



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN

ENVASE Y EMBALAJE DE ALIMENTOS: COMPARACIÓN
DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE POLÍMEROS PARA
EL ENVASADO DE JUGO DE NARANJA, EN BASE A LA
PERMEABILIDAD DE OXÍGENO.

TRABAJO DE SEMINARIO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A :

MARÍA DEL ROSARIO BLANCO RAZO

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS ARJONA ROMÁN.

CUAUTILÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO.

2002.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES



LIBERTAD NACIONAL
AV. FERIA 11
APZC 11

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 51 del Reglamento de Exámenes Profesionales de la FES-Cuautitlán, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Seminario:

Envasado y Embalaje de Alimentos; Comparación de las diferentes
propiedades de polímeros para el envasado de jugo de naranja,
en base a la permeabilidad de oxígeno.

que presenta la pasante: María del Rosario Blanco Razo
con número de cuenta: 01000001 para obtener el título de :
Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VISTO BUENO.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de septiembre de 2002

MODULO

PROFESOR

FIRMA

II

Dr. José Luis Arjona Román

III

I.A. Víctor Manuel Avalos Avila

III

M.C. María de la Luz Zambrano Caratona

2 TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Antes que a nadie quiero dar gracias a dios por haberme dado la oportunidad de terminar mi carrera y durante todo el tiempo, siempre estar presente dándome aliento para terminar cada día con entusiasmo y confianza.

A mi madre y mi padre por haber tenido la paciencia y el amor que hizo que pudiera realizar mis proyectos. En especial a ti madre por haber sido ejemplo de fuerza en todo este tiempo.

A mis Hermanos; Héctor y Carmen, que con su confianza, apoyo y cariño he realizado una parte muy importante en mi vida que me servirá para un mejor futuro.

A Nanis por haberme escuchado todos los días, y siempre estar cerca.

Quiero agradecerles a todos mis amigas y amigos por haber compartido momentos únicos, a todos ellos y ellas siempre los recordaré. Gracias por ser tan pacientes, confidentes y alegres.

ESPECIALMENTE UN AGRADECIMIENTO A

**MI UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO**

**POR DARMÉ LA OPORTUNIDAD DE FORMAR PARTE DE ELLA Y A
TODOS MIS MAESTROS QUE ME PERMITIERON APRENDER
CADA DÍA MÁS.**

INDICE

Introducción	1
Resumen	3
Capitulo I	
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 Plásticos	4
1.1.2 Producción de Naranja	6
1.2 Características Físicas	8
1.3 Características Químicas	9
1.3.1 Componentes	9
1.3.2 Vitamina C	10
1.4 Obtención del Jugo de Naranja	17
Capitulo II	
2.1 Planeación Metodológica	22
2.2 Objetivos	24
2.3 Cuadro Metodológico	25
Capitulo III	
3.1 Propiedades Generales de Polimeros	26

3.2 Clasificación de Plásticos	26
3.2.1 Cristalinidad	28
3.2.2 Densidad	29
3.2.3 Peso Molecular	29
3.3 Principios de Permeación	29
3.3.1 Difusión Molecular	33
3.3.2 Coeficiente de Difusión	33
3.4 Procesos de Fabricación de Estructuras Multicapas	36
3.4.1 Extrusión	36
3.4.2 Coextrusión	37

Capitulo IV

4.1 Formación de Estructuras Multicapas	39
4.2.1 Materiales de barrera	40
4.2.1 PVDC	40
4.2.2 EVOH	43
4.3 Materiales para Recubrimiento	45
4.3.1 Polietileno de Baja Densidad	46
4.3.2 Polietileno Lineal de Baja Densidad	48
4.3.3 Ionómero	50
4.4 Análisis Comparativo	54
4.5 Perspectivas	61
4.6 Conclusiones	65

Bibliografía

67

INTRODUCCIÓN

El empleo de un sistema de envase dentro de la industria alimentaria, es de gran importancia debido a que debe de cumplir con diversas funciones que impidan que el alimento sufra de contaminación microbiana, deterioro químico durante la distribución y durante el almacenamiento, así también provee protección mecánica, conservando sus aspectos funcionales, y organolépticos del producto. El proteger al alimento contra diversos factores que lo puedan degradar implica escoger el tipo de envase de acuerdo a las necesidades del producto, y tomar en cuenta sus características químicas, física y enzimáticas, así como tomar en cuenta la interacción del producto con el envase.

