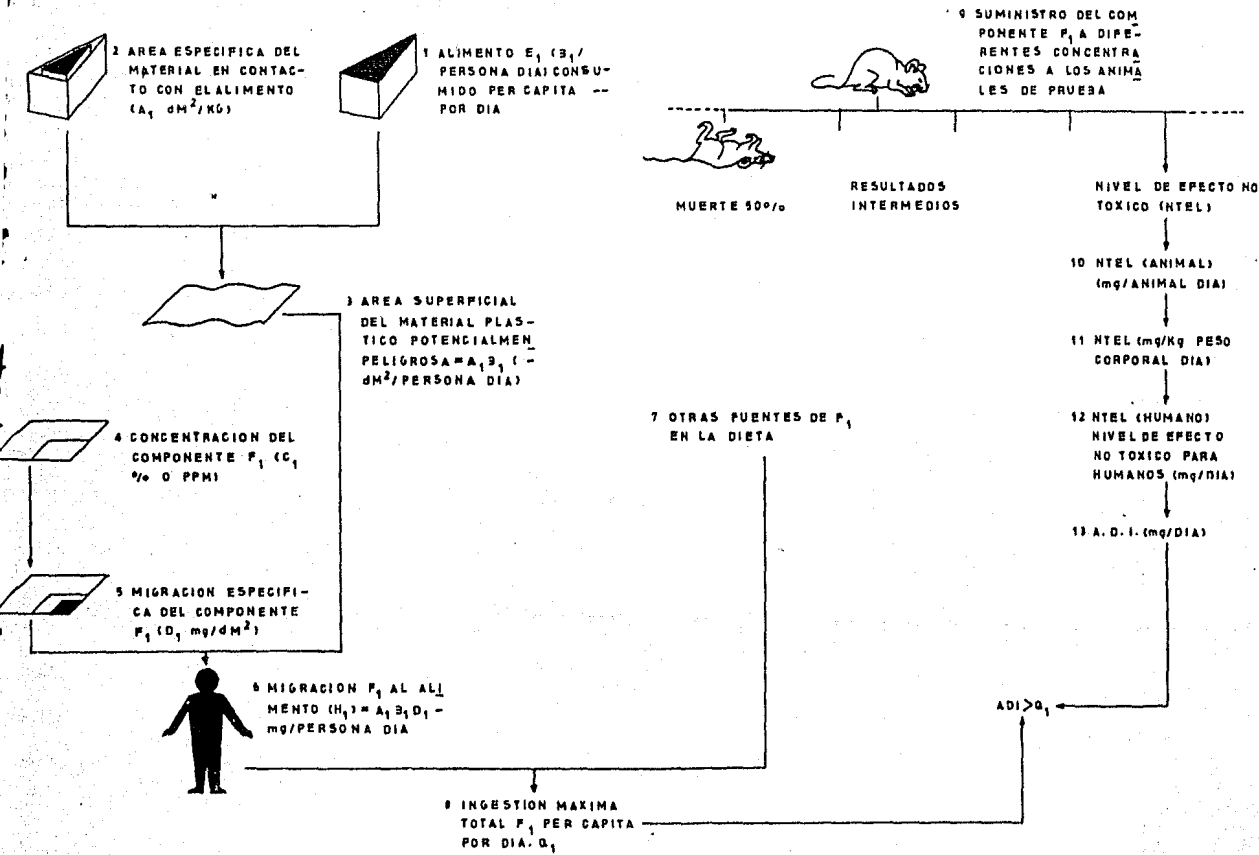


FIGURA 4.2 METODOLOGIA PARA EVALUAR LA INOCUIDAD DE UN COMPONENTE.

F_1 COMPONENTE PLASTICO EN CONTACTO CON EL ALIMENTO

E_1 ALIMENTO

Q_1 INGESTION MAXIMA TOTAL PER CAPITA DEL COMPONENTE

ADI INGESTION DIARIA ACEPTABLE PER CAPITA

FUENTE: "PLASTICS IN CONTACT WITH FOOD", BRISTON J.H., KATAN L.L. 1974.

sin necesidad de que intervenga el productor de plásticos.

- (b) Aunque para una evaluación científica completa, el procedimiento en todos sus pasos es esencial, algunas metodologías más cortas han sido desarrolladas (eliminación de algunos pasos del procedimiento completo).
- (c) En los casos prácticos, los peligros a la salud son casi siempre mínimos. Los niveles prácticos de Q_1 están por debajo del correspondiente ADI_1 . También algunos de los pasos incluyen inevitablemente aproximaciones. De aquí que no se requiere gran precisión en las determinaciones.

A continuación se hace una breve descripción del procedimiento de evaluación de la inocuidad para un componente plástico (F_1) en contacto con un alimento dado (E_1):

PASO 1 Consumo del alimento

Para determinar el consumo del alimento, existen varias técnicas aproximadas que pueden ser adoptadas:

- (a) Usar el consumo de alimentos total per cápita (derivable de las estadísticas nacionales), con distinción de los alimentos en los cuales la migración es mayor.
(12)
- (b) Clasificar los alimentos en grupos y calcular separadamente para cada grupo (considerándolo homogéneo) su

comportamiento en relación a los plásticos,

- (c) Determinar el consumo para un alimento específico y restringir su uso hasta sus derivados. Este método es casi siempre aplicado a la leche y sus derivados, rara vez a otros alimentos.

PASO 2 Area específica en contacto con el alimento

Este es aún más difícil para evaluarse que el paso 1, ya que:

- (a) La tecnología del envase cambia rápidamente
- (b) Es preciso considerar las innovaciones
- (c) Algunos materiales plásticos pueden ser utilizados en contacto con un alimento junto con materiales no plásticos.
- (d) Es difícil definir el área de contacto real para alimentos no homogéneos.
- (e) Los alimentos pueden estar mezclados (o ser mezclas).
- (f) Si algunas capas del material son utilizadas (laminados) sólo la capa interior está en contacto directo con el alimento.

Por lo tanto, cualquier estadística del uso de plásticos, debe ser modificada por estos aspectos.

En algunos casos puede ser necesario realizar una evaluación directa, por ejemplo, las películas plásticas en contacto

con la leche (en países donde ésto se ha convertido en un método ampliamente aceptado para el envase y distribución de la leche). En tales casos, el área específica es fácilmente obtenida del envase actual en uso y que normalmente es del orden de 500 cm^2 por litro. (12)

PASO 3 Area superficial de los plásticos potencialmente peligrosa

Como se observa en la FIG. 4.2, el paso 3 se deriva de los pasos 1 y 2 donde se permiten resultados cuantitativos. Puede notarse que este procedimiento permite un número considerable de aplicaciones de acuerdo a los diferentes alimentos (o grupos de alimentos) y plásticos empleados.

PASO 4 Concentración del componente plástico

Como se muestra en la FIG. 4.2, aún cuando la concentración (C_1) es un parámetro básico del cual la desigualdad $ADI_1 > Q_1$ se deriva, es mucho más usual y útil determinar C_1 , es decir, la concentración máxima permitida, que la otra información.

PASO 5 Migración específica

Este es el más difícil de todos los pasos y las principales razones son las siguientes:

- (a) Varios mecanismos pueden operar, dependiendo del sistema componente plástico-alimento.
- (b) Los factores ambientales locales como temperatura y a

agitación, tienen importantes efectos.

(c) Los análisis de los componentes a muy bajos niveles son extremadamente difíciles.

(d) Los cambios del propio alimento durante el almacenamiento no sólo complican las dificultades analíticas sino que también introducen peligros tóxicos potenciales.

No es de sorprender que aún cuando exista mucha información disponible en sistemas específicos, no se cuente con una gran cantidad de trabajos publicados sobre los fundamentos. No hay una base científica aceptada, y puede ser que nunca exista, debido a los diferentes mecanismos que se presentan en cada caso.

Es importante reconocer que la migración no es una propiedad de un aditivo o un componente, ni tampoco de una formulación de componentes plásticos, pero depende en su totalidad de la formulación de componentes plásticos, del alimento en contacto con él y del entorno o ambiente. Lo anterior es importante teóricamente en relación a todas las propiedades físicas y químicas que intervienen en el sistema plástico-alimento. En la práctica, sólo dos factores son importantes: temperatura y movimiento (agitación, vibración). (22)

Existen muchas formas de clasificar la migración. La siguiente clasificación se realizó en términos del mecanismo de

control limitante, de tal forma que son tres tipos los que pueden distinguirse:

Tipo 1 Sistemas no migrantes. En éstos, la migración de componentes minoritarios es nula, tanto en el propio plástico por sí mismo, como cuando se encuentra en contacto con el alimento. Se comportan de esta forma Los componentes macroscópicos (polímeros) de los materiales plásticos.

Tipo 2 Sistemas de migración independiente. La migración es significativa en ausencia de contacto con los alimentos, ya que el componente migra por sí mismo a través del material. La presencia del alimento puede acelerar la migración o, simplemente, absorber el migrante. Este mecanismo de migración tiene lugar para los monómeros residuales en materiales termoplásticos.

La migración en estos sistemas se rige por las Leyes de Difusión (Leyes de Fick), igual que para la permeabilidad. Mediante un desarrollo matemático adecuado, puede calcularse de forma teórica la cantidad de materia que se difunde, en función del tiempo. Así, por ejemplo, para una película de plástico de espesor (h), en la cual difunde una sustancia de coeficiente de difusión (D) presente con una concentración inicial (C_0), la cantidad de sustancia (M) que difunde en un tiempo (t) puede calcularse de forma simplificada por la siguiente ecuación:

$$M = 2 C_0 \sqrt{D t} / \sqrt{h}$$

El fenómeno tiene lugar hacia ambos lados del material de envase, es decir, al alimento y al entorno.

Tipo 3 Sistemas extractivos. En ellos la migración es inapreciable en ausencia de alimentos, pero significativa en su presencia. Este mecanismo de migración incluye la mayor parte de los aditivos de los materiales plásticos. También son aplicables, en este caso, las Leyes de Difusión, si bien, con la complicación adicional, en muchos, casos, de la migración del alimento al plástico, lo que acelera la extracción debido al incremento de la movilidad. Un caso especial de migración es la de componentes del plástico que se evaporan (solventes residuales) y luego se fijan en el alimento, principalmente en sus componentes lipoides. Este caso se da por ejemplo, en galletas en vasadas en películas plásticas.

PASO 6 Migración real

Este es realmente un paso aritmético:

$$\text{Migración real} = H_1 = A_1 B_1 D_1 \text{ mg/por persona/día}$$

donde:

A_1 = área específica del material plástico en contacto --
con el alimento (dm^2/kg)

B_1 = alimento (B_1) consumido per cápita por día (kg/perso)

na día)

D_1 = migración específica del componente (F_1) (mg/dm^2)

Debe aplicarse una corrección si existe sinergismo entre los componentes plásticos, de hecho, en algunos casos ésto es realmente necesario. Donde elevadas concentraciones de plastificante están presentes (por ejemplo el PVC), la migración de otros componentes puede ser afectada. En tales casos, es necesario determinar D_1 en la presencia de otros componentes importantes en concentraciones adecuadas. Con D_1 finalmente se calcula H_1 .

PASO 7 Otras fuentes del componente en la dieta

Esta es una determinación totalmente fuera del marco de los plásticos y, desde luego, de la tecnología del envase. Las fuentes potenciales varían desde las conocidas hasta las definidas como nocivas, tales como la contaminación atmosférica. Es claro que ésto es materia de las autoridades de salud pública que cuentan con la información necesaria.

PASO 8 Ingestión total máxima del componente per cápita

Siguiendo la metodología indicada por las flechas en la FIG. 4.2 se determina un valor de Q_1 , la ingestión total máxima de F_1 per cápita por día, por simple suma. Sin embargo, es frecuentemente necesario seguir los pasos 5 y 6, para llegar al 4 como respuesta. Si el paso 7 es conocido, ésto no presenta dificultad.

Deben ser considerados dos aspectos importantes al evaluarse Q_1 :

- (1) Posibles componentes que presenten sinergismo y
- (2) Componentes estrechamente relacionados

PASOS 9 AL 13

Los pasos del 9 al 13 que se muestran en la línea derecha en la FIG. 4.2 están comprendidos dentro de la investigación médica (principalmente en Toxicología) y nutricional. Por esta razón queda fuera del presente trabajo discutir en detalle la metodología a seguir en esta línea. (Para mayor información -- consultar la referencia 12).

4.2.2 Evaluación práctica de la migración

Las legislaciones alimentarias de todos los países han intrducido leyes restrictivas respecto al problema de la migración de componentes minoritarios en los materiales de envasa-do. El interés general sobre el tema es consecuencia del carácter tóxico potencial de algunas de las sustancias migrantes; - por ejemplo, estudios biológicos han puesto de manifiesto el - carácter carcinógeno de algunos monómeros, tales como el cloruro de vinilo, el estireno, etc. (35). En otros casos no hay toxicidad pero sí incorporación de sustancias extrañas, como es el caso de los solventes residuales.

Las legislaciones fijan un nivel máximo de "migración global" o contaminación genérica, que puede ser ocasionada indis-

tintamente, por una o varias sustancias migrantes. Los límites de migración global, establecidos por casi todos los países, son del orden de 50 a 60 mg/kg en el alimento, o bien 8 a 10 mg/dm² de material plástico. (35)

Para las sustancias potencialmente tóxicas, se establecen límites de "migración específica", mucho más restrictivos, teniendo además en cuenta todas las posibles fuentes de contaminación.

Por otra parte, los plásticos para envase deben cumplir ciertos requisitos de "conformidad de constitución", que se establecen, en general en base a lo que se conoce como "listas positivas", es decir, para la elaboración de un material destinado al contacto con alimentos no pueden emplearse constituyentes no autorizados por las listas positivas. (22)

Todas estas exigencias plantean problemas analíticos no siempre de fácil solución. Sería deseable evaluar la migración directamente en los alimentos que se pretende envasar, sin embargo, por ser sistemas muy complejos, la evaluación analítica no siempre es posible. Se requieren técnicas de alta sensibilidad para la detección, identificación y medida, de cantidades muy pequeñas de gran número de posibles sustancias químicas migrantes, muchas de las cuales son incluso desconocidas por los analistas. Por esta razón, la mayor parte de las legislaciones alimentarias basan su control en la utilización de medios disolventes de naturaleza simple, que simulan la acción del ali-

mento y permiten evaluar más fácilmente tanto la migración global como la específica. (15)

Los ensayos de migración se realizan manteniendo el material en contacto con el medio modelo, reproduciendo, del mejor modo posible, las condiciones reales del contacto envase-alimento, a temperatura controlada. Una vez efectuada la extracción, puede determinarse la migración global por evaporación del disolvente y pesada del residuo, o bien, la migración específica por aplicación de técnicas analíticas adecuadas (cromatografía, espectrofotometría, etc.).

4.3 Desarrollo experimental: determinación de solventes residuales en película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura de papas fritas

Como se mencionó, la migración de compuestos procedentes del envase plástico al alimento, no puede evaluarse directamente en el alimento dada la complejidad del mismo, por lo que normalmente suelen utilizarse sistemas modelo que simulan la acción del alimento y simplifican el análisis. Sin embargo, a nivel industrial, estos análisis serían prolongados, lo cual es indeseable considerando que los ritmos de producción son elevados. Por ello, en la práctica se ha recurrido a análisis aún más simplificados que utilizan técnicas de gran sensibilidad como es el caso de la cromatografía, evaluando directamente en el plástico los componentes residuales, bajo la hipótesis de que se trata de un sistema de migración independiente,

es decir, que la migración es significativa en ausencia del -- contacto con alimentos ya que el componente migra por sí mismo a través del material; la presencia del alimento puede acele-- rar la migración o simplemente absorber el migrante.

A fin de mostrar la aplicación de una técnica de esta naturaleza, se determinaron solventes residuales en una película doble de polipropileno biorientado utilizada como envoltura pa-- ra papas fritas por cromatografía de gases,

A continuación se describe la técnica empleada, así como los resultados experimentales y su discusión.

4.3.1 Técnica

Como la película analizada se emplea como envoltura de pa-- pas fritas, la técnica que se utilizó está basada en la repor-- tada para la determinación de solventes residuales en materia-- les de envase utilizada por "Frito-Lay", una importante indus-- tria productora de frituras. Se hicieron algunas modificacio-- nes, debido a las diferencias existentes con el equipo disponi-- ble en el laboratorio.

La técnica en forma sintetizada es la siguiente:

METODO DE PRUEBA

DESCRIPCION: Determinación de solventes residuales en materia-- les de empaque.

A. APLICACION: Este método es utilizado para encontrar la con-- centración de solventes volátiles en miligramos/metro cua--

drado de película.

B. APARATOS:

1. Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama: Perkin-Elmer SIGMA 1B (FIG. 4.3).
2. Columnas cromatográficas:
 - (a) Carbowax 600: 2.30 m (sin especificación).
 - (b) K-1540: 3.60 m, columna empacada con 8% K-1540/CHROM -W NAW, 80 a 100 mallas.
3. Baño de aceite que mantenga una temperatura de 90°C.
4. Frascos de la muestra a analizar y de la mezcla estándar: 58.7 ml, selladas con septos de goma para remover el gas.
5. Película de aluminio.
6. Jeringa para líquidos: Hamilton #701 N, volumen 10 microlitros.
7. Jeringas para gases: Hamilton #1 710 LTN, Gas Tight, volumen 100 microlitros,
Hamilton #1 001 LTN, Gas Tight, volumen 1 ml,
Hamilton #1 005 LTN, Gas Tight, volumen 5 ml.

C. MEZCLA ESTÁNDAR DE SOLVENTES:

Se prepara una mezcla estándar conteniendo las siguientes cantidades de los solventes que se enlistan. Note que el % es volumen/volumen a 25°C.

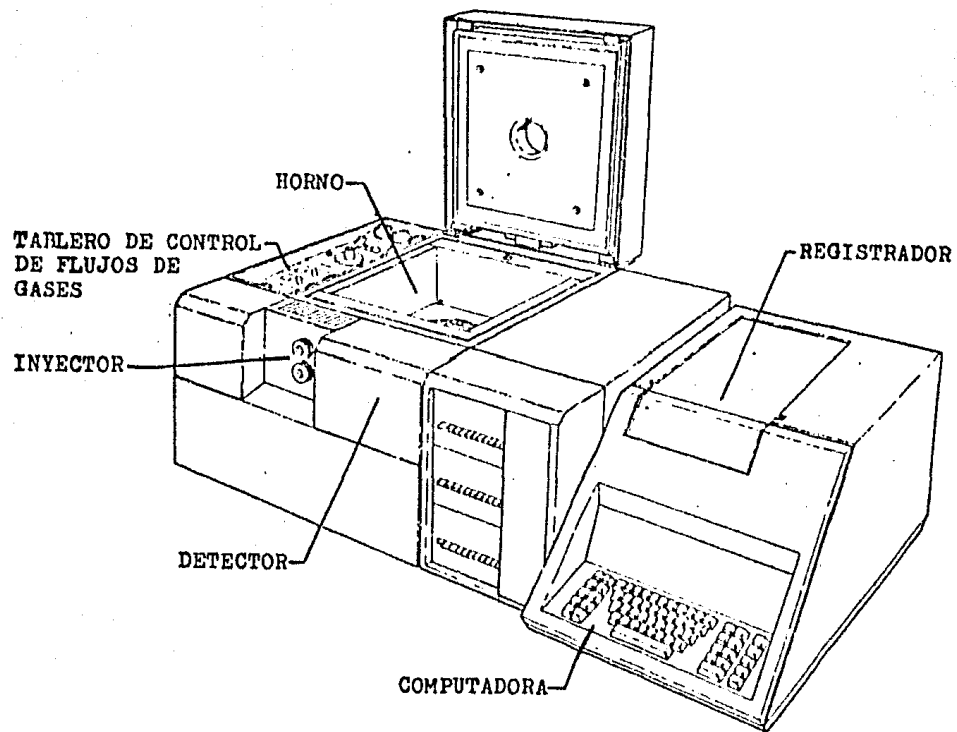


FIGURA 4.3 CROMATOGRFO DE GASES PERKIN ELMER SIGMA 1B

1. Alcohol etílico	20%
2. Alcohol isopropílico	10%
3. Alcohol n-propílico	5%
4. Metil-etil-cetona	5%
5. Acetato de etilo	15%
6. Tetrahidrofurano	5%
7. Acetato de isopropilo	5%
8. Acetato de n-propilo	5%
9. Metil-isobutil-cetona	10%
10. Tolueno	20%

Como no se pudo obtener en el país el acetato de n-propilo, la mezcla quedó constituida de la siguiente forma:

1. Alcohol etílico	20%
2. Alcohol isopropílico	10%
3. Alcohol n-propílico	5%
4. Metil-etil-cetona	5%
5. Acetato de etilo	15%
6. Tetrahidrofurano	5%
7. Acetato de isopropilo	10%
9. Tolueno	20%

D. CALIBRACION DEL CROMATOGRAFO:

1. Colocar 2 microlitros de la mezcla estándar de solventes dentro de un frasco y sellar con septo de goma y tapa de metal.

2. Se calienta el frasco a 90°C durante 1 hora en el baño de aceite.
3. Se inyecta la cantidad necesaria al cromatógrafo. Esta cantidad se determina en pruebas preliminares.