El uso de materiales plásticos para la formación de envases en el área de los alimentos a crecido notoriamente en los últimos años, ya que son materiales que ofrecen diversos beneficios como son: una buena resistencia mecánica, barrera a los gases, resistencia a altas temperaturas, alta barrera a la humedad así también poseen buenas características de manejabilidad, por lo que se obtiene beneficios hacia al consumidor; pues son materiales que son más seguros en su manejo en comparación con el vidrio ó bien para evitar la posible degradación o descomposición de los alimentos en envases de lata. Los envases de vidrio y las latas hace poco tiempo eran las únicas alternativas para conservar por mayor tiempo los alimentos procesados, incluso sin refrigerar, ahora los envases de vidrio están siendo desplazados por envases plásticos de PVC, polietileno, polipropileno, envases formados por varias capas de materiales plásticos, que unen sus propiedades físicas para lograr envases con características especiales.

En la actualidad podemos ver envasados a jugos en envases de vidrio, lata o bien en tetra pack, aumentando cada vez más el envasado en plástico, debido principalmente a su flexibilidad, bajo costo y ventajas en el reciclaje, desplazando

en un alto porcentaje a los materiales tradicionales; además también de poder crear nuevos diseños de envases para las diferentes bebidas a nivel mundial.

En el presente trabajo se mencionaran algunas de las alternativas de estructuración de envases por medio multicapas. La estructura del envase tendrá como objetivo, además de tener una buena resistencia mecánica también debe asegurar la calidad del jugo de naranja natural, en base a la pérdida de vitamina C, por la presencia de oxígeno en el envase a utilizar.

RESUMEN

En el área de la ingeniería en alimentos es importante saber como puede influir la selección de un envase, desde el punto de vista de protección y de manejo, dependiendo de las características del producto, y su mejor conservación; de aquí la inquietud de abordará un tema para dar alternativas de estructuración para la formación de envases, que conserve la calidad del jugo natural de naranja, en base a la retención de la vitamina C, es decir que no exista la degradación de esta con la presencia de oxígeno en el producto, ya que es uno de los componentes del jugo de naranja que es muy susceptible a degradarse y como consecuencia pierde calidad nutricional.

A lo largo del presente trabajo, se realizó una investigación de las propiedades generales de los polímeros, su proceso de obtención y sus características; escogiendo polímeros con baja permeabilidad y polímeros con función de recubrimiento, para la formación de estructura multicapas; realizando una comparación, con base a permeabilidad y propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y de proceso, destacando cual de los polímeros investigados pueden ser utilizados por su compatibilidad además de asegurar la calidad del producto.

CAPITULO 1

1.1 Antecedentes

1.1.1 Plásticos

El plástico es el primer material de diseño nuevo en más de 300 años. Es un material que se considera de diseño y construcción, este puede competir con el acero, vidrio, madera, aluminio y muchos materiales más, como otros materiales es aceptado o rechazado según para que se utilice.

El primer plástico se originó como resultado de un concurso realizado en 1860 en los Estados Unidos, cuando se ofrecieron 10,000 dólares a quien produjera un sustituto de marfil- cuyas reservas se agotaban- para la fabricación de bolas de billar. Ganó el premio Jonh Hyatt, quien inventó un tipo de plásticos al que llamó celuloide.(15, 27)

En 1907 Leo Baekeñand inventó la baquelita, el primer plástico calificado como termofijo o termoestable; plásticos que pueden ser fundidos y moldeados mientras están calientes pero no pueden ser ablandados por el calor y moldeados de nuevo una vez que han fraguado. (15, 27)