E. PROCEDIMIENTO

1. La pieza del material a analizar se corta de tal forma que contenga 1 gramo. Si la muestra es tomada de un rollo, varias capas deben ser removidas antes de tomar la muestra. Las muestras deben sellarse y envolverse en aluminio cuando se retrase la determinación.
2. Se corta la muestra en piezas de 1 cm x 1 cm y se colocan en un frasco. Se sella con septo de goma y tapa de metal.
3. El frasco con la muestra se coloca en el baño de aceite durante 1 hora.
4. Se remueve el frasco del baño de aceite, extrayendo gas del frasco e inyectándolo al cromatógrafo utilizando las mismas condiciones de la mezcla estándar de solventes.

4.3.2 Experimentación

Como no se contaba con las columnas especificadas por la técnica original Frito-Lay, fue necesario probar varias de las columnas disponibles en el laboratorio, que bibliográficamente se reportan como adecuadas para separar la mayoría de los solventes. Entre las columnas que se probaron con la mezcla estándar de 9 solventes y que separaron los compuestos de forma más adecuada se contaba con la Carbowax 600 y la K-1540.

La columna Carbowax 600 separó de forma individual 5 solventes de los 9 contenidos en la mezcla:

- alcohol isopropílico
- alcohol n-propílico o propanol
- tetrahidrofurano
- acetato de isopropilo
- acetato de etilo

Los 4 solventes restantes fueron separados a un mismo tiempo de la siguiente forma:

- acetato de etilo y metil-etil-cetona a los 7.84 min
- tolueno y metil-isobutil-cetona a los 23.69 min

Esto puede observarse con detalle en el cromatograma de la GRAF. 4.1. El tiempo de operación requerido para la separación de los solventes fue de 26 minutos aproximadamente.

Las condiciones encontradas como adecuadas fueron las siguientes:

T del inyector = 200°C

T de la columna = 120°C

T del detector = 250°C

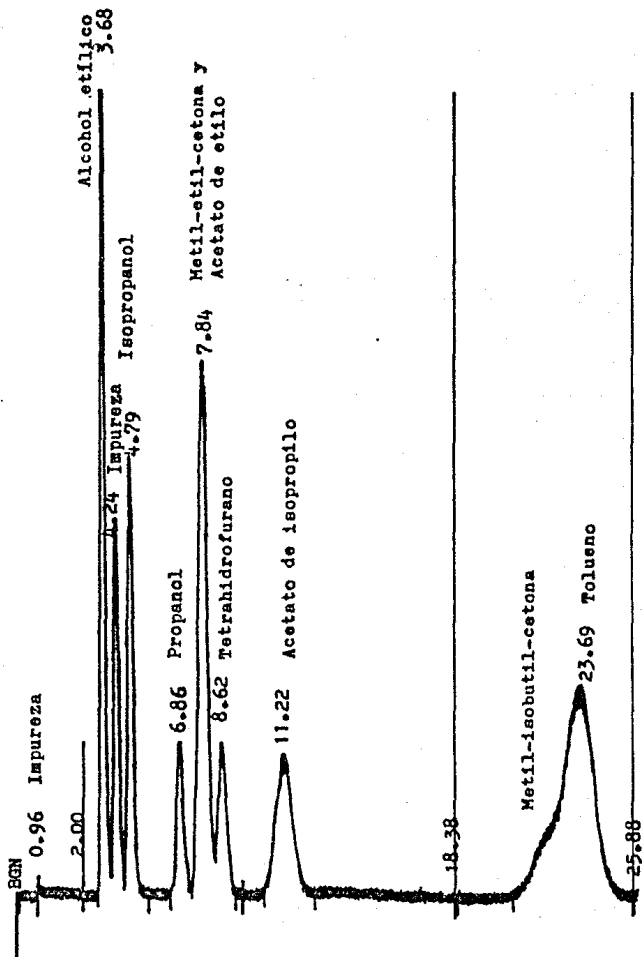
Velocidad de flujo del gas acarreador (argón) = 20 ml/min

Cantidad de muestra del estándar inyectado en forma gaseosa = 100 microlitros

Cantidad de muestra de los solventes residuales de la película en forma gaseosa = 3 ml

061

SOL ESTANDAR DE 9 SOLVENTES CARBOWAX 600



GRAFICA 4.1

La temperatura de la columna estaba comprendida dentro -- del intervalo permitido para la misma, como se puede observar en la tabla 4.3.

La columna K-1540 por otra parte, separó de forma individual 7 de los 9 solventes contenidos en la mezcla:

- tetrahidrofurano
- acetato de etilo
- acetato de isopropilo
- metil-etil-cetona
- alcohol isopropílico
- alcohol etílico
- metil-isobutil-cetona

Los dos solventes restantes los separó a un mismo tiempo:

- tolueno y propanol a los 9.38 min

El cromatograma que contiene la información anteriormente descrita se puede observar en la GRAF. 4.2. El tiempo de operación requerido para la separación de los solventes fue de 11 minutos aproximadamente.

Las condiciones encontradas como óptimas para esta columna son:

T del inyector = 150°C

T de la columna = 60°C

T del detector = 180°C

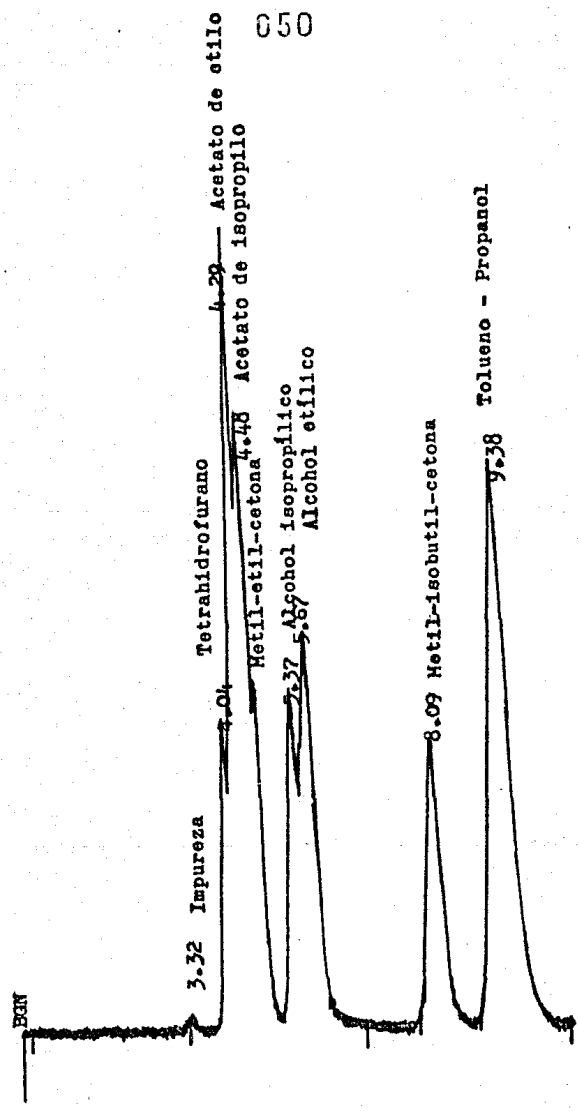
Velocidad de flujo del gas acarreador (argón) = 20 ml/min

TABLA 4.3 FASES ESTACIONARIAS

CAT. NO.	FASE ESTACIONARIA	TEMP ^o C MIN/MAX
SGP-071	Butanodiol Adipato (BDA)	60-225
SGP-073	Butanodiol Succinato (CRAIG poliéster, BDS)	50-225
SGP-083	Carbowax 400 (Polietileno-Glicol, PM - 380-420)	20-125
SGP-085	Carbowax 600 (Polietileno-Glicol, PM - 570-630)	20-125
SGP-087	Carbowax 750 (Metoxi-Polietileno-Glicol, PM 715)	25-125
SGP-089	Carbowax 1 000 (Polietileno-Glicol, PM 950-1 050)	40-125
SGP-093	Carbowax 1 500 (Polietileno-Glicol, PM 500-600)	40-200
SGP-095	Carbowax 1 540 (Polietileno-Glicol, PM 1 300- 1 600)	50-200
SGP-099	Carbowax 4 000 (Polietileno-Glicol, PM 3 000-3 700)	60-200
SGP-105	Carbowax 6 000 (Polietileno-Glicol, PM 6 000-7 500)	60-200

FUENTE: "ANALABS A UNIT OF FOXBORO ANALYTICAL: GAS THIN LAYER LIQUID CHROMATOGRAPHY CHEMICALS AND ACCESORIES" FRACCION DE LA TABLA 'STATIONARY PHASES', 1981.

SOL ESTANDAR DE 9 SOLVENTES COL K-1540



GRAFICA 4.2

Cantidad de muestra del estándar inyectado en forma gaseosa = 100 microlitros

Cantidad de muestra de los solventes residuales de la película inyectados en forma gaseosa = 1 ml

La temperatura de la columna se encontraba dentro del intervalo permitido para la misma, como se puede observar en la tabla 4.3 (Carbowax 1540).

La columna seleccionada originalmente fue la K-1540, en base a los siguientes criterios:

- El tiempo de operación requerido para separar los solventes es menor al requerido por la columna Carbowax 600: 11 minutos contra 26 minutos.
- Sólo se presenta superposición en dos solventes, es decir, sólo dos de ellos tienen un mismo tiempo de retención mientras que en la columna Carbowax 600 se presentan dos superposiciones en cuatro solventes.

Seleccionada la columna K-1540, se procedió a realizar las pruebas definitivas con la película.

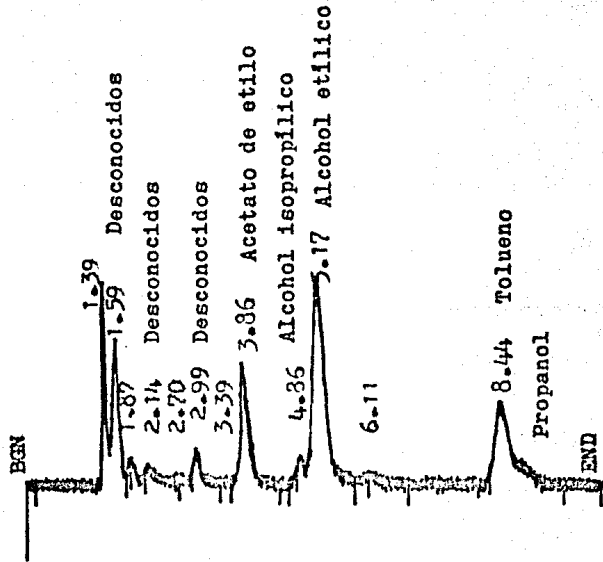
En el cromatograma de los solventes residuales de la película (GRAF. 4.3), se detectaron varios solventes desconocidos, cuatro de ellos en muy bajas cantidades a los tiempos 1.87, 2.14, 2.99 y 6.11 minutos y dos solventes desconocidos en mayor cantidad según se aprecia en las áreas* que se reportan en la tabla 4.4, a los tiempos 1.39 y 1.59 minutos; las áreas de

(*) = área específica

IN ELIMINER PART No. 332-133

COL K-1540

SOLV RES EN PELICULA

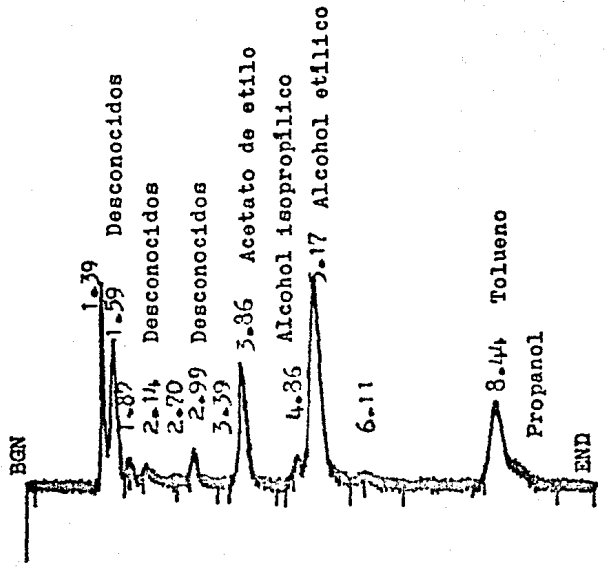


GRAFICA 4.3

IN ELMER[®] PART No. 332-1533

COL K-1540

SOLV RES EN PELICULA



GRAFICA 4.3

TABLA 4.4 CORRESPONDIENTE AL CRONATOGRAMA DE LA GRAFICA 4.3

ANAL 1 DET 1 METH 1 1 FILE 14
 RUN 2 1 : 52.2 0 / 0 / 0
 SENSITIVITIES 500 10

TIME	AREA	BC	RRT	RF	C	NAME
1.39	0.5008	T	0.139	1.000	10.4632	desconocido
1.59	0.6346	T	0.159	1.000	13.2594	desconocido
1.87	0.1088	T	0.187	1.000	2.2747	desconocido
2.14	0.1388	T	0.214	1.000	2.8997	desconocido
2.70	0.0351	T	0.270	1.000	0.7345	desconocido
2.99	0.1518	T	0.299	1.000	3.1717	desconocido
3.39	0.0211	T	0.339	1.000	0.4408	desconocido
3.86	0.6308		0.386	1.000	13.1787	acetato de etilo
4.86	0.1226	T	0.486	1.000	2.5617	alcohol isopropilico
5.17	1.5044	T	0.517	1.000	31.4290	alcohol etilico
6.11	0.0540	S	0.611	1.000	1.1294	desconocido
8.44	0.8834		0.844	1.000	18.4571	tolueno

TIME FUNC NEW VALUE
 10.16 D1 10.16

estos solventes son similares a las del acetato de etilo en la muestra, por lo que se puede decir que son solventes de importancia en la película.

Los solventes detectados como conocidos en la muestra son:

- acetato de etilo
- alcohol isopropílico
- alcohol etílico
- tolueno
- propanol o alcohol n-propílico

Sin embargo, no fue posible la cuantificación del tolueno y el propanol con esta columna por presentar tiempos de retención muy próximos (8.44 minutos), y por tanto superposición en sus áreas* como se aprecia en el cromatograma de la GRAF. 4.3. El registrador del cromatógrafo sólo reporta en la muestra analizada (tabla 4.4) el área y tiempo de retención del tolueno, sin embargo en el cromatograma se aprecia otro pico comprendido dentro del área del tolueno, que corresponde al propanol, - por lo que la lectura registrada es inexacta.

Esta superposición es evidente también en el cromatograma de la mezcla estándar de 9 solventes que se muestra en la GRAF. 4.4. En la tabla 4.5, correspondiente al cromatograma de la -- GRAF. 4.4, sólo aparecen lecturas para el tolueno, que comprenden el área del propanol.

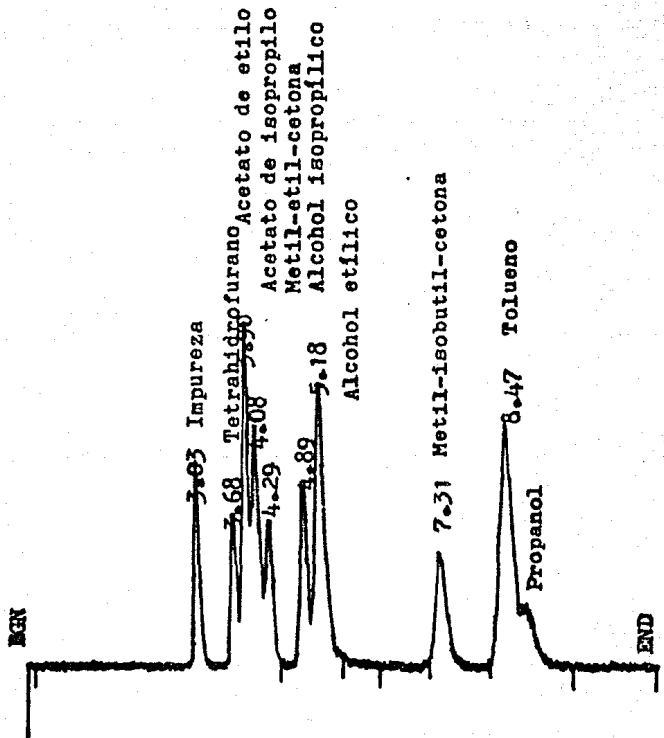
Ante esta imposibilidad para cuantificar apropiadamente -

(*) = área específica

030

058

SOL ESTANDAR DE 9 SOLVENTES COL K-1540



GRAFICA 4.4

TABLA 4.5 CORRESPONDIENTE AL CROMATOGRAMA DE LA GRAFICA 4.4

ANAL 1 DET 1 METH 1 1 FILE 13
 RUN 1 SOL ESTANDAR DE 9 SOLVENTES 2 : 7.1 0 / 0 / 0

SENSITIVITIES 500 10

TIME	AREA	BC	RRT	RF	C	NAME
3.03	1.3738	T	0.303	1.000	6.3701	impureza
3.68	1.1316	T	0.368	1.000	5.2469	tetrahidrofurano
3.90	2.8049	T	0.390	1.000	13.0059	acetato de etilo
4.08	2.0809	T	0.408	1.000	9.6489	acetato de isopropilo
4.29	1.5032	T	0.429	1.000	6.9703	metil-etil-cetona
4.89	1.8657	T	0.489	1.000	8.6510	alcohol isopropilico
5.18	3.8003		0.518	1.000	17.6211	alcohol etilico
7.31	1.7479	U	0.731	1.000	8.1046	metil-isobutil-cetona
8.47	5.2582		0.847	1.000	24.3811	tolueno

TIME FUNC NEW VALUE
 11.10 D1 11.10

la cantidad de tolueno y propanol, se procedió a cambiar la columna, aún cuando los otros tres solventes identificados podrían cuantificarse sin mayor problema.

Considerando lo anterior, se decidió finalmente utilizar la columna Carbowax 600.

Como ya se había mencionado, en esta columna sólo se separan en forma individual cinco solventes y los cuatro restantes de la mezcla estándar en forma combinada:

- acetato de etilo y metil-etil-cetona
- tolueno y metil-isobutil-cetona

En esta columna (Carbowax 600) se separan a distintos tiempos los solventes detectados como conocidos en la muestra:

- alcohol etílico
- acetato de etilo
- alcohol n-propílico o propanol
- alcohol isopropílico
- tolueno

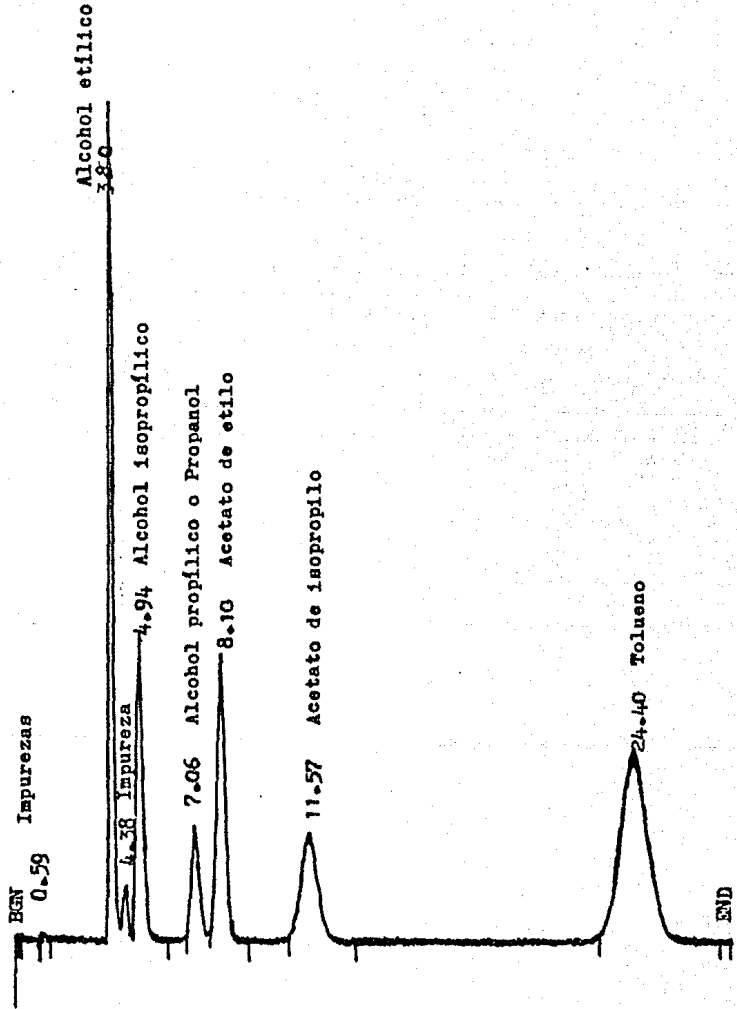
Lo anterior puede observarse tanto en el cromatograma de la GRAF. 4.5 así como en la tabla 4.6, correspondiente a este cromatograma.

Para cuantificar estos solventes en la muestra, fue necesario eliminar de la mezcla estándar aquellos solventes que presentaban superposición con el alcohol etílico y el tolueno y que desde luego no se detectaron en la muestra. Estos solventes

069

PERKIN E

SOL ESTANDAR DE 6 SOLVENTES COL CARBOWAX 600



GRAFICA 4.5

TABLA 4.6 CORRESPONDIENTE AL CROMATOGRAMA DE LA GRAFICA 4.5

ANAL 1 DET 1 METH 1 1 FILE 17
 RUN 1 SOL ESTANDAR DE 6 SOLVENTES 5 : 35.5 0 / 0 / 0

SENSITIVITIES 500 10

TIME	AREA	BC	RRT	RF	C	NAME
0.59	0.1917	U	0.059	1.000	0.3690	impureza
0.99	0.1042		0.099	1.000	0.2006	impureza
3.80	10.8550	T	0.380	1.000	20.8905	alcohol etílico
4.38	0.8399	T	0.438	1.000	1.6165	impureza
4.94	5.8089		0.494	1.000	11.1793	alcohol isopropílico
7.06	2.8507	T	0.706	1.000	5.4862	alcohol propílico
8.10	8.1779		0.810	1.000	15.7384	acetato de etilo
11.57	6.0662		1.157	1.000	11.6744	acetato de isopropilo
24.40	17.0668		2.440	1.000	32.8451	tolueno

TIME FUNC NEW VALUE
 28.06 D1 28.06

tes fueron metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona.

Se eliminó de la mezcla estándar también el tetrahidrofurano, no obstante que no presentaba superposición con ningún otro solvente. Se descartó de la mezcla estándar de solventes para mejorar la cuantificación de las áreas del acetato de etilo y del acetato de isopropilo (GRAF. 4.1).

De esta forma, la mezcla estándar quedó constituida por 6 solventes:

1. Alcohol etílico	25.00%
2. Alcohol isopropílico	12.50%
3. Alcohol n-propílico	6.25%
4. Acetato de etilo	18.75%
5. Acetato de isopropilo	12.50%
6. Tolueno	25.00%

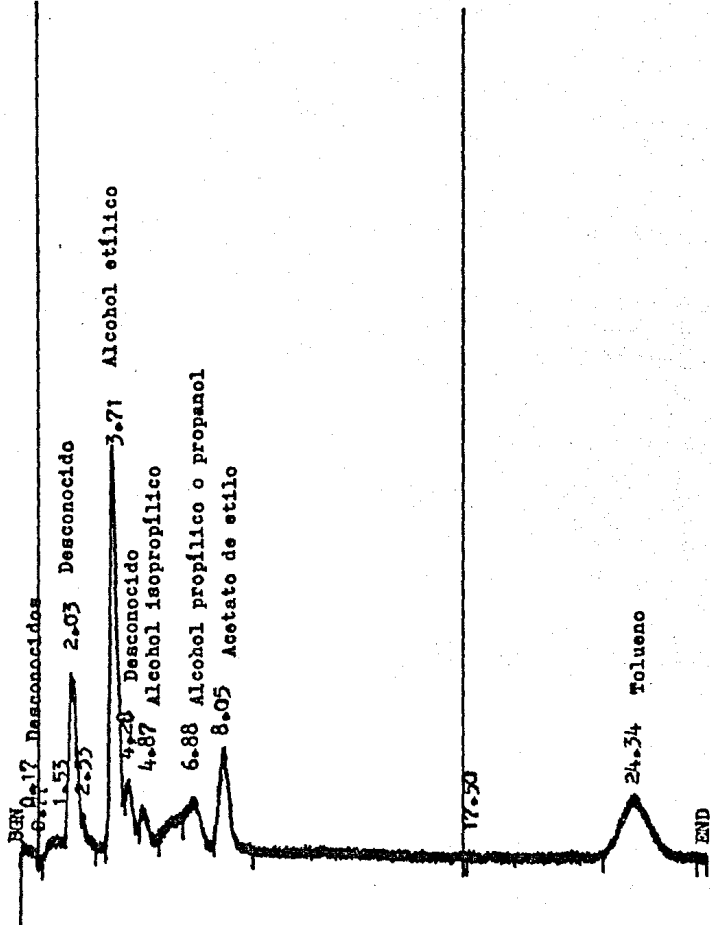
(El % es volumen/volumen a 25°C)

Con las condiciones determinadas para la columna Carbowax 600 y la nueva composición de la mezcla estándar de solventes se realizaron las determinaciones en la muestra del estándar de 6 solventes y la película. El cromatograma de la mezcla estándar de 6 solventes se muestra en la GRAF. 4.5 y los tiempos de retención y áreas en la tabla 4.6. El cromatograma de los solventes residuales en la película se muestra en la GRAF. 4.6 y los tiempos de retención y áreas en la tabla 4.7.

En el análisis realizado a la película (GRAF. 4.6) se de-

PERKIN-ELMER[®] PART No. 332-1930

SOLVENTES RES EN PELICULA COL CARBOWAX 600

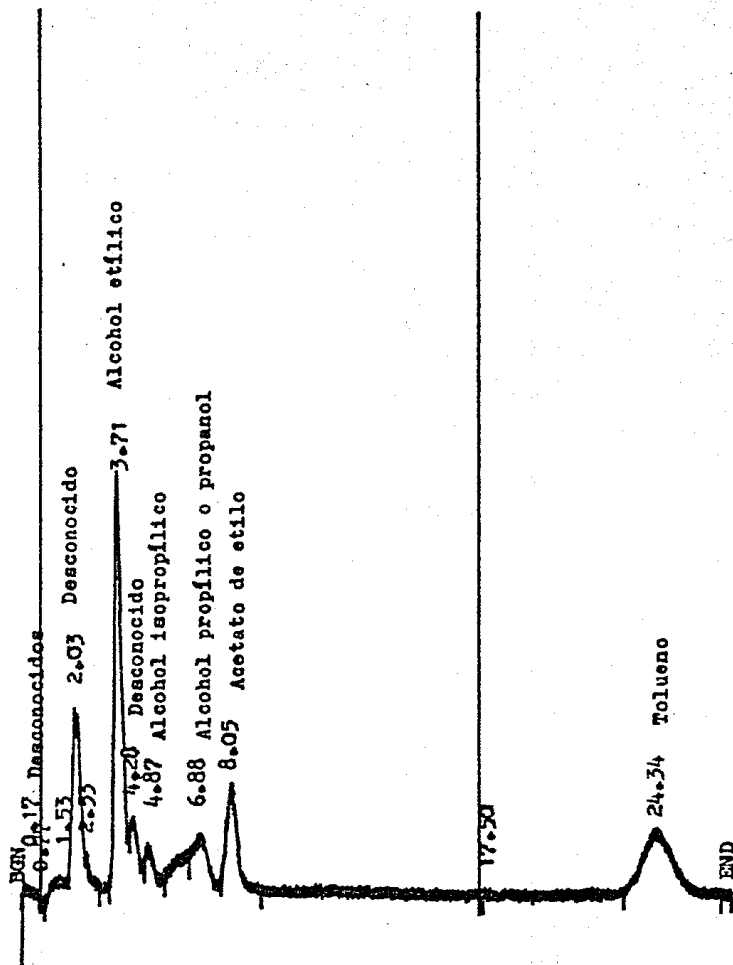


GRAFICA 4.6

PERKIN-ELMER[®] PART No. 332-1930

SOLVENTES RES EN PELICULA COL CARBOWAX 600

SOLVENTES RES EN PELICULA



GRAFICA 4.6

TABLA 4.7
CORRESPONDIENTE AL CROMATOGRAMA DE LA GRAFICA 4.6

ANAL 1 DET 1 METH 1 1 FILE 15
 RUN 1 SOLVENTES RES EN PELICULA 4 : 35.7 0 / 0 / 0

SENSITIVITIES 500 10

TIME	AREA	BC	RRT	RF	C	NAME
0.17	0.2764	U	0.017	1.000	1.7736	desconocido
0.77	0.2046	T	0.077	1.000	1.3125	desconocido
1.53	0.6183	T	0.153	1.000	3.9669	desconocido
2.03	3.1440	T	0.203	1.000	20.1688	desconocido
2.53	0.0000	TS	0.253	1.000	0.0000	-
3.71	4.9641	T	0.371	1.000	31.8451	alcohol etilico
4.28	0.8032	T	0.428	1.000	5.1525	desconocido
4.87	0.4246	U	0.487	1.000	2.7238	alcohol isopropilico
6.88	0.6732	U	0.688	1.000	4.3186	alcohol propilico
8.05	1.6176		0.805	1.000	10.3769	acetato de etilo
17.50	0.0428	U	1.750	1.000	0.2749	-
24.34	2.8193		2.434	1.000	18.0862	tolueno

TIME FUNC NEW VALUE
 27.09 D1 27.09

tectaron varios solventes desconocidos en cantidades poco significativas a los tiempos 0.17, 0.77, 1.53 y 4.28 minutos; sin embargo, al tiempo 2.03 minutos se detectaron dos solventes -- desconocidos y superpuestos, cuya área es el doble de la reportada para el acetato de etilo (tabla 4.7) al tiempo 8.05 minutos. Considerando lo anterior, se puede decir que son solventes de importancia en la película; estos dos solventes también fueron detectados en la columna K-1540.

Los solventes detectados como conocidos fueron los mismos especificados por la columna K-1540:

- alcohol etílico
- alcohol isopropílico
- alcohol n-propílico o propanol
- acetato de etilo
- tolueno

4.3.3 Análisis de resultados experimentales

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo para determinar los miligramos de solvente por metro cuadrado de película, para uno de los solventes detectados como conocidos (alcohol etílico):

A. Estándar de 6 solventes: 100 microlitros (μl) de gas inyectados:

$$\frac{100 \cancel{\mu\text{l/gas}} \mid 1 \times 10^{-3} \cancel{\text{ml}} \mid 2 \mu\text{l liquido}}{1 \cancel{\mu\text{l/gas}} \mid 58.7 \cancel{\text{ml/gas}}} = 3.41 \times 10^{-3} \mu\text{l}$$

100 μl gas del estándar = 3.41×10^{-3} μl líquido del estándar

Estos 3.41×10^{-3} de líquido equivalen a un área*total reportada en la tabla 4.6 (correspondiente al cromatograma de la GRAF. 4.5) de 51.9613; considerando las impurezas esta área se reduce a 50.8255, por tanto:

$$\frac{50.8255}{51.9613} \left| \frac{3.41 \times 10^{-3}}{51.9613} \right. = 3.34 \times 10^{-3} \mu\text{l}$$

fueron 3.34×10^{-3} μl de líquido inyectados de los 6 solventes puros por cada 100 μl de gas:

100 μl gas del estándar = 3.34×10^{-3} μl líquido del estándar de 6 solventes puros

B. Alcohol etílico:

- tiempo de retención en el cromatograma de la mezcla estándar = 3.80 min
- tiempo de retención en el cromatograma de la película = 3.71 min
- área*en el cromatograma de la mezcla estándar = 10.8550
- área*en el cromatograma de la muestra = 4.9641

En la mezcla estándar de 3.34×10^{-3} μl :

$$\frac{10.8550}{50.8255} \left| \frac{3.34 \times 10^{-3} \mu\text{l líquido}}{50.8255} \right. = 7.13 \times 10^{-4} \mu\text{l líquido de alcohol etílico}$$

7.13×10^{-4} μl de líquido de alcohol etílico corresponden a un área de 10.8550.

(*) = área específica

En la muestra se detectó un área* de 4,9641;

$$\frac{4.9641 \quad | \quad 7.13 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{l de alcohol etílico}}{10.8550} = 3.26 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{l - líquido de alcohol etílico}$$

que equivale a 3.26×10^{-4} μl de alcohol etílico, cuya densidad a 25°C es $P = 0.79 \text{ g/ml}$, es decir:

$$\frac{3.26 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{l} \quad | \quad 1 \times 10^{-3} \text{ ml} \quad | \quad 0.79 \text{ g} \quad | \quad 1000 \text{ mg}}{1 \text{ } \mu\text{l} \quad | \quad 1 \text{ ml} \quad | \quad 1 \text{ g}} =$$

$$2.58 \times 10^{-4} \text{ mg de alcohol etílico}$$

$$3.26 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{l de alcohol etílico} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ mg de alcohol etílico}$$

Estos 2.58×10^{-4} mg de alcohol etílico estuvieron contenidos en 3 ml de muestra gaseosa.

Por cada 1 g de muestra de película que se colocó en el frasco de 58.7 ml, se muestreó un área de 0.0199 m^2 (la prueba de peso base acondicionado reportó 50.31 g/m^2).

De acuerdo a lo anterior:

$$\frac{3 \text{ ml/gas} \quad | \quad 0.0199 \text{ m}^2}{58.7 \text{ ml/gas}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

Esto es, por cada 3 ml de muestra gaseosa que se inyectaron al cromatógrafo se muestrearon $1.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ de película.

En conclusión se determinaron:

(*) = área específica

$$\frac{2.58 \times 10^{-4} \text{ mg de alcohol etílico}}{1.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ de película}} = 0.25 \frac{\text{mg alcohol etílico}}{\text{m}^2 \text{ de película}}$$

Siguiendo el mismo tratamiento para los demás solventes detectados se obtuvo la tabla 4.8. La cantidad de solventes desconocidos se calcula como si se tratara de uno solo, considerando una densidad promedio del estándar de solventes de 0.826 g/ml.

Finalmente, cabe aclarar que estos cálculos pueden también efectuarse con los datos de concentración reportados en las tablas de los cromatogramas para cada solvente obteniéndose los mismos resultados.

NOTA:

Las variaciones en los tiempos de retención son debidas fundamentalmente a variaciones en la velocidad de inyección de la muestra y de la mezcla estándar de solventes. Esto es desde luego un error experimental inevitable en tanto que las jeringas no son de igual capacidad ni tampoco el ajuste del émbolo en cada una de ellas es el mismo.

A fin de comprobar los tiempos de retención en las muestras de la película y de la mezcla estándar de solventes, se hizo una determinación más de cada una; en las GRAFICAS 4.7 y 4.8 se muestran estas determinaciones. En la comprobación de los tiempos de retención del estándar se utilizó la misma jeringa empleada para inyectar la muestra para disminuir las va-

riaciones. Como se observa en ambas gráficas, los tiempos de retención son muy próximos para los solventes conocidos. De la mezcla estándar sólo se inyectaron 5 solventes, exceptuando el tolueno, por considerar innecesario comprobar un tiempo tan prolongado en el que sólo aparece este solvente.

Por último, es importante señalar que en la cuantificación de solventes residuales por cromatografía de gases no es posible efectuar una determinación por triplicado a partir de una misma muestra, tanto de la película a analizar así como de la mezcla estándar de solventes, ya que a medida que se extrae el gas la concentración disminuye. Por lo que, después de establecidas las condiciones de operación se preparan las muestras e inmediatamente se colocan en el baño de aceite durante una hora para finalmente proceder a la cuantificación. La primera cuantificación realizada es la que se reporta.

TABLA 4.8 SOLVENTES RESIDUALES DETECTADOS EN LA PELICULA DOBLE DE POLIPROPILENO BIO-RIENTADO UTILIZADA COMO ENVOLTURA DE PAPAS FRITAS

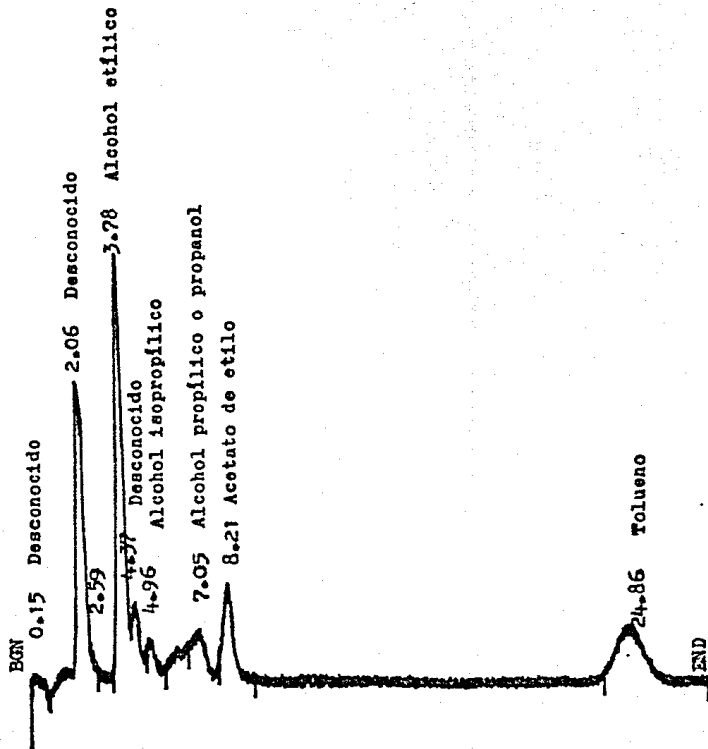
SOLVENTE	TIEMPO DE RET. ESTANDAR (MIN)	TIEMPO DE RET. MUESTRA (MIN)	DENSIDAD (g/ml) A 25°C	CANT.RESIDUAL (mg/m ² de película)
Alcohol etílico	3.80	3.71	0.79	0.250
Alcohol isopropílico	4.94	4.87	0.78	0.022
Alcohol n-propílico	7.06	6.88	0.803	0.035
Acetato de etilo	8.10	8.05	0.896	0.093
Tolueno	24.40	24.34	0.86	0.160
Solventes desconocidos:		0.17	*	0.015
		0.77	*	0.011
		1.53	*	0.040
		2.03	*	0.170
		4.28	*	0.043
				0.839
MIGRACION GLOBAL:				= 0,84

(*) = 0.826 g/ml (DENSIDAD PROMEDIO DEL ESTANDAR DE SOLVENTES)

IR PART No. 332-1930

008

SOLVENTES RES EN PELICULA COL CARBOWAX 600

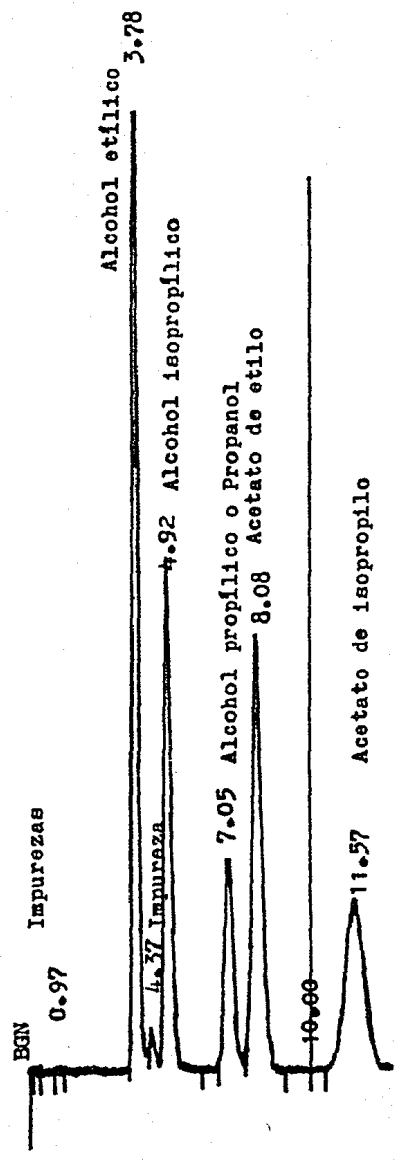


GRAFICA 4.7

070

PERK

SOL ESTANDAR DE 5 SOLVENTES COL CARBOWAX 600



5

GRAFICA 4.8

4.3.4 Conclusiones y recomendaciones

La migración global detectada en la película es del orden de 0.84 mg de solventes/m² de película (tabla 4.8), considerando los seis solventes desconocidos detectados por las dos columnas utilizadas.

De los seis solventes desconocidos, cuatro de ellos tienen una concentración inferior en relación a los solventes conocidos (12.20% contra 67.35%), como se puede observar en la tabla 4.7. Sin embargo, esto no puede aplicarse a los otros dos solventes desconocidos, que aparecen en cantidades semejantes al acetato de etilo (10.37%), tanto en la columna K-1540 (cromatograma de la GRAF. 4.3: 1.39 y 1.59 minutos) y en la columna Carbowax 600 (cromatograma de la GRAF. 4.6: superpuestos a los 2.03 minutos). Estos solventes son de importancia en la película pero no pudieron identificarse.

Por ello es deseable que en cualquier identificación y cuantificación de solventes residuales que se realice, la mezcla estándar esté constituida por los solventes utilizados en la fabricación de la película. Los dos solventes desconocidos en este caso, pueden ser: alcohol polivinílico y poliésteres modificados con isocianatos utilizados como adhesivos de la película doble de polipropileno biorientado junto con el acetato de etilo (43), así como también el acetato de n-propilo, no incluido en la mezcla estándar de solventes por no encontrarse comercialmente disponible como reactivo en el país.

En cuanto al valor de la migración global registrado (0.84 mg de solventes/m² de película), éste es muy inferior al permitido por casi todos los países: 800-1 000 mg/m² de material plástico (35). Cabe aclarar que la fecha de producción de la película al día del análisis era de dos meses aproximadamente, por lo que la cantidad registrada es muy baja. Sin embargo, hay que considerar que las industrias de frituras tienen un ritmo de producción elevado y no es posible que un material de envase esté almacenado un período de tiempo tan prolongado como éste, por lo que la posibilidad de una concentración de solventes residuales más elevada tanto en la película plástica así como en la fritura misma desde luego puede ser mayor.

Por ello, es importante implementar un control más estricto en estos productos de gran consumo, que son de bajo valor nutritivo dado su elevado contenido en carbohidratos y grasas de baja calidad y cuyo precio en el mercado es elevado (1 350 pesos por kg).

En síntesis:

- (1) Es necesario un control más estricto de componentes plásticos migrantes en los productos alimenticios en general, sobre todo en aquellos de gran consumo.
- (2) En cuanto al método de análisis cromatográfico de gases se refiere, éste es práctico y adecuado siempre que se conozcan los solventes empleados en la fabrica-

ción de la película y se disponga de columnas capaces de separar más de cinco solventes por lo menos.