Los resultados alcanzados por lo primeros plásticos incentivó a los químicos y a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. En la década del 30, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión, formando un termoplástico al que llamaron polietileno. Hacia los años 50 aparece el polipropileno.(15, 27)

Al reemplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloruro se produjo el cloruro de polivinilo (PVC), un plástico duro y resistente al fuego, especialmente más blanco, sustitutivo del caucho, comúnmente usando para ropa impermeable.(15, 27)

Otro de los plásticos desarrollados en los años 30 en Alemania fue el poliestireno (PS), un material muy transparente comúnmente utilizado para vasos y hueras.(15, 27)

También en los años 30 se crea la primera fibra artificial, el nylon. Su descubridor fue el químico Wallace Carothers, que trabajaba para la empresa Du Pont. Descubrió que dos sustancias químicas como hexametildiamina y ácido adipico podían formar un polímero que bombeado a través de agujeros y estirados podían formar hilos que podían tejerse. Su primer uso fue la fabricación de paracaidas para las fuerzas armadas estadounidenses durante la Segunda Guerra Mundial, extendiéndose rápidamente a la industria textil en la fabricación de medias y otros tejidos combinados con algodón o lana. Al nylon le siguieron otras fibras sintéticas como por ejemplo el orlón y el acrilán.(15, 27)

En la presente década, principalmente en lo que tiene que ver con el envasado en botellas y frascos, se ha desarrollado vertiginosamente el uso de tereftalato de polietileno (PET), material que viene desplazado al vidrio y al PVC en el mercado de envases.(2,15)

Al inicio de este milenio gran parte los nuevos productos, vienen empacados en materiales plásticos, además, ya se han hecho presentes, los plásticos inteligentes, los biodegradables, y los que se pueden comer. En este momento los plásticos ocupan aproximadamente un 45% de los materiales de empaque consumidos en el mundo entero, gracias a que estos ofrecen grandes ventajas como: (12)

- Bajo costo unitario
- Alta barrera a gases.
- Reciclabilidad
- Grandes posibilidades en Diseño Industrial
- Grandes posibilidades en Diseño Gráfico
- Diferentes posibilidades en texturas
- Diferentes opciones de impresión
- Ahorros de energía por no reutilización
- Ahorros de energía por bajo peso unitario
- Diferentes materiales para diferentes aplicaciones
- Los empaques y envases plásticos son muy resistentes a los golpes. (11)

1.1.2 Producción de Naranja

El cultivo comercial de la naranja destinada al procesamiento en gran escala para la obtención de jugo y el aprovechamiento de otras secciones de la fruta, inició en Florida E.U. durante la década de 1920 a 1930. Actualmente comienzan a dar frutos los nuevos árboles que fueron plantados más al Sur de Florida, ubicados en áreas menos afectadas por las heladas. (1,26)

La naranja representa hasta 2/3 de la producción de cítricos en México. El limón y la lima también son importantes frutos cítricos. Alrededor del 90% de la cosecha de naranja dulce es de la variedad Valencia, y la mayoría de la fruta va al mercado de fruta fresca. (11,26)

Al igual que todas las plantas de cítricos, es cultivada en regiones tropicales y subtropicales alrededor del mundo. Los árboles pueden crecer en una amplia gama de condiciones del suelo, desde suelos extremadamente arenosos hasta

suelos altamente arcillosos. Las condiciones locales de cultivo, tales como el clima, el tipo de suelo y las prácticas de cultivo tienen una gran influencia en la calidad de la fruta producida y del jugo extraído. (3,11)

Las especies de cítricos son árboles pequeños y arbustos de 10 a 40 pies, sus hojas son de color verde oscuro y brillante, son simples y tienen una unión entre la hoja y el pecíolo. Las flores son abundantes, sencillas, en su mayoría blancas y fragantes. Las naranjas pueden madurar únicamente en el árbol, y la calidad del fruto comienza a deteriorarse inmediatamente después de ser recolectada. Por lo tanto, el tiempo que transcurra entre la recolección del fruto y su procesamiento como jugo y otros productos debería idealmente ser la más corta posible. (3,11)