- (3) Es deseable que métodos como éste estén apoyados por pruebas de inocuidad que se realicen por parte de las autoridades de salud pública, para proporcionar al -- consumidor productos más seguros.

C A P I T U L O V

REVISION ESTADISTICA Y ECONOMICA DEL ENVASE PLASTICO EN MEXICO

5.1 Generalidades

El propósito de esta revisión es el de dar a conocer en -- forma breve y comprensiva la estructura de la industria del envase plástico del país, a través del conocimiento de la estructura de la industria petroquímica nacional en general, así como de las cinco principales resinas empleadas en los envases más u tilizados (polietileno de baja y de alta densidad, cloruro de polivinilo, poliestireno y polipropileno), en relación a la capacidad nacional, su producción total, comercialización, consumo aparente, tendencia de precios, desarrollos tecnológicos y - perspectivas de la demanda hasta el año de 1985.

En cuanto a los desarrollos tecnológicos, éstos están refe- ridos básicamente a la investigación de envases en los Estados Unidos; esta revisión se realizó en el primer capítulo con deta- lle. Lo que se pretende con su inclusión en este capítulo es u- bicar su posible impacto en la industria mexicana de envases en la presente década.

Cabe señalar, que los datos recabados están comprendidos - entre los años 1970-1980 por no encontrarse a disposición los - más recientes a nivel oficial, que si bien, pueden no reflejar con fidelidad la realidad nacional actual, si pueden ser indica- tivos de la estructura de la industria del envase plástico en - el país. No se cuenta hasta el momento con este tipo de informa

ción dado que, normalmente las publicaciones y fuentes de información oficiales más completas de la industria en general, se publican con una periodicidad de cinco años. Algunos datos de los años 81 a 83 fueron extraídos de revistas extranjeras (23) y de publicaciones especiales de PEMEX (14).

5.2 La industria petroquímica nacional

Con el objeto de proporcionar un marco general de referencia para los siguientes temas, se presenta en forma breve la estructura básica de la industria petroquímica nacional, destacando las relaciones intersectoriales y los principales mercados que abastece.

La industria petroquímica está integrada por todas aquellas empresas que transforman petróleo y gas, mediante procesos físicos o químicos. En México, se ha establecido una subdivisión de la industria petroquímica en básica (utiliza petróleo y energía), por un lado y petroquímica secundaria (utiliza la producción de la petroquímica básica), por el otro, claramente definidas por la Ley Reglamentaria del artículo 27 Constitucional en el Ramo del petróleo.

La petroquímica básica utiliza petróleo, gas y energía en diversas formas, para la elaboración de un amplio espectro de productos que se agrupan en cinco categorías principales:

- (1) Derivados del gas natural
- (2) Derivados del etileno
- (3) Derivados del propileno
- (4) Butadieno
- (5) Productos aromáticos

El etileno, propileno y benceno son los materiales básicos para la industria del envase y son extraídos de la nafta proveniente del petróleo crudo. El polietileno de alta y baja densidad se deriva de la polimerización del etileno; el cloruro de polivinilo proviene de la polimerización del gas cloruro de vinilo que es producto de la reacción del etileno con el cloro; el poliestireno se deriva del monómero estireno (vinilbenceno) que se obtiene a partir de benceno y etileno, mientras que, el polipropileno es derivado de la polimerización del gas propileno.

De la producción total de la petroquímica básica, el 28% lo consume la propia industria, el 45% se canaliza como insumo a la petroquímica secundaria, y el 27% restante se destina a otros usos (tabla 5.1). A nivel individual, el producto más importante de la petroquímica básica es el amoníaco, que representó en 1980 alrededor del 26% del volumen total y el 17% del valor de la producción total. Al amoníaco le sigue en importancia el etileno, que representa alrededor del 5% en volumen y el 13% del valor de la producción. (4)

La petroquímica secundaria, por su parte, utiliza la producción de la petroquímica básica para la elaboración de una muy amplia gama de productos que se agrupan en diez categorías, las más importantes en cuanto a su participación en volumen y en valor son fertilizantes, fibras artificiales y sintéticas, resinas y la petroquímica intermedia (tabla 5.2).

TABLA 5.1 DESTINO DE LA PRODUCCION DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA BASICA

R A M A	%
1. Petroquímica básica	27.71
2. Resinas sintéticas, plásticos y fibras artificiales	18.61
3. Otras industrias químicas	16.45
4. Abonos y fertilizantes	10.51
5. Jabones, detergentes, perfumes y cosméticos	10.52
6. Química básica	3.29
7. Refinación del petróleo	2.93
8. Otras industrias manufactureras	2.16
9. Agricultura	1.69
10. Artículos de plástico	1.03
11. Cuero y sus productos	0.90
12. Otras	4.20
T O T A L	100.00

FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO, 1981", SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO (SPP).

TABLA 5.2 DESTINO DE LA PRODUCCION DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA SECUNDARIA

R A M A	%
1. Agricultura	84.00
2. Química básica	1.30
3. Resinas sintéticas, plásticos y fibras artificiales	0.70
4. Abonos y fertilizantes	0.50
5. Variación de existencias	0.46
6. Otras industrias químicas	0.20
7. Otros servicios	0.20
8. Otras	
T O T A L	100.00

FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO, 1981", SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO (SPP).

El grupo de los polímeros incluye las ramas de fibras artificiales y sintéticas, resinas termofijas, elastómeros y resinas termoplásticas. La producción conjunta de estas cuatro ramas se destina en un 16% a la propia industria de resinas y plásticos y en un 30% a una gran variedad de industrias y servicios destacando los envases y la elaboración de productos alimenticios (tabla 5.3).

Finalmente, las cuatro ramas restantes integran la petroquímica intermedia: productos auxiliares (hulequímicos), plastificantes, petroquímica intermedia y productos petroquímicos diversos. Su producción conjunta se destina en un 7.7% directamente a los consumidores finales, principalmente bajo la forma de solventes y en un 42.8% a resinas y plásticos (tabla 5.4).

5.3 Balance de mercado

5.3.1 Petroquímica básica

A nivel de la petroquímica básica en su conjunto, la producción doméstica se incrementó de 1.2 millones de toneladas en 1970, a 4.1 millones de toneladas en 1980, lo que arroja un incremento medio anual de 12.7% para todo el período. Este acelerado crecimiento refleja el esfuerzo realizado por Petróleos Mexicanos por desarrollar una industria petroquímica básica nacional y disminuir la dependencia de las importaciones. Sin embargo, el también acelerado crecimiento de la economía, en particular a partir de 1977, aunado a la penetración y diversificación de los mercados para productos petroquímicos, resultaron en un

TABLA 5.3 DESTINO DE LA PRODUCCION DE LAS INDUSTRIAS DE LOS POLIMEROS

R A M A	%
1. Hilados, tejidos de fibras blandas y prendas de vestir	33.30
2. Resinas sintéticas, plásticos y fibras artificiales	15.87
3. Artículos de plástico	11.45
4. Productos de hule	8.86
5. Otras industrias textiles	4.13
6. Comercio (bolsas y empaques)	4.10
7. Otras industrias químicas	3.04
8. Productos alimenticios	2.60
9. Cuero y sus productos	1.65
10. Otros	15.00
T O T A L	100.00

FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO, 1981", SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO (SPP).

TABLA 5.4 DESTINO DE LA PRODUCCION DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA INTERMEDIA *

R A M A	%
1. Construcción e instalaciones	17.40
2. Petroquímica intermedia	8.80
3. Agricultura	8.00
4. Consumo privado directo	7.70
5. Servicios varios	4.40
6. Jabones, detergentes y cosméticos	3.90
7. Imprenta y editorial	2.60
8. Artículos de hule	2.40
9. Productos metálicos varios	2.00
10. Resinas y plásticos	42.80
T O T A L	100.00

* Incluye plastificantes, productos auxiliares (hulequímicos), petroquímica intermedia y productos petroquímicos diversos.

FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO, 1981", SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO (SPP).

rápido crecimiento de la demanda, del orden de 10.2% anual durante el mismo período. Como consecuencia de ello se ha hecho necesario continuar con importaciones de petroquímicos básicos, los cuales han representado alrededor del 20% del consumo nacional aparente. Las exportaciones, por su parte, fueron prácticamente marginales hasta el año de 1979, cuando se importó por primera vez del mercado externo cantidades importantes de acetaldéhid, acrilonitrilo, benceno, butadieno, ciclohexano, cloruro de vinilo, dodecibenceno, isopropanol, percloroetileno, polietileno de baja y de alta densidad, parafinas y estireno. Estas importaciones, de acuerdo con un estudio del gobierno han costado a PEMEX 280 millones de dólares en subsidios sólo en 1981. Actualmente, PEMEX ha parado sus tradicionales subsidios asegurando trimestralmente un precio basado en la diferencia entre la producción nacional y las importaciones. Al mismo tiempo, ha exhortado a los productores en menor escala a importar directamente las materias primas de productos petroquímicos básicos. El gobierno continuará sin embargo, permitiendo el 30% de descuentos en reserva y energía a aquellos productores que contruyan plantas en las zonas costeras prioritarias y que estén de acuerdo en exportar un 25% como mínimo de la producción total en tres años. Aunque los proyectistas originalmente contemplaron cuatro "puertos industriales", los industriales del sector químico privado han optado en la práctica establecer nuevas plantas alrededor de la zona portuaria de Altamira, cinco millas al norte de Tampico en el Golfo de México. (41)

En 1977, PEMEX produjo 4.2 millones de toneladas; en 1978, 5.7; en 1979, 6.3; en 1980, 7.2; y en 1981, 9.1 millones de toneladas. En los primeros seis meses de 1982, la producción de petroquímicos básicos de los 41 materiales controlados por PEMEX, alcanzó los 5.4 millones de toneladas. (23)

Las perspectivas a mediano plazo para la petroquímica básica contemplan ampliaciones importantes de la capacidad instalada de alrededor de 23.7 millones de toneladas al año 1987 y 31 millones de toneladas para 1990. Sin embargo, los proyectistas reconocen que habrá retrasos de un mínimo de dos a tres años en la proyectada puesta en marcha de la 19-planta complejo en Morelos y previenen que la fecha de arranque para la 24-planta complejo en Laguna del Ostión es "bastante lejana en el futuro por ahora". Entre las dos, Morelos y Laguna del Ostión se ha planeado añadir más de 7.7 millones de toneladas al año de capacidad en etileno y sus derivados, aromáticos y metanol.

En general, las ampliaciones se sustentan principalmente en la realización oportuna de los proyectos de Laguna del Ostión, Morelos, Altamira y Dos Bocas, así como en ampliaciones de capacidad previstas en complejos actualmente en operación como la Cangrejera (ver FIG. 5.1 y tabla 5.5). La inversión total estimada alcanza alrededor de 100 000 millones de pesos a precios de 1980. (20)

De concretarse estas expectativas, la industria petroquímica

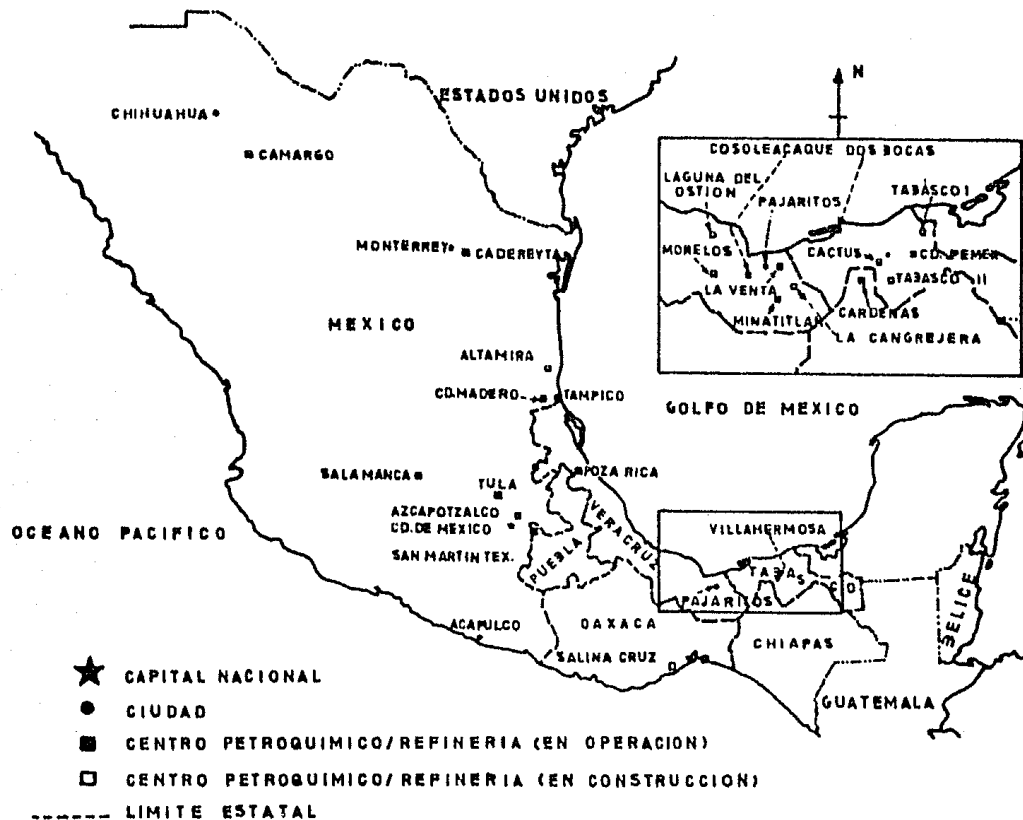


FIGURA 5.1 AUNQUE LA MARCHA SERA MAS LENTA LAS PLANTAS DE PEMEX CONTINUARAN PROLIFERANDO, ESPECIALMENTE EN EL SUR DEL PAIS. FUENTE: "PEMEX 1983".

TABLA 5.5 NUEVAS PLANTAS PROYECTADAS POR PEMEX

PRODUCTOS	CAPACIDAD (TON/AÑO)	FECHA DE ARRANQUE
Complejo La Cangrejera		
Etileno	500 000	1984
Polietileno baja densidad	240 000	1985
Etilbenceno	187 500	1984
Estireno	150 000	1984
Ciclohexano	120 000	Indeterminada
Complejo Altamira		
Acido acrílico	30 000	1987
Acroleína	6 000	1987
Acilonitrilo	50 000	1987
Isopropano	30 000	Indeterminada
Polibutileno	10 000	Indeterminada
Complejo Laguna del Ostión		
Metanol	825 000	1986
Etileno	500 000	1986
Benceno	300 000	Indeterminada
Tolueno	371 000	Indeterminada
Xilenos	605 000	Indeterminada
Aromáticos pesados	50 000	Indeterminada

Heptano	11 000	Indeterminada
Hexano	35 000	Indeterminada
Propileno	26 900	Indeterminada
Polietileno baja densidad	240 000	Indeterminada
Percloroetileno	16 000	Indeterminada
Cloruro de vinilo	300 000	Indeterminada
Estireno	150 000	Indeterminada
Cumeno	60 000	Indeterminada

Complejo Morelos

Etileno	500 000	1986
Butadieno	100 000	1988
Oxido de etileno	200 000	1986
Propileno	350 000	1988
Polipropileno	100 000	1988
Acrilonitrilo	50 000	1986
Isopropanol	75 000	Indeterminada
Acetaldehido	150 000	1988

FUENTES: "EL NUEVO PEMEX", JOSE CAMACHO, PEMEX 1983.
"CHEMICAL ENGINEERING"; INTERNATIONAL NEWS: MEXICO --
SEEKS POST-OIL-BOOM STABILITY, ROBERT HARRIS, JANUARY
10, 1983.

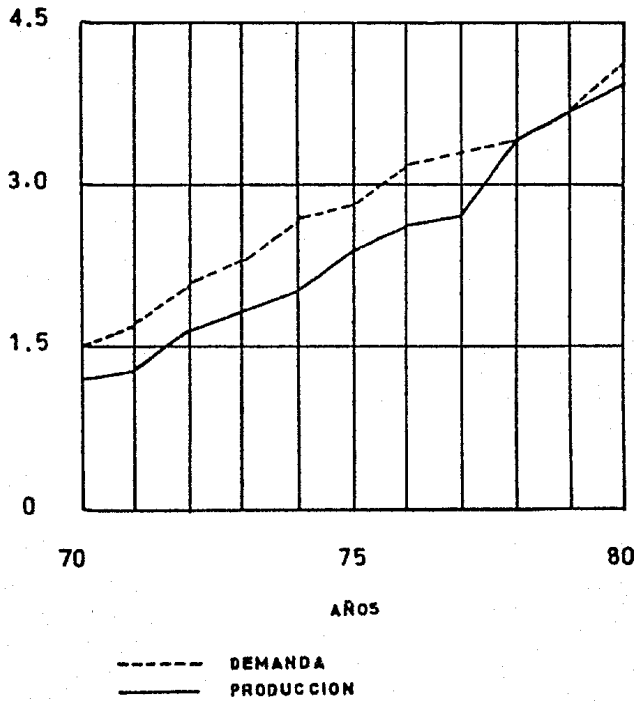
ca básica nacional será suficiente para cubrir la demanda interna e incluso generar significativos excedentes exportables en prácticamente todos los productos de la rama a largo plazo.

5.3.2 Petroquímica secundaria

Durante la década de los setentas la producción de la industria petroquímica secundaria nacional creció a una tasa media anual del 10.4%, al pasar de 1.6 millones de toneladas, en 1970, a 3.0 millones de toneladas en 1979. Sin embargo, el acelerado crecimiento de los mercados demandantes de petroquímicos secundarios determinó que la demanda derivada de éstos, aumentara al 12.2% anual en el mismo período, haciéndose necesario recurrir a importaciones crecientes para abastecer el mercado interno (GRAF. 5.1).

La participación de las importaciones en el consumo aparente se amplió de 10% en 1970 a 19% en 1979.

A mediano plazo, la industria petroquímica secundaria dispone de proyectos de ampliación de capacidad por un total de --nueve millones de toneladas, con lo que la capacidad total instalada del país en esta rama se elevaría a 16 millones de toneladas hacia la segunda mitad de la presente década. Con ello, - la industria estaría en condiciones de satisfacer la demanda interna, asumiendo que ésta crecerá al mismo ritmo de su tendencia histórica y que se mantendrán los actuales niveles de aprovechamiento que son del 70%. Sin embargo, estos niveles de utilización son bajos en relación a los niveles óptimos de opera--



GRAFICA 5.1 EVOLUCION DEL BALANCE DE MERCADO DE PETROQUIMICOS SE-
CUNDARIOS (MILLONES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES
DE MEXICO" SPP, 1991.

ción de las plantas petroquímicas, por lo que existe un margen significativo para ampliar la producción y obtener así excedentes exportables. (14)

5.3.3 Observaciones

Los proyectos mencionados, principalmente en el área petroquímica básica tienden en el largo plazo, hacia la satisfacción de las necesidades internas, sin embargo, las plantas proyectadas son de tal magnitud que en algunos casos se requerirá concurrir al mercado internacional a fin de asegurar niveles económicos de operación.

En estas circunstancias, se deben considerar los factores de competitividad para prever los riesgos de participación en el exterior. Los más importantes se refieren a la disponibilidad de insumos, tecnología y bienes de capital, así como a la evolución del mercado petrolero a nivel mundial.

5.4 Estructura de la industria petroquímica

Por su propia naturaleza, la producción de plásticos es una operación intensiva muy importante, y como tal, es un sector altamente concentrado. Para polietileno de alta y baja densidad, PEMEX es el único productor y oferente, ya que controla las importaciones. Otros materiales plásticos son producidos por unas 50 empresas, entre las que destacan:

- Industrias Resistol, S.A.
- Policyd, S.A.

- Polioles, S.A.
- Polímeros de México, S.A.
- Promociones Industriales Mexicanas, S.A.
- Poliestireno y Derivados, S.A.
- Química Borden, S.A.
- Resinas Sintéticas, S.A.
- Industrias Químicas Synres, S.A.
- Isomex, S.A.

Con excepción de PEMEX, se estima que en el resto de las - empresas existe una participación de capital extranjero del orden de 40%. (26)

Algunos productos como el acetato de polivinilo (emulsión), son elaborados por más de 40 empresas; otros, como el cloruro - de polivinilo, son fabricados por cinco empresas solamente.

(42) (tabla 5.6)

En 1979, aproximadamente el 80% del mercado de resinas estuvo dominado por seis productos, entre los que destacan el polietileno de baja densidad y el cloruro de polivinilo, que contribuyeron con el 24% y el 17% respectivamente. (4) (tabla 5.7)

En el mismo año, del total del mercado de resinas sintéticas, las empresas del sector privado participaron con el 55.5% en tanto que PEMEX lo hizo con el 44.5%. (41)

Las principales barreras que impiden la entrada de nuevos productores a la industria, están relacionadas, básicamente, -- con el tamaño del mercado, la disponibilidad de tecnología, así

TABLA 5.6 NUMERO DE EMPRESAS EN LA INDUSTRIA DE RESINAS SINTETICAS

PRODUCTO	NO. DE EMPRESAS
Polietileno de baja densidad	1
Cloruro de polivinilo	5
Poliestireno	11
Polietileno de alta densidad	1
Poliuretanos	35*
Acetato de polivinilo	42

(*] las principales

FUENTE: "DIRECTORIO 1979", ASOCIACION NACIONAL DE LA INDUSTRIA QUIMICA, A. C.

TABLA 5.7 PARTICIPACION EN EL MERCADO DE LOS PRINCIPALES PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DE RESINAS SINTETICAS 1979

PRODUCTO	%
Poli-etileno de baja densidad	23.6
Cloruro de polivinilo*	16.6
Poliestireno	12.0
Poli-etileno de alta densidad	10.7
Polipropileno	10.2
Otros	27.0
T O T A L	100.0

(*) incluye copolímero VCM-VAM (cloruro de vinilo-acetato de vinilo)

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1979", ANIQ.

TABLA 5.8 GRADO DE CONCENTRACION EN LA INDUSTRIA DE RESINAS --
SINTETICAS

	% DE LA CAPACIDAD INSTALADA					
	HD PE	LD PE	PVC	PS	ABS	SAN
PEMEX	100	100	-	-	-	-
Resistol	-	-	22	29	100	100
Policyd	-	-	27	-	-	-
Polímeros de México	-	-	22	-	-	-
Promociones Industriales	-	-	26	-	-	-
Nacional de Resinas	-	-	-	7	-	-
Poliioles	-	-	-	19	-	-
Prodesa	-	-	-	16	-	-
Poliestireno y Derivados	-	-	-	25	-	-
Otros	-	-	3	4	-	-
T O T A L	100	100	100	100	100	100

FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA; ANALISIS Y EXPECTATIVAS", -
SPP, 1981.

HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
PVC	Cloruro de polivinilo
PS	Poliestireno
ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
SAN	Estireno-Acrilonitrilo

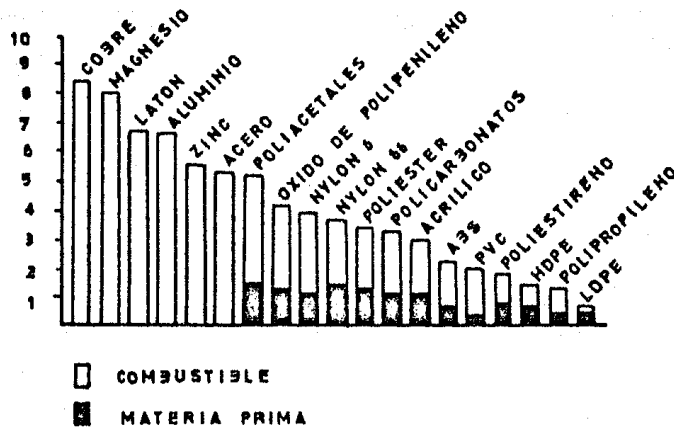
como la inversión requerida para plantas de tamaño competitivo.

Por otro lado, aún cuando el mercado de plásticos presenta un elevado ritmo de crecimiento, su tamaño relativo es aún limitado para la operación de plantas de tamaño económico. A esta situación hay que añadir la poca disponibilidad de tecnología a nivel mundial, ya que es un área de desarrollo reciente en donde las empresas extranjeras que poseen la tecnología la consideran frecuentemente como no permitida a terceros.

El carácter estratégico de la industria reside, primero, en la versatilidad de aplicaciones que tienen los plásticos; segundo, por su carácter de sustituto de productos de gran importancia estratégica como el aluminio, que está siendo sustituido por la película plástica metalizada.

Además de lo anterior, la producción de plásticos y de sus manufacturas representa un uso eficiente de capital y de energéticos en comparación con otros materiales. Lo primero, porque la transformación del plástico es en general una operación de menores requerimientos de capital; y lo segundo porque el consumo total de energéticos, incluyendo los hidrocarburos contenidos en el plástico es menor para producir manufactura plástica que una metálica (GRAF. 5.2).

Al nivel de fabricación de envases plásticos existe una más amplia diversidad de compañías. Algunas de las que ya se mencionaron anteriormente también son productoras de envases, pero existe una multitud de pequeña y mediana industria, ofrecen



GRAFICA 5.2 REQUERIMIENTOS DE ENERGIA' (M BTU/m³). FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS" SPP, 1981.

tes de una amplia gama de diferentes tipos de envases (películas, laminados, revestimientos, botellas, termoformados, recipientes, tapas, etc.).

Parece posible que el total de la industria estará más concentrada en el futuro y en las manos de grupos grandes como "Cydsa", "Alfa", "Vidrio" y "Visa". (26)

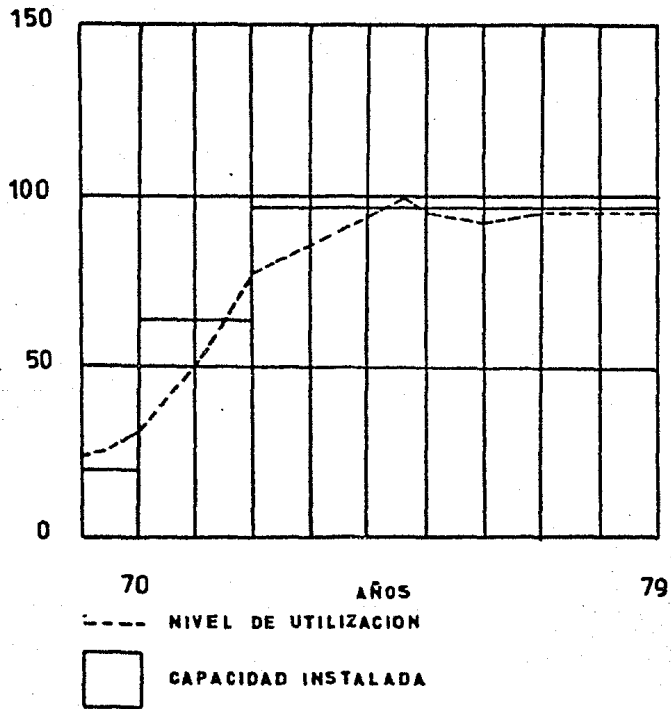
5.5 Producción

5.5.1 Polietileno de baja densidad

Mercado. En 1970, la capacidad instalada para la producción de polietileno de baja densidad era de 22 mil toneladas; en 1971 se triplicó llegando a 73 mil toneladas y en 1973, a 99 mil; en ambos casos como resultado de ampliaciones en las dos plantas existentes, manteniéndose desde entonces a ese nivel. (41)

Es importante hacer notar que el grado de utilización de la planta industrial se mantuvo en un nivel muy elevado durante toda la década de los setentas como se puede observar en la GRAF. 5.3.

Durante el período 1970-75, la producción de polietileno de baja densidad creció a una tasa media del 31% anual, hasta alcanzar 99 mil toneladas. A partir de entonces, la producción se ha mantenido por debajo de este nivel como consecuencia de la saturación de la planta industrial. (tabla 5.9)



GRAFICA 5.3 EVOLUCION DE LA CAPACIDAD INSTALADA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.

TABLA 5.9 PRODUCCION DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
25.7	99.3	93.7	95.0	96.4	95.6	91.4

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ.

La demanda por su parte, aumentó a un ritmo de 13.7% en -- promedio anual durante el período analizado, por lo que la producción fue insuficiente para cubrir la demanda durante todo el período, según se aprecia en la tabla 5.10.

TABLA 5.10 DEMANDA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
51.2	105.2	107.8	136.3	158.5	162.3	195.4

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ.

A partir de 1975, año en que la producción dejó de crecer, los déficits se incrementaron rápidamente al pasar de 5.9 miles de toneladas en ese año, a 66.7 miles de toneladas en 1979, -- llegando a representar el 41% del consumo nacional aparente, --

mientras que en 1980 alcanzaron las 104.0 miles de toneladas, - representando el 53% del consumo nacional aparente (GRAF. 5.4),

Comercio exterior. En este contexto, las importaciones, -- que en 1970 abastecieron el 50% del consumo interno, declinaron rápidamente hasta 1973, año en que su participación disminuyó a 4.3%. Desde entonces, han aumentado a una tasa de 63.4% en promedio anual, de tal suerte que en 1979 participaron con el 41% y en 1980 con el 53% del mercado nacional. (4) (tabla 5.11)

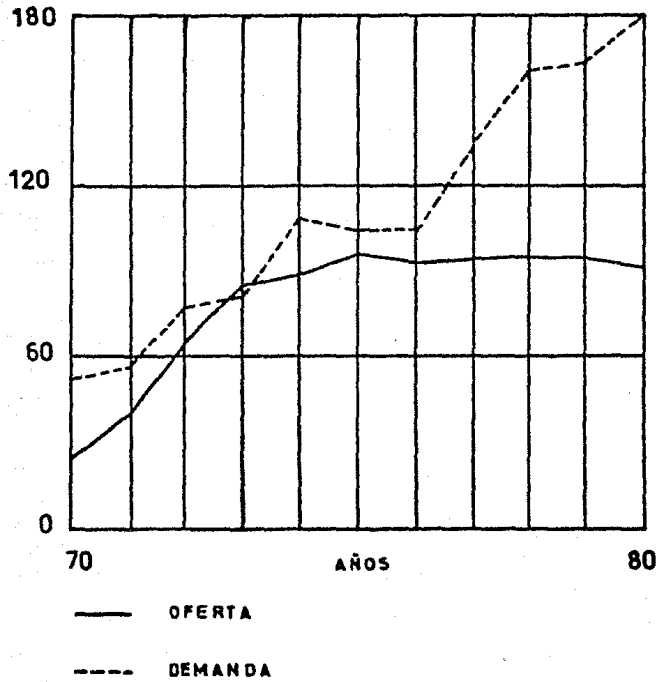
TABLA 5.11 IMPORTACION DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES - DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
24.0	5.9	14.0	41.2	62.1	66.7	104.0

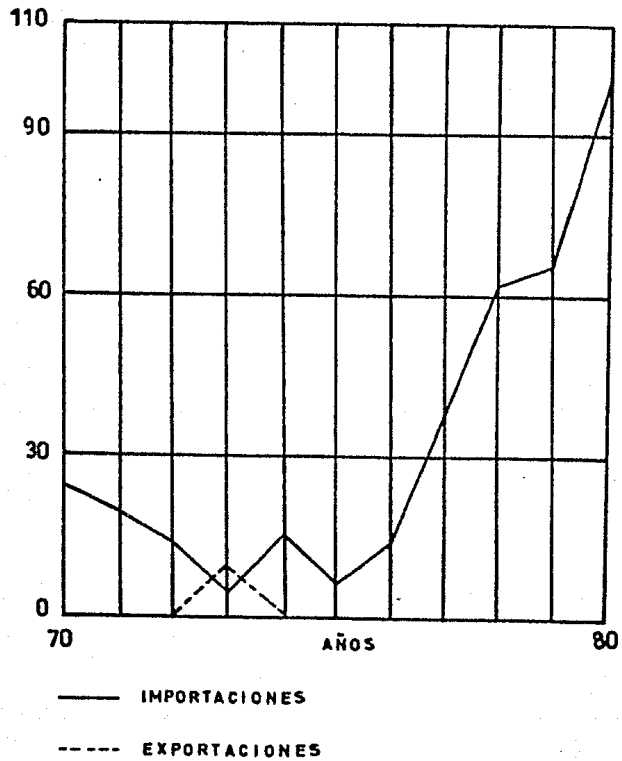
FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ. DIRECCION GENERAL DE ESTADISTICA, SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO (SPP).

Por otra parte, en 1973 -como excepción-, la industria exportó una cantidad equivalente al 11% de la producción debido a la entrada en producción casi simultánea de ampliaciones importantes (GRAF. 5.5).

Estructura del mercado. En el mercado nacional, la elaboración de película absorbe el 70% del polietileno de baja densidad (26); el resto se distribuye en productos de inyección, la-



GRAFICA 5.4 BALANCE DEL MERCADO DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.



GRAFICA 5.5 COMERCIO EXTERIOR DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.

minado, soplado y otros. (tabla 5.12)

TABLA 5.12 ESTRUCTURA DEL MERCADO DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD 1980

USOS	% CONSUMO
Película	70
Inyección	10
Laminado	7
Soplado	6
Otros	7
T O T A L	100

FUENTE: ANIQ

Precios. Hasta marzo 1980 el precio del polietileno de baja densidad, era de 19.9 pesos por kg en E.U., mientras que en México fue de 12.4 pesos por kg, o sea, que en el mercado doméstico resultaba 38% más barato que en el de E.U. (41). Considerando el déficit que ha existido en este producto, es evidente el subsidio implícito que se le ha otorgado a la industria consumidora de este petroquímico.

5.5.2 Polietileno de alta densidad

Mercado. El polietileno de alta densidad inició su producción en México a finales de 1978 con una capacidad de 100 mil toneladas de la planta de Poza Rica, Veracruz (41). En 1979 la

producción fue de 58 mil toneladas mientras que en 1980 fue de 66 mil toneladas. (tabla 5.13)

TABLA 5.13 PRODUCCION DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON)

1978	1979	1980
3.2	58.0	66.8

FUENTE: ANIQ, SPP

Por su parte, la demanda creció a una tasa media de 19.5% anual durante la década de los setentas, pasando de 14.7 mil toneladas en 1970, a 73 mil toneladas en 1979 y 92.8 mil toneladas en 1980. (tabla 5.14)

TABLA 5.14 DEMANDA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
14.7	36.1	38.5	45.4	59.7	73.1	92.8

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ.

Hasta 1977 la demanda fue satisfecha totalmente con importaciones. En 1979 al entrar en operación la planta mencionada,

la producción nacional abasteció el 80% del consumo, a pesar de trabajar a media capacidad (GRAF. 5.6). (42)

Comercio exterior. Las importaciones de polietileno de alta densidad en el período 1970-1978 aumentaron a una tasa media de 18.3% anual, alcanzando en este último año su nivel más alto con 56 mil toneladas. En 1979 se redujeron a 7 mil toneladas como consecuencia del inicio de la producción interna, y aumentando a 26 mil toneladas en 1980 a consecuencia de un déficit en la producción, como se aprecia en la tabla 5.15 y en la GRAF. 5.7.

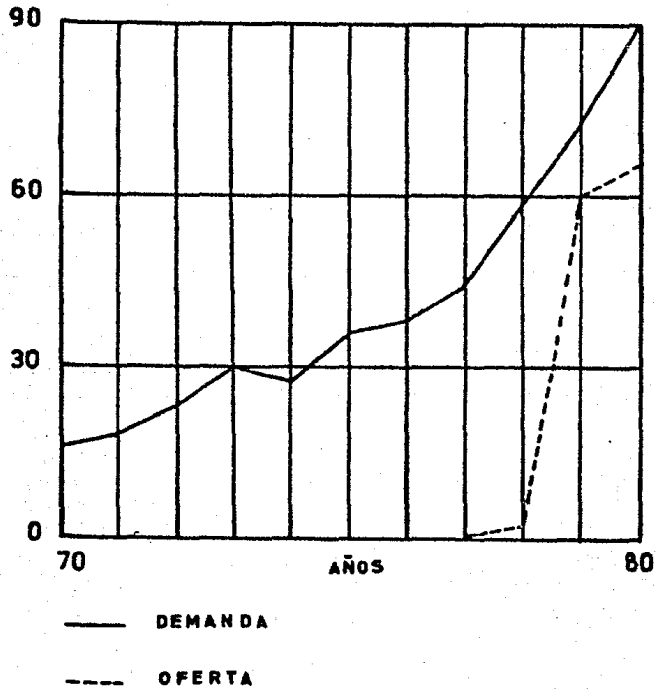
TABLA 5.15 IMPORTACION DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
14.0	36.0	38.4	45.3	56.4	7.6	26.0

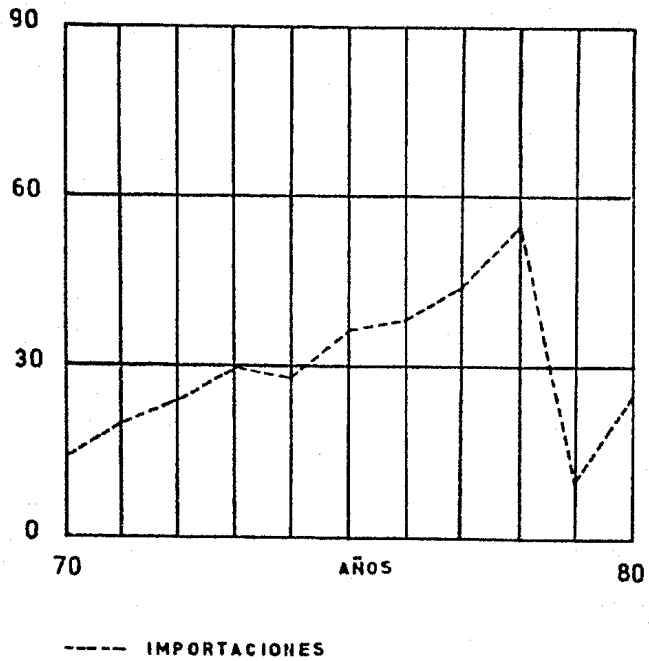
FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ.

Estructura del mercado. El polietileno de alta densidad encuentra sus principales aplicaciones en la producción de cajas y empaques, botellas, película y otros.

En México, la elaboración de productos por soplado o inyección, tales como botellas, cajas y empaques, demandan cerca del 60% del polietileno de alta densidad; el resto se aplica a la -



GRAFICA 5.6 BALANCE DEL MERCADO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.



GRAFICA 57. COMERCIO EXTERIOR DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS DE MEXICO (NACIONALES) SPP, 1981.

fabricación de película y otros. (26)

Precios. Hasta marzo de 1980, el precio de venta del polietileno de alta densidad en México fue de 17.30 pesos por kg, en tanto que en E.U. era de 21.5 pesos por kg; ésto es, resultó -- 20% más bajo en el mercado nacional. (41)

5.5.3 Cloruro de polivinilo

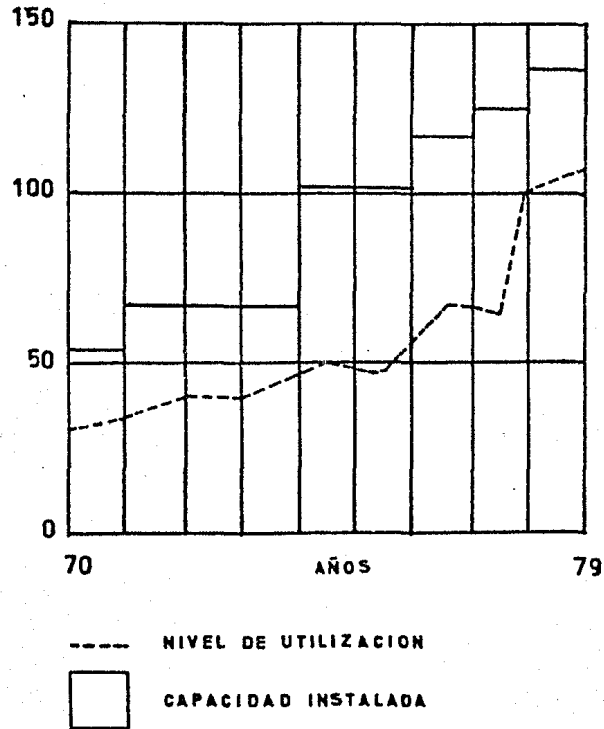
Mercado. La capacidad instaladas de cloruro de polivinilo (PVC) creció a una tasa media de 10.6% anual durante los setentas, ubicándose en un nivel de 136 mil toneladas en 1979, según se observa en la GRAF. 5.8. (41)

La producción, por su parte, aumentó a una tasa media de 14.4% anual durante la década de los setentas, alcanzando 119 mil toneladas en 1979, No obstante, conviene señalar que en el lapso 1973-1975 se mantuvo estática debido a la escasez de monómero de cloruro de vinilo que es el insumo principal. Finalmente, en los últimos dos años de la década, la producción se incrementó a un ritmo de 26.4% en promedio anual, así la producción en 1980 fue de 133.2 mil toneladas. (4) (tabla 5.16)

TABLA 5.16 PRODUCCION DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
35.2	55.4	76.0	74.2	107.1	118.6	133.2

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ.



GRAFICA 5.0 EVOLUCION DE LA CAPACIDAD INSTALADA DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.

El consumo aparente aumentó durante el período mencionado al 14.3% en promedio anual. Dentro de este comportamiento, destaca el incremento de 57.2% registrado en 1974. Este aumento, fuera de la tendencia, obedeció al cumplimiento de compromisos de importaciones provenientes de la ALALC (Asociación Latinoamericana del Libre Comercio). En 1979 el consumo de PVC fue de 118 mil toneladas. (tabla-5.17)

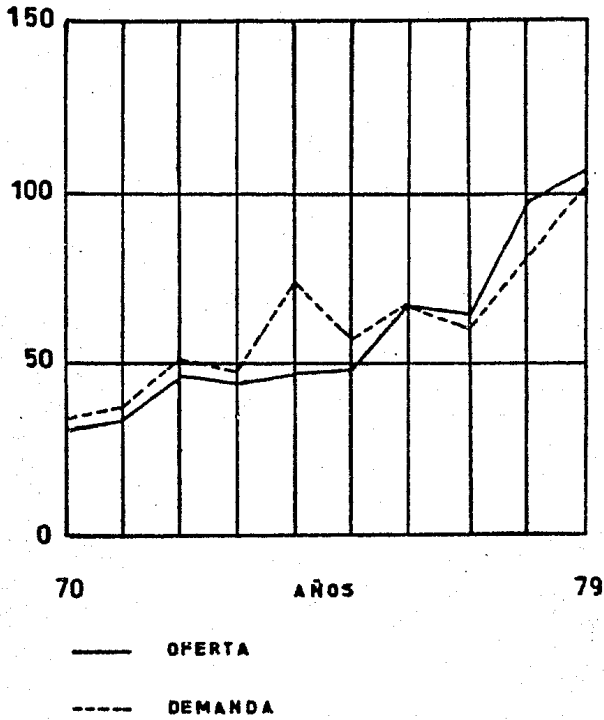
TABLA 5.17 DEMANDA DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979
35.1	57.3	77.2	70.2	90.0	116.5

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1980", ANIQ.

Lo anterior dió como resultado que el balance oferta-demanda del cloruro de polivinilo durante el período 1971-1976 fuera deficitario, destacando en 1974 cuando por la razón mencionada las importaciones representaron 35.5% de la demanda total. A partir de 1977, el balance se tornó superavitario y así se conservó el resto del período, destacando en 1978 cuando se generaron excedentes equivalentes al 15.9% de la producción (GRAF. 5.9).

Comercio exterior. Durante el período 1970-77, las importaciones del cloruro de polivinilo se mantuvieron en una pro-



GRAFICA 5.9 BALANCE DEL MERCADO DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.

porción entre 8 y 11% del consumo aparente con excepción de --- 1974 cuando esta proporción alcanzó 35%. Así, entre 1970 y 1976 las importaciones crecieron a una tasa media anual de 15.4%, en tanto que el consumo lo hizo al 13%. A partir de 1977, las importaciones perdieron importancia, de tal suerte que en 1979 só lo contribuyeron con el 2.4% del consumo. (tabla 5.18)

TABLA 5.18 IMPORTACION DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979
4.0	6.1	7.5	1.5	1.6	2.4

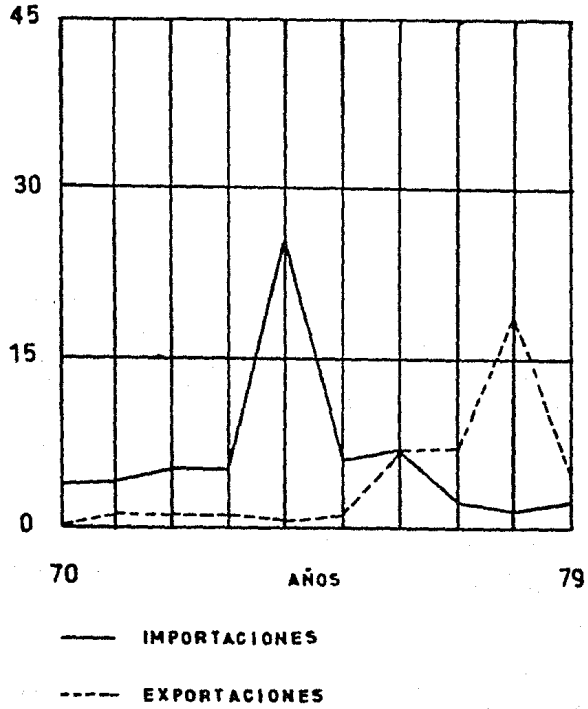
FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977 -1979", ANIQ.

Las exportaciones, por su parte, representaron entre 21% y 4% de la producción durante el lapso 1970-75, y a partir de --- 1976 crecieron significativamente hasta alcanzar el 20% de la producción en 1978; sin embargo, en 1979 declinaron en sólo 5.2 % (tabla 5.19 y GRAF. 5.10).

TABLA 5.19 EXPORTACION DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979
1.0	1.2	7.0	7.2	19.5	5.5

FUENTE: ANIQ.



GRAFICA 5.10 COMERCIO EXTERIOR DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO", SPP, 1981.

Estructura del mercado. Del consumo total de PVC, 35.1% se destina a la elaboración de productos rígidos y el 64.9% a productos flexibles. La elaboración de botellas, películas y otros productos, absorbe cerca del 70% de esta resina. (26)

Precios. Hasta 1980, el precio del cloruro de polivinilo, como una media de los precios de los productores, fue de 22.00 pesos por kg, mientras que en E.U. fue de 26.80 pesos por kg; - ésto es, el precio nacional fue 18% más bajo que el de E.U. -- (41).

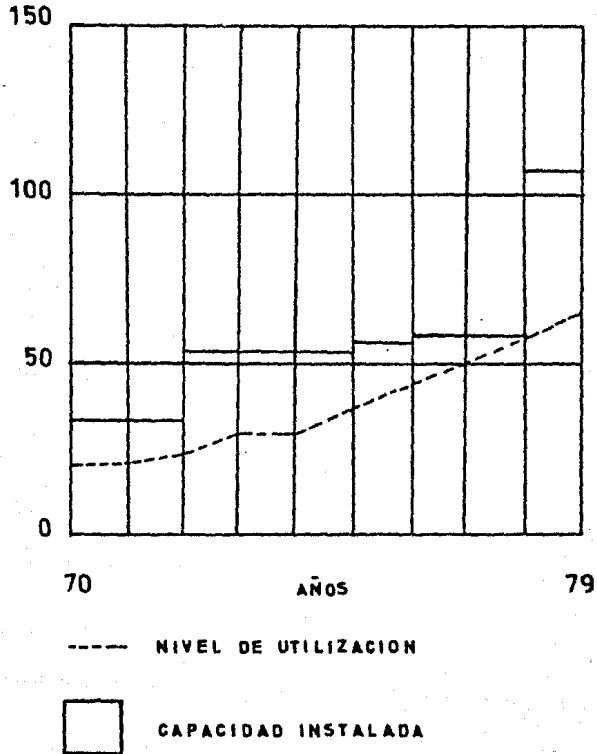
5.5.4 Poliestireno

Mercado. La capacidad instalada para la producción de poliestireno aumentó a una tasa media de 14.4% anual durante el período 1970-79, alcanzando en este último año 109 mil toneladas. Cabe destacar, sin embargo, que el mayor aumento ocurrió en 1978 al pasar de 58 mil a 98 mil toneladas, ésto es, un 70% más con respecto al año anterior (GRAF. 5.11). Este desarrollo se materializó en un crecimiento de la producción de 14.4% en promedio anual durante el lapso 1970-78 y 55.8% en 1979. (tabla 5.20)

TABLA 5.20 PRODUCCION DE POLIESTIRENO (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979
17.5	38.4	41.6	48.7	51.4	80.1

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977 -1979", ANIQ.



GRAFICA 5.11 EVOLUCION DE LA CAPACIDAD INSTALADA DE POLIESTIRENO (MILES DE TON) FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.

La demanda, por su parte, creció a una tasa media anual de 14.8% durante el período de 1970-78, disparándose en 1979 cuando alcanzó 82 mil toneladas es decir, 54.1% más que el año anterior (tabla 5.21).

TABLA 5.21 DEMANDA DE POLIESTIRENO (MILES DE TON)

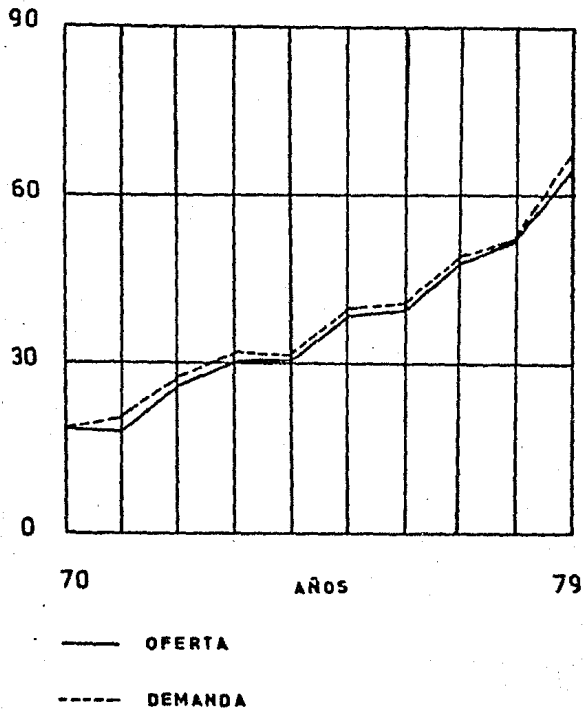
1970	1975	1976	1977	1978	1979
17.7	39.2	41.9	49.8	53.4	82.3

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977 -1979", ANIQ.

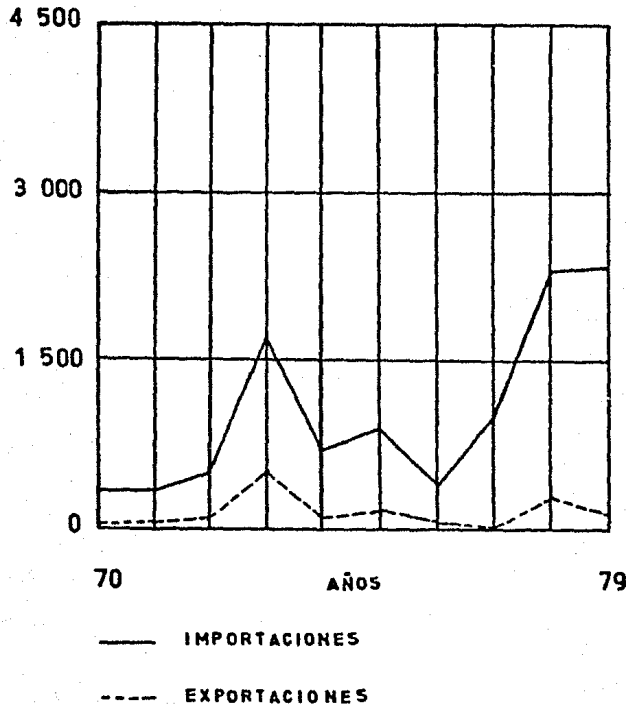
Como resultado del comportamiento anterior, el balance oferta-demanda durante el período en estudio mostró un déficit marginal, destacando en 1973 y 1978 cuando representó el 4% del consumo (GRAF. 5.12).

Comercio exterior. En el período analizado, las importaciones de poliestireno no fueron significativas; únicamente en 1973 y 1978 llegaron a representar el 6% y el 4%, respectivamente del consumo total; por su parte, las exportaciones fueron insignificantes durante todo el período (GRAF. 5.13).

Estructura del mercado. El uso del poliestireno está uniformemente distribuido en aislamientos, artículos del hogar, construcción y comunicaciones. La fabricación de envases absor



GRAFICA 5.12 BALANCE DEL MERCADO DE POLIESTIRENO (MILES DE TON).
FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.



GRAFICA 5.13 COMERCIO EXTERIOR DE POLIESTIRENO (TON). FUENTE: "SISTEMA DE CUENTAS NACIONALES DE MEXICO". SPP, 1981.

be la cuarta parte del volumen demandado. (26)

TABLA 5.22 IMPORTACION/EXPORTACION DE POLIESTIRENO (MILES DE TON)

	1970	1975	1976	1977	1978	1979
IMP	-	0.9	0.3	1.0	2.2	2.3
EXP	-	0.1	0.02	NO	0.3	0.1

(-) dato no disponible

(NO) no hubo exportación

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977-1979", ANIQ.

Precios. En 1980, la media de los precios de distintos productores nacionales de poliestireno, fue de 37 pesos por kg, 25 % arriba del precio prevaleciente en el mercado de E.U. (41).

5.5.5 Polipropileno

Mercado. Debido a que no existe producción de polipropileno en el país, la demanda de este producto ha sido satisfecha totalmente con importaciones. Durante el período 1970-79, el consumo de polipropileno creció a una tasa de 25.9% en promedio anual, demandando al final del período 70 mil toneladas. Lo anterior significa un crecimiento de 11 puntos mayor que el del total de resinas. Cabe destacar que tan sólo en los dos últimos años, el aumento en la demanda de polipropileno fue de 36.8% en

promedio anual (tabla 5.23).

TABLA 5.23 DEMANDA DE POLIPROPILENO (MILES DE TON)

1970	1975	1976	1977	1978	1979
8.9	26.4	34.0	37.6	52.1	70.3

FUENTE: "ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA 1977 -1979", ANIQ.

Estructura del mercado. El polipropileno encuentra su mercado principal en la producción de raffia, insumo básico para la fabricación de sacos y costales para envase, artículos del hogar, monofilamentos, accesorios textiles, botellas y envases.

El polipropileno ha venido sustituyendo al polietileno de baja y alta densidad en algunos países, debido a su bajo precio. Es de esperarse que lo mismo ocurra en México, aún en detrimento de la calidad de algunos productos si el polipropileno no mejora su precio en relación al de los polietilenos.

Precios. El precio doméstico del polipropileno en 1980, fue de 24.00 pesos por kg, 16% más alto que el correspondiente al mercado de E.U., lo cual es lógico si se atiende al hecho de que es un producto importado. (41)

5.6 Perspectivas de la demanda

5.6.1 Polietileno de baja densidad

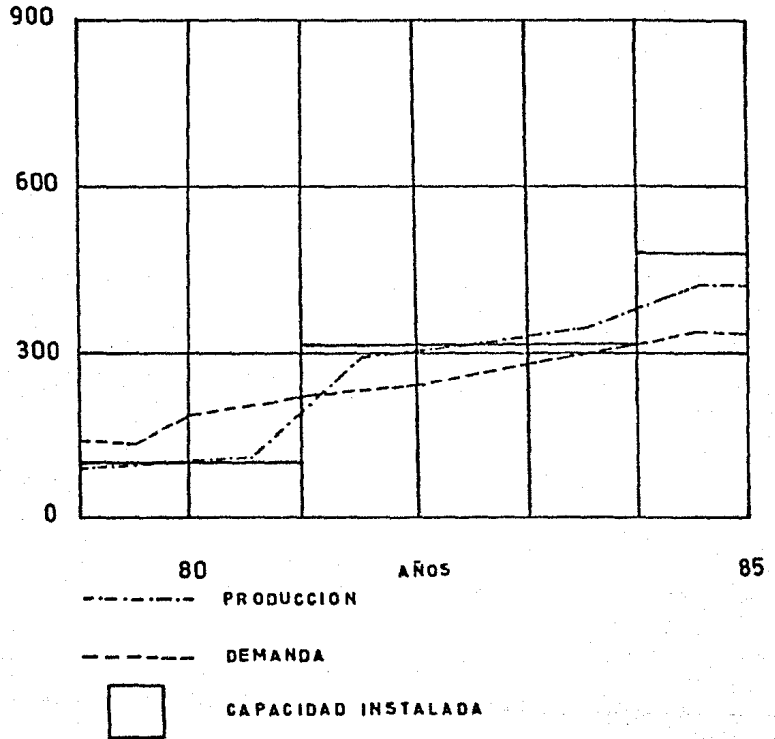
Para el período de 1980-85 el comportamiento que siga la demanda depende en gran medida del desarrollo de su mercado -- principal, que es la fabricación de películas para empaque. En el resto de sus mercados, tanto como el moldeo por inyección y soplado, laminado y fabricación de cables, se espera mantenga su penetración tradicional, aún cuando enfrentará una competencia creciente por parte del polietileno de alta densidad. No obstante, la intensidad de esta competencia se verá afectada por la disponibilidad relativa de estos dos productos.

Bajo este escenario y considerando la expectativa de que el consumo per cápita de las cinco principales resinas evolucione al 12.5% anual, se estima que el consumo del polietileno de baja densidad crecerá a un ritmo de 18.5% en promedio anual, lo que significa una demanda de 339 mil toneladas en 1985, esto es, casi 2.0 veces el volumen de 1979, como se puede observar en la tabla 5.24 y en la GRAF. 5.14. (26)

TABLA 5.24 PERSPECTIVAS DE LA DEMANDA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON)

1980*	1981	1982	1983	1984	1985
195.4	210	229	261	297	339

(*) real, es decir, la proyección se inicia a partir de 1981. SPP, 1981.



GRAFICA 5.14 BALANCE DEL MERCADO DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS". SPP, 1981.

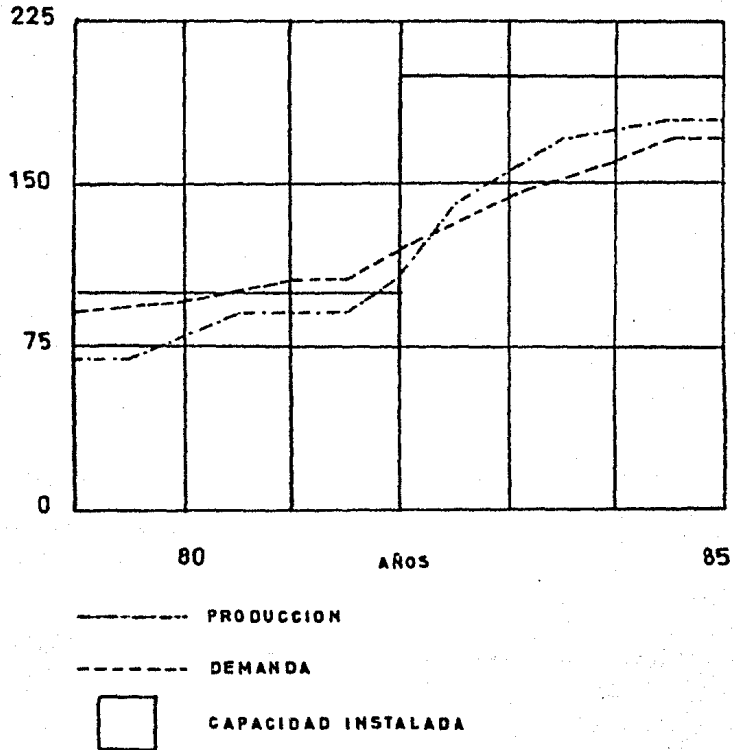
Se estima un incremento en la capacidad instalada para 1985, que de concretarse, permitirá satisfacer el consumo nacional y tener además excedentes exportables.

5.6.2 Polietileno de alta densidad

Durante la primera mitad de los ochentas, la evolución de la demanda de polietileno de alta densidad, estará determinada por el crecimiento de sus principales mercados, así como por su competitividad con otras resinas termoplásticas. De seguir la tendencia del mercado observada en otros países, el polietileno de alta densidad incrementará su participación en el mercado del moldeo por soplado, y en algunos casos, en el moldeo por inyección. (14)

De acuerdo con estas expectativas, se estima que en el lapso 1980-85 la demanda del polietileno de alta densidad evolucione a una tasa media de 13.2% anual, de tal suerte que al final del período alcance un volumen de 173 mil toneladas, es decir, 1.8 veces el nivel de 1980. (tabla 5.25).

Por lo que respecta a la oferta, la planta nacional ha sido insuficiente para abastecer la demanda desde 1981. Sin embargo, se espera que en 1985 se alcance una capacidad instalada de 200 mil toneladas, que cubrirían totalmente la demanda interna con producción nacional (GRAF. 5.15).



GRAFICA 5.15 BALANCE DEL MERCADO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON). FUENTE: "INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS", S.P.P., 1981.

TABLA 5.25 PERSPECTIVAS DE LA DEMANDA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (MILES DE TON)

1980*	1981	1982	1983	1984	1985
92.8	100	107	133	152	173

(*) real

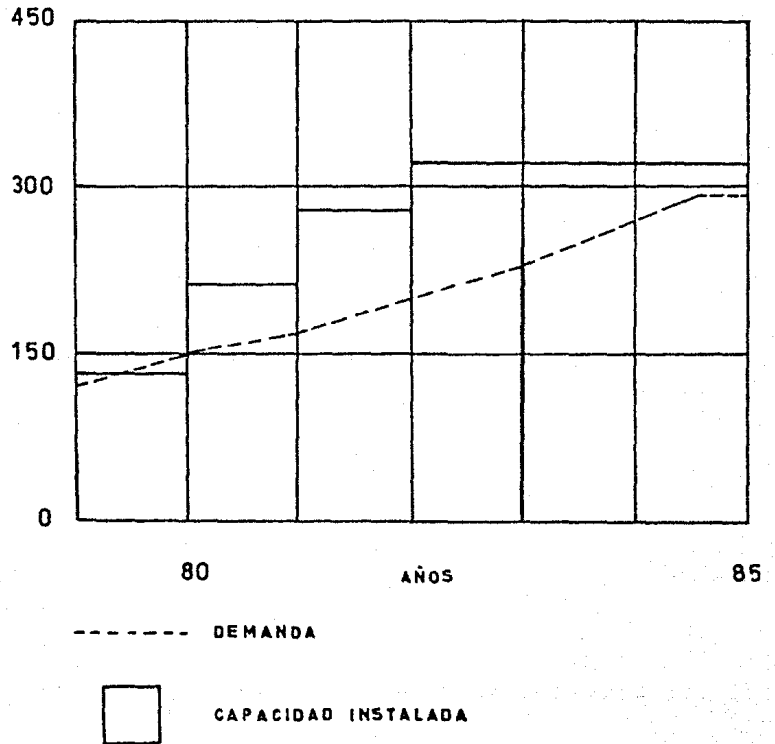
FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS", SPP, 1981.

5.6.3 Cloruro de polivinilo

En nuestro país, esta resina se ha desarrollado en un gran número de mercados. En E.U., la Comunidad Económica Europea y - Japón, en cambio ha tendido a concentrarse en la industria de - la construcción. En tal virtud, se espera que el mayor dinamismo de la demanda provenga de este sector y que en el resto de - sus mercados (incluyendo el del envase) mantenga su penetración actual.

Así, se pronostica que la demanda de esta resina crecerá a un ritmo de 17% anual en los próximos cinco años, logrando una demanda de 290 mil toneladas para 1985, lo que significa 2.5 veces el volumen de 1979, como se observa en la tabla 5.26 y en - la GRAF. 5.16.

En cuanto a las perspectivas de la oferta, de haberse materializado los proyectos existentes para 170 mil toneladas, de - las cuales 139 mil toneladas ya contaban con permiso petroquími



GRAFICA 5.16 BALANCE DEL MERCADO DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON). FUENTE: "INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS". SPP, 1981.

co, en 1983 se contaba ya con una capacidad de 315 mil toneladas, suficiente para atender la demanda incluso hasta 1985.

(32)

TABLA 5.26 PERSPECTIVAS DE LA DEMANDA DE CLORURO DE POLIVINILO (MILES DE TON)

1979*	1980	1981	1982	1983	1984	1985
117	136	160	187	218	255	290

(*) real

FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS", SPP, 1981.

5.6.4 Poliestireno

El poliestireno ha sustentado su desarrollo en la penetración de múltiples mercados como el de la construcción, aislamientos, artículos del hogar y recipientes. Con excepción de los dos primeros, en que los "pellets" expandibles constituyen un producto prácticamente insustituible, en el resto de las aplicaciones esta resina enfrentará una mayor competencia por parte del polietileno de alta densidad y, eventualmente, del polipropileno. No obstante, la relativa novedad en el mercado nacional de sus principales competidores, permite suponer, que la demanda de poliestireno no se verá afectada significativamente por estas resinas; en consecuencia, se confía que la demanda crezca a un ritmo de 13.0% anual, inferior a la del mercado to-

tal de resinas termoplásticas (tabla 5,27 y GRAF. 5,17),

TABLA 5.27 PERSPECTIVA DE LA DEMANDA DE POLIESTIRENO (MILES DE TON)

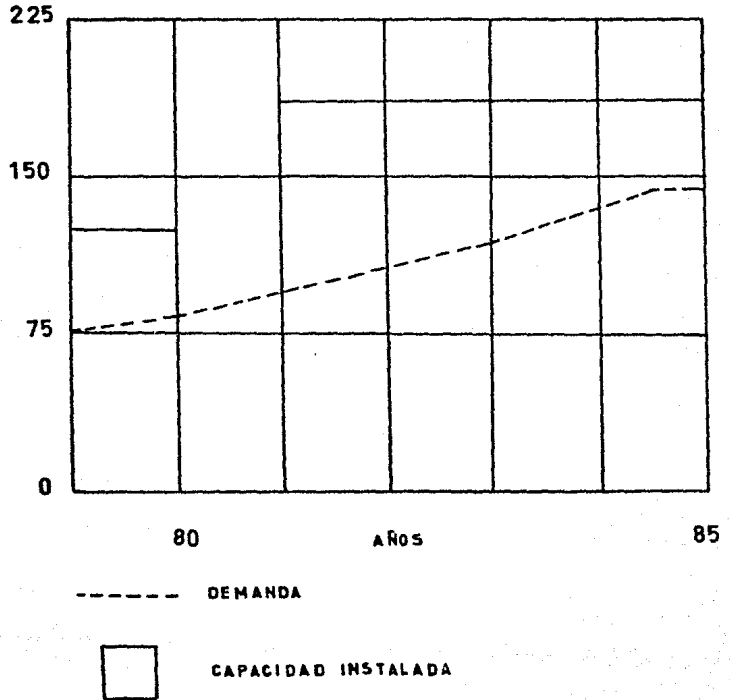
1979*	1980	1981	1982	1983	1984	1985
82.3	93	105	119	134	152	171

(*) real

FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS", SPP, 1981.

5.6.5 Polipropileno

Durante los setentas, el polipropileno fue la resina termoplástica de más rápido crecimiento, no obstante la ausencia de capacidad productiva nacional. Así, mientras que en 1970 su consumo fue equivalente al 50% del poliestireno, en 1979 se consumió prácticamente la misma cantidad de ambos. El polipropileno concurre por un lado a mercados tales como las películas, el moldeo de artículos y botellas, donde compete con otras resinas; asimismo, tiene aplicaciones en la fabricación de raffia, monofilamentos y flejes donde es dominante. Estos mercados tienen expectativas de gran crecimiento, por lo que se estima que durante el período 1980-85 la demanda de polipropileno crezca 18.0% en promedio anual, superior al crecimiento esperado del mercado de los termoplásticos en su conjunto, aunque considerablemente inferior a su tasa tradicional de



GRAFICA 5.17 BALANCE DEL MERCADO DE POLIESTIRENO (MILES DE TON).
FUENTE: "INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS". SPP, 1981.

25.8% anual (tabla 5.28).

TABLA 5.28 PERSPECTIVAS DE LA DEMANDA DE POLIPROPILENO (MILES DE TON)

1979*	1980	1981	1982	1983	1984	1985
70	85	100	115	135	160	190

(*) real

FUENTE: "LA INDUSTRIA PETROQUIMICA: ANALISIS Y EXPECTATIVAS", SPP, 1981.

Conviene señalar, sin embargo, que la ausencia de capacidad de producción nacional en este caso, hacen que las expectativas dependan en gran medida de las condiciones del mercado internacional.

5.7 Usos finales en el envase

5.7.1 Películas

La industria para las películas flexibles de poliestireno y polipropileno está muy concentrada en cuatro compañías que mantienen el 70% del mercado, siendo éstas "Celloprint", "Polycel", "Rey Print" y "Agusa", dejando el 30% para aproximadamente para 40 compañías pequeñas (26). Este nivel de concentración permanece estable, expandiéndose la industria de acuerdo con la demanda. Existen problemas con las importaciones de materias primas, que son de calidad inadecuada. Todas las impor-

taciones de materias primas son canalizadas a través de PEMEX y no existen exportaciones directas, aunque algunos productos envasados son destinados al extranjero. En lo que respecta a las sustituciones, las películas de polipropileno están adquiriendo un aumento en la participación del mercado, que normalmente usa ba película de celulosa regenerada.

La capacidad nacional estimada en 1980, fue de 40.5 miles de toneladas. Se espera que aumente hasta 60 mil toneladas para 1985. (41)

Actualmente, la industria está utilizando alrededor del 90 % de su capacidad; en 1979-80 se produjeron aproximadamente --- 36.5 miles de toneladas de película. De este total, la distribución de ventas se estimó de 60% en botanas, 30% para pasteles, café, bolsas para supermercados y 10% en confitería. En términos de distribución geográfica, las ventas fueron de 70% en el D.F. y 30% entre Guadalajara, Monterrey, Morelia, Toluca y Puebla. (42)

Las películas de cloruro de polivinilo, tanto rígidas como encogibles, adhesivas y retráctiles, representan un 50% del total del cloruro de polivinilo utilizado en la fabricación de en vases. La capacidad nacional se espera que incremente en 4.5 miles de toneladas para 1985. La industria está muy concentrada, siendo la compañía más importante "PYN, S.A.", que cubre aproximadamente el 70% de la producción. (26)

Las películas coextruídas se producen en México por una so

la compañía, la cual tiene una capacidad de 200 toneladas de película. Esta capacidad es utilizada en su mayor parte y se planea una expansión a 400 toneladas por año para 1985, en forma tal de satisfacer la demanda creciente. No existen exportaciones ni importaciones actualmente, así que el mercado tiene un tamaño límite, al igual que la capacidad. (26)

En general, casi toda la película es utilizada por industrias ubicadas en el área metropolitana.

5.7.2 Botellas, tarros y frascos

Actualmente, la capacidad nacional total para botellas, pomos y frascos de plástico se estima en 100 millones de unidades. En general, todas las botellas se fabrican en diferentes tamaños, que van desde un litro de capacidad hasta más y fabricadas de polietileno o cloruro de polivinilo. Los frascos y pomos son de menos de medio litro y la capacidad esperada para 1985 es de 150 millones de unidades. Las compañías involucradas fabrican productos moldeados y soplados, además de envases, por lo que es difícil conocer la capacidad de los productos destinados para envase.

La estructura de la industria está muy concentrada en unas cuantas compañías dominando el mercado; se han establecido pequeñas empresas para satisfacer necesidades especiales.

Actualmente los niveles de producción son de 60 a 80% y esto es suficiente para satisfacer la demanda. Si la capacidad se

expande como se ha planeado, no habrá dificultad en satisfacer los incrementos de la demanda para 1985, siempre y cuando existan materias primas adecuadas. (14)

5.7.3 Tambores y barriles de plástico

Existen en el mercado pequeños tambores y barriles de 50 litros de capacidad y grandes tambores con más de 50 litros.

Para pequeños tambores y barriles, la oferta proviene de unos cuantos productores siendo éstos "KS Morelos", "Cipsa", "Envases Industriales de Plástico", "Plasti-Envases", "Productos Industriales Potosí" y "Regio Plast". (26)

Para tambores de plástico de más de 50 litros, la estructura de la industria también está muy concentrada, siendo los principales fabricantes "Plasti-Envases", "Rotomoldeo", "Envases Industriales de Plástico", "Digtec" y "Cipsa". (26)

El total del mercado para todos los tamaños de tambores ha crecido de un volumen estimado de 60 millones de pesos en 1975 a 240 millones de pesos, esperando que la cifra llegue hasta 480 millones de pesos para 1985.

Los principales mercados de estos productos son la industria química, incluyendo la agroquímica con un 80% y la industria alimentaria con un 20%. Finalmente, el 80% de las industrias consumidoras se encuentran en el D.F. y el resto en Monterrey, Guadalajara y Veracruz.

5.8 Futuros desarrollos tecnológicos

Los avances tecnológicos en películas estarán relacionados a películas modificadas y también a su uso en una amplia gama de formas recubiertas y laminadas dando énfasis, a la barrera de gas y a las cualidades protectores en general. Algunos desarrollos tendrán lugar en películas coextruídas, metalizadas, de polietileno de alta densidad, con elevados pesos moleculares, para el uso de envases destinados al comercio, que sustituirán al polietileno de baja densidad y posiblemente se promoverá la introducción de cartón recubierto de PET para reemplazar a los recipientes de papel de aluminio ("foil"). Las películas serán desarrolladas ampliamente para el uso de laminados para varios tipos de sobres esterilizables para alimentos y bebidas. (41)

Para botellas, existe la posibilidad de producir las moldeadas o sopladas por coextrusión, combinando dos o más capas con propiedades complementarias. La botella de PET producirá un impacto en el período pronosticado. Esencialmente, éstas son de PET encogible y soplado con una base de polietileno de alta densidad o de polipropileno. Tiene la ventaja, como otros materiales plásticos, de que puede soportar la alta presión ejercida por las bebidas carbonatadas. En los Estados Unidos este tipo de botellas han sido introducidas con mucho éxito, siguiendo la prohibición de la FDA para el uso de resinas de nitrilo. Sin embargo, a causa del costo relativamente alto del material, se usan únicamente en tamaños grandes, de 1.5 litros y más. Estas -

botellas son de peso muy ligero y reducen el espacio requerido en estantes para bebidas.

Existirán mejoras considerables en recipientes de plástico como cajas, tubos y charolas, formadas al vacío y por moldeo por inyección, usando poliestireno o polipropileno.

5.9 Conclusiones de la revisión estadística del envase plástico en México

La industria del envase y embalaje, así como la de los plásticos, son áreas cuyo crecimiento en los últimos años ha ido en aumento, aún cuando en el país no ha existido una capacidad adecuada en las industrias de productos petroquímicos para satisfacer la demanda, siendo necesarias las importaciones de materiales plásticos por parte de PEMEX que es quien las controla.

Pese a ésto, todos los materiales plásticos y productos para envase y embalaje incrementarán su demanda, que será en parte el resultado del crecimiento del envase y embalaje, pero también de la sustitución de materiales tradicionales como papel, cartón, vidrio, metal y madera por plásticos. La sustitución ventajosa por los plásticos y resinas se refiere tanto a los costos, como a sus mejores propiedades fisicoquímicas. Debido a estos mismos factores, cabe esperar que el acelerado crecimiento de la demanda registrado durante los años setentas (15% anual en promedio), se prolongue durante la presente década.

Las perspectivas a mediano y largo plazo contemplan importantes ampliaciones de la capacidad instalada de la industria petroquímica básica, en la zona portuaria del Golfo y en complejos actualmente operando, con el fin de disminuir la dependencia de las importaciones y en un plazo más largo generar excedentes exportables.

Asimismo, la petroquímica secundaria contempla un incremento de su capacidad instalada a mediano plazo con fines de satisfacer por lo pronto, sólo la demanda nacional.

Para la primera mitad de los años ochentas se espera que el polietileno de baja densidad y el polietileno de alta densidad serán suficientes para satisfacer la demanda nacional. Situación similar se espera en PVC y poliestireno, en virtud de que existen proyectos en desarrollo para ambas resinas. La situación del polipropileno seguirá dependiendo del mercado internacional, en virtud de no existir, para corto plazo, planes de instalación de plantas productoras.

Por otra parte, la entrada al mercado de los plásticos de ingeniería con productos tales como los policarbonatos (PC) y tereftalato de polietileno (PET), abre nuevas posibilidades a la industria de resinas y plásticos y en consecuencia a la de envases para alimentos.

En base a lo anterior, es evidente que para México es de suma importancia generar una infraestructura propia en este sector de la industria, en cuanto a tecnología e inversión se re-

fiere, si es que se quiere en un futuro cercano, por lo menos -
ser autosuficiente coadyuvando de esta manera al desarrollo de
otra industria de interés prioritario como es la industria de -
los alimentos.

C A P I T U L O V I

CONCLUSIONES GENERALES/GLOSARIO DE TERMINOS

6.1 Conclusiones generales

- (1) Las moléculas poliméricas han causado un gran impacto en la tecnología moderna en general. Particularmente, en el campo de los alimentos, en el surgimiento de envases plásticos -- que ofrecen ligereza, versatilidad de formas, facilidad de impresión y resistencia mecánica en relación a los envases de materiales tradicionales como el metal, la madera, el pa pel y el cartón.
- (2) De los numerosos tipos de materiales plásticos aptos para la fabricación de envases, sólo unos cuantos de ellos alcanzan cifras de utilización significativas a nivel mundial. En México, sólo algunos de ellos son empleados en la fabricación de envases: polietileno de alta y de baja densidad, cloruro de polivinilo, poliestireno y polipropileno, siendo los más importantes; con una producción nacional de 371.5 miles de toneladas y una demanda de 557.3 miles de toneladas hasta 1980. Los demás representan hasta el momento, la alternativa para el futuro en la selección de nuevos materiales de envase, orientada a la producción de alimentos.
- (3) El mejoramiento de las tecnologías empleadas en la fabricación de envases y películas, en lo que concierne a combinación de resinas, ligereza y mejoramiento de las propiedades

mecánicas, ópticas y químicas, traerá consigo un uso más -- amplio de los polímeros no sólo en el campo de los alimen-- tos sino también en otras ramas de la tecnología moderna.

- (4) Los métodos de prueba son determinantes en el desarrollo de materiales en la ingeniería del envase, pues son parte fundamental en la selección de los mismos. Su importancia trasciende hasta el control de las condiciones de proceso del envase y la eliminación de factores extraños. México, cuya situación económica en la actualidad es crítica, debe considerar la necesidad de implementar métodos de prueba propios, que no requieran tecnología extranjera. Para estos nuevos desarrollos es necesario que el Ingeniero en Alimentos se relacione con otros profesionales en el área.
- (5) A pesar de las numerosas ventajas de los envases plásticos frente a los de materiales tradicionales, existe como contrapartida la posibilidad de migración de componentes minoritarios de carácter tóxico potencial del plástico al alimento. Por lo que es deseable el uso de "listas positivas" vigentes en la producción de un material destinado al contacto con alimentos, y con ello disminuir los riesgos de migración de estos componentes.
- (6) La evaluación de la migración en los alimentos que se pretenden envasar presenta problemas analíticos de difícil solución dada la complejidad de los mismos. Por tanto, el u--

so de sistemas modelo permite evaluar más fácilmente tanto la migración global como la específica con el auxilio de -- técnicas analíticas adecuadas como son la cromatografía y la espectrofotometría. Es desde luego necesaria la participación y apoyo de las autoridades de salud pública en la implementación de los métodos de evaluación de la migración, para proporcionar al consumidor productos más seguros. El conocimiento y la práctica de estas técnicas de evaluación tienen especial importancia para el Ingeniero en Alimentos, cuyo interés es producir alimentos que conserven sus características organolépticas y calidad, así como su valor nutritivo hasta su consumo.

(7) No existe una capacidad adecuada en las industrias de productos petroquímicos hasta el momento para satisfacer la demanda nacional, aún cuando México está en la posición afortunada de tener suficientes abastecimientos de petróleo. Para satisfacer la demanda ha sido necesario importar una variedad de materiales plásticos a través de PEMEX. De ahí -- que, la industria del envase y embaiaje plástico esté fundamentada en las importaciones.

(8) Es importante no perder de vista, las perspectivas a medio y largo plazo que contemplan ampliaciones de la capacidad instalada de la industria petroquímica básica, ya que -- hasta el momento, esta situación frenará en los próximos a --

ños la aparición de nuevos materiales de envase en el mercado. Sin embargo, el conocimiento de las posibles alternativas en lo que a materiales se refiere, es de trascendental importancia para el profesional en alimentos si es que quiere contribuir a la producción de los mismos.

- (9) Es deseable la creación de una industria nacional del envase con criterios de conservación y utilización óptima de -- nuestros recursos, en la que el Ingeniero en Alimentos participe activamente en el establecimiento de normas, métodos de prueba, selección de materiales y diseño de nuevos envases para alimentos.
- (10) Finalmente, dentro de la utilización óptima de nuestros recursos debe considerarse e investigarse el reciclaje de los envases plásticos, aún cuando en su reutilización no puedan dirigirse de nuevo a la producción de envases destinados al contacto con alimentos.

6.2 Glosario de términos

ABLATIVO. Material que absorbe calor a través de un proceso de descomposición llamado pirólisis, que se verifica en la superficie expuesta al calor. Parte del material se consume durante el proceso.

ABS. Polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

ABSORBENTE UV. Compuesto que absorbe selectivamente la luz ultravioleta.

ABSORCION DE HUMEDAD. Es la cantidad de agua que absorbe un material bajo determinadas condiciones y tiempo. Se expresa como porcentaje de aumento de masa en material respecto a su masa seca.

ACLOPAMIENTO, AGENTE DE. Compuesto que mejora la adherencia (acopla) entre las resinas.

ADICION, POLIMERIZACION POR. Proceso de polimerización por reacción de enlaces dobles, sin la formación de subproductos.

ADITIVOS. Componentes no poliméricos adicionados en la fabricación del polímero original.

ALIFATICO. Compuesto de carbono saturado sin estructura anular.

AMORFO. Compuesto sin orden, no cristalino.

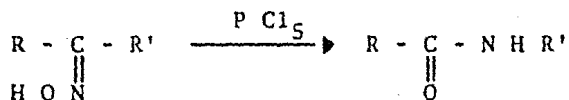
ANTIOXIDANTE. Inhibidor para evitar la oxidación.

AROMATICO. Compuesto de carbono con anillos no saturados formado por seis miembros, tal como el benceno.

ASTM. American Society of Testing and Materials. Sociedad Americana de Ensayos y Materiales.

ATACTICO. Comportamiento que se muestra cuando en la cadena del polímero en su conformación completamente extendida, los grupos sustituyentes R del polímero toman la secuencia de posiciones al azar.

BECKMANN, REORDENAMIENTO DE. Conversión de las cetoximas a amidas ácidas sustituidas por medio de reactivos ácidos.



CALANDRADO. Proceso utilizado para la fabricación continua de láminas o películas. Una resina granular o una lámina gruesa se pasa entre pares de rodillos calientes muy pulimentados y bajo elevada presión.

CALOR DE POLIMERIZACION. Cantidad de calor que se libera durante la polimerización.

CARBONIZACION. Proceso y resultado de la exposición al calor de algunos polímeros que no funden.

CARGA. Aditivo sólido no polimérico.

CATALIZADOR. Compuesto que causa o acelera una reacción química sin consumirse en el proceso.

CAUCHO. Material polimérico con características de alta elasticidad.

CELOFAN. Polímero constituido por celulosa regenerada a partir de celulosa que ha sufrido una hidrólisis ácida.

CICLICO. Compuesto con estructura anular.

CICLOALIFATICO. Compuesto cíclico saturado.

COEXTRUSION. Proceso mediante el cual se extruye simultáneamente dos o más polímeros más o menos afines en propiedades y adheridos entre sí mediante calor, presión y/o adhesivos.

COLADA. Este proceso consiste en vertir una resina líquida en o sobre una forma y permitir que se endurezca sin presión o -- con una presión muy baja.

COLUMNA PARA CROMATOGRAFIA. Medio por el cual se hace fluir una corriente de disolvente. Al fluir, las moléculas del polímero disuelto pueden difundirse a través de las bolas porosas -- del gel de la columna en un grado que depende de su tamaño y -- de la distribución de tamaños de los poros del gel.

CONDENSACION, POLIMERIZACION POR. Reacción de moléculas di o -

polifuncionales con o sin la formación de subproductos.

COPOLIMERO. Polímero formado por la correacción de dos diferentes tipos de monómeros.

CRISTALINIDAD. Característica estructural muy importante que afecta al comportamiento de los termoplásticos. Característica de orden de un compuesto con orientación molecular paralela.

CURADO. Las resinas epoxi pueden correaccionar con varios agentes de curado, o bien, pueden reaccionar entre sí en presencia de un catalizador apropiado con el fin de evitar que desprendan subproductos en la polimerización.

CROMATOGRAFIA DE GASES. Es un método de separación en el que los componentes gaseosos, o vaporizados, se distribuyen entre una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria o un absorbente sólido. Por una sucesión continua de etapas de adsorción y elución, que tienen lugar a una velocidad específica para cada componente de la muestra, se alcanza la separación.

DEFORMACION. Relación entre el cambio de longitud y la longitud original de un espécimen sometido a la acción de una carga.

DL₅₀. Nivel de exposición que produce el 50% de fallecimiento en ensayos con animales.

DUREZA. Resistencia a la penetración.

ELASTICIDAD. Deformación no permanente.

ELASTOMERO. Polímero con alta elasticidad.

ELONGACION. Es el alargamiento que sufre una pieza sometida a un esfuerzo de tensión, expresado como porcentaje respecto a la dimensión original de la pieza.

EMULSION, POLIMERIZACION POR. Es similar a la de suspensión, - se lleva a cabo en un medio acuoso. Se añade un emulsificante (jabón) para romper el monómero en partículas muy pequeñas. El iniciador está disuelto en agua. Después de la polimerización, el polímero se precipita, se lava y se seca.

ENCOGIMIENTO. Disminución dimensional debido al curado o al en friamiento.

ENTRECRUZAMIENTO. Enlaces químicos entre cadenas de un polímero.

ENTRELAZAMIENTO. Formación de redes de cadenas enmarañadas que produce una supermolécula infusible.

ENVASE. Acción y efecto de envasar. Recipiente en que se conservan ciertos géneros. Todo lo que contiene artículos de comercio y otros efectos para conservarlos o transportarlos.

ESFUERZO. La carga o acción mecánica aplicada a un material -- por unidad de área.

ESPUMA. Son materiales celulares que contienen burbujas de gas. Se pueden fabricar en varios tipos, que van desde rígidas hasta las de textura muy blanda.

ESPUMANTE. Producto químico que se agrega a los plásticos y -- cauchos para generar un gas que hincha al material.

ESTABILIZADOR. Los polímeros clorados como el PVC están sujetos a degradaciones provenientes de los efectos del calor y -- del añejamiento. El polímero puede desprender cloro y formar - HCl que actúa como catalizador de un mayor grado de degrada--- ción. La adición de estabilizantes reduce estos efectos.

EXTRUSION. Proceso por el cual un plástico es forzado a fluir por un orificio, formando una pieza continua.

EXTRUSION-SOPLADO. Proceso utilizado fundamentalmente para la manufactura de piezas huecas, en el que se extruye un tubo de material plastificado, el cual mediante un molde y soplado de aire forma la botella o envase.

FDA. Food and Drug Administration. Administración de Alimentos y Medicamentos.

FLEXION. Alabeo provocado por una carga.

GLICOL. Compuesto con dos o más grupos oxhidrilo.

HINCHAMIENTO. Proceso de aumento de volumen de los polímeros - por introducción de un gas espumante o por la absorción de un

ESPUMA. Son materiales celulares que contienen burbujas de gas. Se pueden fabricar en varios tipos, que van desde rígidas hasta las de textura muy blanda.

ESPUMANTE. Producto químico que se agrega a los plásticos y cauchos para generar un gas que hincha al material.

ESTABILIZADOR. Los polímeros clorados como el PVC están sujetos a degradaciones provenientes de los efectos del calor y del añejamiento. El polímero puede desprender cloro y formar HCl que actúa como catalizador de un mayor grado de degradación. La adición de estabilizantes reduce estos efectos.

EXTRUSION. Proceso por el cual un plástico es forzado a fluir por un orificio, formando una pieza continua.

EXTRUSION-SOPLADO. Proceso utilizado fundamentalmente para la manufactura de piezas huecas, en el que se extruye un tubo de material plastificado, el cual mediante un molde y soplado de aire forma la botella o envase.

FDA. Food and Drug Administration. Administración de Alimentos y Medicamentos.

FLEXION. Alabeo provocado por una carga.

GLICOL. Compuesto con dos o más grupos oxhidrilo.

HINCHAMIENTO. Proceso de aumento de volumen de los polímeros por introducción de un gas espumante o por la absorción de un

disolvente.

HOMOPOLIMERO. Polímero basado en un solo tipo de monómero.

INICIADOR. Compuesto que provoca que se inicie una reacción.

INDICE DE REFRACCION. Es la relación que hay entre el ángulo de incidencia y el de refracción medidos respecto a la normal al punto de incidencia. También equivale a la relación de las velocidades de la luz en el aire y en el material.

INYECCION. Proceso para formar piezas plásticas fundiendo el material mediante temperatura e introduciéndolo a presión en una cámara o molde frío, con la forma de la pieza y en donde se solidifica el material.

INYECCION-SOPLADO. Proceso utilizado para hacer piezas huecas que consiste en inyectar una preforma en un molde para ser soplada con aire en otro molde, dando una forma posterior con la forma final de la botella.

ISOTACTICO. Comportamiento de los sustituyentes R del polímero en su forma extendida, quedando éstos por encima (o por debajo) del plano de la cadena principal.

INOCUIDAD. Que no produce daño.

LAMINACION. Proceso mediante el cual se adhiere entre sí, dos o más capas de uno o varios materiales, mediante el uso de presión, calor, adhesivos, etc.

LAMINADO. Material formado por capas superpuestas,

MANCHADO. Degradación superficial de los polímeros que se manifiesta como zonas de diferente color, usualmente más blanco.

MASA, POLIMERIZACION DIRECTA O EN. Los monómeros y el activador se mezclan en un reactor y se calientan o se enfrían según se requiera.

MICRA. Unidad de longitud igual a 10^{-6} metros (milésima de milímetro).

MIGRACION. Es la transferencia de masa entre el material de envase, el alimento a envasar y el entorno.

MODULO DE ELASTICIDAD. Es el cociente del esfuerzo de tensión aplicado entre la elongación obtenida para una pieza en el límite elástico. Se expresa como fuerza por unidad de área de sección transversal de la pieza.

MOLDEO POR COMPRESION. Proceso para formar objetos plásticos, poniendo el material en un molde o cavidad y formando la pieza mediante compresión y aplicación de calor.

MOLDEO POR EXPANSION. Proceso que consiste en preexpandir perlas de plástico que contienen un agente neumatógeno, inyectarlas a un molde, expandirlas totalmente mediante calor y soldándose para adoptar la forma del molde.

MOLDEO POR TRANSFERENCIA. Proceso para formar artículos plásticos con material en forma granular o en polvo, fundiéndolo mediante calor en una cámara y transfiriendo el material fundido a una cavidad o molde en donde se solidifica.

MONOMERO. Molécula con grupos funcionales que permiten combinarse con otras moléculas semejantes para formar compuestos de alto peso molecular.

NO SATURADO. Compuesto que contiene enlaces dobles capaces de aceptar hidrógenos.

NOVOLAC. Resina derivada de un fenol con un aldehído.

OLEFINA. Compuesto no saturado de carbono e hidrógeno.

OLIGOMERO. Polímero de bajo peso molecular. Primeros compuestos formados durante la polimerización; pueden encontrarse también como residuos al final de la misma.

PCR. Partes por cien de resina.

ORGANOMETALICO. Compuestos de carbono con cuando menos un átomo de un metal.

ORIENTACION. Dirección que presentan las moléculas del polímero, a consecuencia del estiramiento del plástico.

PELICULA. Hoja plástica delgada que sirve para la fabricación de bolsas y empaques en general.

PEMEX. Petróleos Mexicanos.

PERMEABILIDAD. Es la capacidad de un material para permitir el paso o difusión de líquidos y vapores.

PESO EQUIVALENTE. Peso molecular dividido entre la funcionalidad.

PLASTICO. Material que tiene como ingrediente esencial una sustancia orgánica de alto peso molecular, sólido en su estado final y que en algún momento de su procesamiento ha sido fundido mediante calor y moldeado mediante su flujo.

PLASTIFICANTE. Ingrediente incorporado a un plástico o polímero para facilitar su procesamiento y su flexibilidad o elasticidad.

PLASTISOLES Y ORGANISOLES. Estas composiciones líquidas producidas por látex que secan al ser pulverizadas y se obtienen a partir de polimerización en emulsión del cloruro de vinilo. -- Las partículas de látex se dispersan en plastificantes para hacer plastisoles, o en mezclas de plastificantes y líquidos orgánicos volátiles para hacer organisoles. La fusión (junto con la pérdida de disolvente en los organisoles) da entonces el objeto plástico final por calentamiento de la mezcla.

POLIMERIZACION. Formación de polímeros por la reacción entre sí de muchas moléculas pequeñas (monómeros). En algunos casos, las moléculas pueden reaccionar consigo mismas para formar ho-

mopolímeros. En otras ocasiones se requieren dos monómeros diferentes que reaccionan uno con el otro.

POLIMERIZACION COORDINADA. En esta polimerización sobresale el rasgo esencial de un complejo de coordinación o, cuando menos, una fuerza directora que gobierna la orientación con la que un monómero se acerca al extremo de la cadena creciente. Con bastante frecuencia, la polimerización coordinada se realiza utilizando un catalizador en forma de una suspensión de pequeñas partículas sólidas en un medio inerte (un proceso de lecho --- fluido) o un catalizador sólido soportado.

POLIMERO. Compuesto formado por la reacción de moléculas simples llamadas monómeros, formando estructuras de gran peso molecular.

POLIMERO LINEAL. Polímero de cadena recta sin ramificaciones o entrecruzamientos.

POLIMERO RAMIFICADO. Polímero con cadenas laterales.

PUNTO DE ABLANDAMIENTO. Temperatura a la cual se reblandece un material.

PUNTO DE FRAGILIDAD. Temperatura a la cual un material exhibe características de fragilidad.

PUNTO DE FUSION. Temperatura a la que funde un compuesto.

PUNTO DE FUSION CRISTALINO O VITREO. Temperatura a la cual funde y cristaliza un polímero.

RADICAL LIBRE. Compuesto con electrones sin aparear; muy reactivo.

RESINA. Nombre genérico dado a los plásticos y otros polímeros orgánicos.

RESISTENCIA A LA COMPRESION. Es el esfuerzo de compresión expresado como fuerza por unidad de área que soporta un material sin sufrir ruptura o deformación permanente.

RESISTENCIA ESPECIFICA. Resistencia dividida entre la densidad.

RESISTENCIA A LA FLEXION. Es la carga máxima aplicada en el centro de una barra apoyada en los extremos que no la rompe o deforma permanentemente.

RESISTENCIA AL IMPACTO. La muestra se fija en la base de un instrumento de péndulo, de tal manera que quede en forma de ménsula hacia arriba, con la entalladura situada en la dirección del impacto. Al dejar caer el péndulo, se calcula la fuerza usada para romper el espécimen desde la altura máxima a la que llega el péndulo en su recorrido después de la ruptura.

RESISTENCIA A LA TENSION. Es el esfuerzo de tensión que soporta un material sin sufrir ruptura o elongación permanente. Se expresa como fuerza por unidad de área de sección transversal

de la pieza sometida a tensión.

REVESTIMIENTO O RECUBRIMIENTO. El plástico puede utilizarse en forma fundida, de disolución, látex, pasta, esmalte o laca. -- Puede aplicarse al sustrato extendiéndolo con una cuchilla, -- con brocha, con un rodillo, por calandrado, colado o extrusión. Entre los procesos de recubrimiento está la inmersión, en la que una forma se sumerge en una suspensión o látex de polímero y a continuación en un baño de agente coagulante. Tras varias inmersiones para obtener el espesor deseado la película se arranca de la forma y se somete a tratamientos térmicos para curar o entrecruzar la resina.

SINERGISMO. Suma de la acción de dos o más fármacos.

SINDIOTACTICO. Comportamiento de los sustituyentes R del polímero en su forma extendida, quedando éstos alternativamente -- por encima y por debajo del plano de la cadena principal.

SUSPENSION, POLIMERIZACION POR. Para controlar la exotermia de la polimerización en suspensión se usa agua. El monómero se -- mezcla con el iniciador y se dispersa en agua, requiriéndose agitación durante todo el proceso para mantener en suspensión -- las gotas pequeñas.

TEMPERATURA DE TRANSICION CRISTALINA O VITREA. Es el punto que se alcanza al descender la temperatura de un polímero fundido o goma, y en el que los materiales poliméricos sufren un marca

do cambio de propiedades asociado con el virtual cese del movimiento molecular.

TERMOFIJO. Material con un punto de fusión superior a su temperatura de descomposición, propiedad que le permite ser moldeado y solidificado una sola vez.

TERMOFORMADO. Proceso por el cual una lámina de material es ablandada mediante calor y obligada a adoptar la forma de un molde mediante el uso de aire a presión, vacío, o aplicación de presión mecánica.

TERMOPLASTICO. Plástico que se reblandece al aumentar la temperatura. Material con un punto de fusión menor a su temperatura de descomposición, propiedad que le permite ser fundido y solidificado un número indefinido de veces.

TERPOLIMERO. Polímero formado por la polimerización de tres monómeros.

TRANSMISION DE VAPOR DE AGUA. Es la cantidad de vapor de agua que pasa a través de una película plástica y se mide en gramos de vapor por cada metro cuadrado de área por cada 24 horas a determinadas condiciones de temperatura y presión y con cierto espesor de la película.

TRENZADO. Fibras de vidrio continuas que se usan para devanado.

USDA. United States Department of Agriculture. Departamento -

de Agricultura de los Estados Unidos,

UV. Luz ultravioleta.

VALOR LIMITE DE TOLERANCIA. Límite máximo de inhalación de vapores tóxicos.

VISCOSIDAD. La propiedad de resistencia al flujo que posee un material (fluido).

ZIEGLER-NATTA, POLIMERIZACION DE. La polimerización de los monómeros de vinilo bajo condiciones moderadas utiliza alquilos de aluminio y catalizadores como el $TiCl_4$ (u otros haluros de transición), dando como resultado un polímero estereo-regulado. Estos polímeros, en los cuales la estereoquímica de la cadena no es aleatoria, tienen propiedades físicas muy útiles.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A CAHNERS PUBLICATION: "Modern Plastics Encyclopedia 1981 -1982". U.S.A.
- (2) A CAHNERS PUBLICATION: "Package Engineering Encyclopedia 1982, Including Modern Packaging". U.S.A.
- (3) ANALABS A UNIT OF FOXBORO ANALYTICAL GAS-THIN LAYER-LI---
QUID: "Chromatography Chemicals and Accesories". Cat. 21,
Cincinnati U.S.A., 1981.
- (4) ANIQ: "Anuario de la Industria Quimica Mexicana". México,
1977-1980.
- (5) ASTM: ANSI/ASTM D 882-79: "Tensile Properties of Thin ---
Plastic Sheeting", 1983.
- (6) ASTM: ANSI/ASTM D 1 434-75: "Gas Transmission Rate of ---
Plastic Film and Sheeting", 1983.
- (7) ASTM: ANSI/ASTM F 119-76: "Rate of Grease Penetration of
Flexible Barrier Materials (Rapid Method)", 1983.
- (8) ASTM: DESIGNATION: F 151-72: "Residual Solvents in Flexi-
ble Barrier Materials", 1983.
- (9) ASTM: DESIGNATION: E 96-66 (reapproved 1972): "Water Va--
por Transmission of Materials in Sheet Form", 1983.
- (10) BARAIL C. L.: "Package Engineering". Reinhold Publishing
Corporation, New York U.S.A., 1954.
- (11) BILLMEYER F. W., JR.: "Textbook of Polymer Science". Se--

- cond edition, John Wiley and Sons, Inc., New York U.S.A.
- (12) BRISTON J., KATAN L.: "Plastics in Contact with Food". -- First edition, Food Trade Press LTD, London England, 1974.
- (13) BRODY A. L.: "Flexible Packaging of Foods". CRC Press, -- Mass. U.S.A.
- (14) CAMACHO M. J.: "El Nuevo Pemex: Apuntes para la historia del petróleo". Subdirección Técnica Administrativa, Gerencia de Información y Relaciones Públicas, PEMEX, 1983.
- (15) CROMPTON T. R.: "Additive Migration from Plastics into -- Food". Pergamon Press LTD, U.K.A., 1979.
- (16) DABRIO BAÑULS M. V.: "Cromatografía de Gases I". Primera edición 1971, Editorial Alhambra S. A., Madrid España, reimpresión 1979.
- (17) DIVER W. E.: "Química y Tecnología de los Plásticos". CEC SA, México, 1979.
- (18) FABILA C. G.: "Planeación y Análisis de Experimentos Industriales". Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial (LANFI), México, 1980.
- (19) FRITO-LAY TEST METHOD: "Determination of Residual Solvents in Packaging Materials". 01/01/1982.
- (20) G. DE LANZ I.: "La Planta Industrial". Rev. Nosotros los Petroleros, no. 44, PEMEX, diciembre 1983.
- (21) GUNTHER K.: "Envases y Embalajes de Plástico". Editorial

Gustavo Gili, S. A., España, 1976.

- (22) HAKEN J. K.: "Gas Chromatography of Coating Materials". - Marcel Decker Inc., New York U.S.A., 1974.
- (23) HARRIS R.: "Mexico Seeks Post-Oil-Boom-Stability". Chemical Engineering, International News, January 10, 1983.
- (24) HEISS R.: "Principios para el Envasado de Alimentos". FAO, Munich, República Federal de Alemania.
- (25) INSTITUTO ARGENTINO DEL ENVASE: "Materias Primas en la Industria del Envase". Argentina, 1973.
- (26) LANFI, ONUDI, PIRA: "Pronóstico a Corto y Mediano Plazo - del Consumo de Envases y Embalajes en la República Mexicana". LANFI, México, 1981.
- (27) LEVI C.: "Le Baromètre de Votre Profession: 1980, La Morosité". Emballages: Marches et tendances, Spécial 50 ans, France, janvier 1982.
- (28) MIKES O.: "Laboratory Handbook of Chromatographic Methods" Van Nostrand Reinhold Company, London.
- (29) MOCON: "Operating Manual for the OX-TRAN 100: Oxygen Permeability Tester". Part no 140 004, revised 9/78, Modern Controls Inc., Minnesota U.S.A.
- (30) MOCON: "Operating Manual for the Permatran-W: Water Vapor Transmission Rate Tester for Films and Packages". Modern - Controls Inc., Minnesota U.S.A.

- (31) NOHARA, SHIGEZA: "Plásticos en Envase y Embalaje". Reporte, U.S.A., 1975.
- (32) PEMEX: "Anuario Estadístico 1983". Gerencia de Evaluación e Información de la Subdirección de Planeación y Coordinación de PEMEX.
- (33) PERKIN ELMER: "Instructions Model Sigma 1 Gas Chromatograph". Rev. August, Connecticut U.S.A., 1979.
- (34) PINTAURO N. D.: "Food Packaging". Food Technology Review, no. 47.
- (35) PRIMO Y. E.: "Química Agrícola III: Alimentos". Primera edición, Editorial Alhambra, S. A., Madrid España, 1979.
- (36) RODRIGUEZ F.: "Principles of Polymer Systems". Mc Graw-Hill Book Company, U.S.A., 1970.
- (37) SACHAROW S. T.: "Handbook of Package Materials". AVI Pub. Comp. Westport, U.S.A., 1980.
- (38) SACHAROW S. T., GRIFFIN R. C.: "Food Packaging". AVI Pub. Comp. Westport, U.S.A., 1980.
- (39) SECRETARIA DE PATRIMONIO Y FOMENTO INDUSTRIAL: "Envase y Embalaje Plástico (Terminología)". Norma Oficial Mexicana NOM-EE-136-1982, Dirección General de Normas.
- (40) SECRETARIA DE PATRIMONIO Y FOMENTO INDUSTRIAL: "Importaciones de Productos Químicos y sus Materias Primas: 1978-1980". Dirección General de Industrias, Subdirección Sec-

torial de la Industria Química.

- (41) SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO: "La Industria - Petroquímica: Análisis y Expectativas". SPP, México, 1981.
- (42) SECRETARIA DE PROGRAMACION Y PRESUPUESTO: "Sistema de --- Cuentas Nacionales de México", SPP, México, 1981.
- (43) SELBY J. W.: "Modern Food Packaging Film Technology". No. 39 of Scientific Papers and Technical Services, The Bri-- tish Food Mfg. Ind. Res. Ass., Surrey 1961.
- (44) SEVILLA M.: "Las Plantas Petroquímicas de la Cangrejera". Rev. Nosotros los Petroleros, no. 48, PEMEX, abril 1984.
- (45) TAPPI: T 414 om-82: "Internal Tearing Resistance of Pa--- per", 1982 (Technical Association of the Pulp and Paper - Industry).
- (46) TAPPI: T 511 su-69: "Folding Endurance of Paper (MIT Tes- ter)", 1969.
- (47) TAPPI: T 803 os-67: "Puncture and Stiffness Test of Con-- tainer Board", 1967.
- (48) THE OPEN UNIVERSITY: "The Handling of Experimental Data". UNIT E, Mc Graw-Hill, 1970.
- (49) URIBE V. M., MEHRENBARGER P. Y.: "Los Polímeros: Síntesis y Caracterización". Editorial Limusa, México, 1980.
- (50) VERA J. M.: "Sabritas". Revista del Consumidor no. 86, -- Instituto Nacional del Consumidor, abril 1984.