La clasificación general de la familia es **Rutaceae**, subfamilia **Aurantioideae**, tribu **Citreae**, subtribu **Citrinae** y género **Citrus aurantium**. (3,10)

Son cuatro grupos que tienen importancia comercial en la elaboración de los productos derivados del jugo de naranja.(3,10)

- La naranja dulce, también conocida como naranja de China, **Citrus sinensis**.
- La naranja agria o amarga, también conocida como naranja sevillana, **Citrus aurantium**.
- La naranja mandarina y las variedades de tangerinas, **Citrus reticulata**.
- Las naranjas híbridas que son el resultado de diversos injertos entre tangerinas y naranjas dulces. (9,14)

1.2 Características Físicas

La naranja tiene una estructura compleja, en la figura 1, se muestra la estructura general del fruto, siendo formada por una parte externa llamada pericarpio o flavelo, la cual contiene sustancias de color naranja llamadas carotenoides, estas son la que aportan su color característico a la fruta, también se encuentran presentes una ampollitas (pequeñas cavidades) que contienen aceite de corteza que aportan el fresco aroma de la naranja. Otras sustancias como el flavonoide, limoneno-D, limonina y pectina, están en el esponjoso albedo. La parte comestible de la naranja se conoce como endocarpio. Consiste en un núcleo fibroso central, divisiones y una membrana externa. Dichas divisiones contienen gajos de jugo que se mantienen unidos por una sustancia cerosa. (3,11).

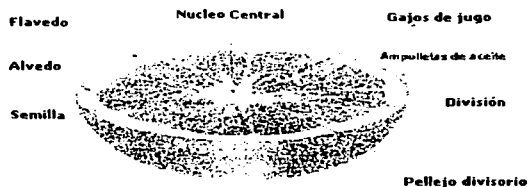


Figura 1. Estructura de la naranja. (Kimball, 1999)

En los gajos del jugo puede haber también gajos de aceites de jugo y lípido. El jugo contienen azúcares, ácidos, vitaminas, pectinas y minerales (1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3 Características Químicas.

El jugo contiene en su mayoría azúcares, seguido por ácidos, y teniendo también vitaminas, minerales, pectinas y componentes colorados, además de muchos otros componentes, son alimentos constituidos también por cantidades menores de extracto etéreo y proteínas.(1,3)

1.3.1. Componentes:

Los principales componentes del jugo de naranja son los siguientes:

Azúcares: Son principalmente sacarosa, glucosa y fructuosa, en una proporción aproximada de 2:1:1, respectivamente. En el jugo extraído la concentración de azúcares fluctúan típicamente entre 9°Bx, en variedades tempranas (inicio de temporada), y 12°Bx, en frutas cosechadas tardíamente.

Ácidos. Consisten básicamente en ácido ascórbico y, en menor grado, ácido málico. Algunos de estos ácidos se encuentran en forma de sales, las cuales dan al jugo de naranja una capacidad de amortiguamiento, el pH de un jugo extraído de naranjas maduras se hallan generalmente entre 3.2 y 3.8 (6,11).

Sustancia pécticas. La pectina está ampliamente distribuida en la naturaleza y en las frutas cítricas. En la cáscara se encuentra propectina, especialmente en el flavelo y las cáscaras de cítricos son una de las principales fuentes de pectina comercial.(6,11)

1.3.2 VITAMINA C

La **vitamina C** es altamente soluble en agua, pero una vez disuelta, es mucho más susceptible a la oxidación que cuando se encuentra en estado seco. La oxidación se traduce en la formación de ácido dicetogotogulónico con la consiguiente pérdida de la actividad de la vitamina C. (16)

La **vitamina C** (ácido ascórbico) al ser compuesto soluble, posee a la vez propiedades ácidas y reductoras. Estas características se deben a su estructura de enediol, que se halla conjugada con el grupo carbonilo en el anillo lactona. La oxidación se traduce en la formación irreversible de ácido dicetogulónico con la siguiente pérdida de la actividad de la vitamina C. La estructura de la vitamina C se muestra en la figura 2 como ácido ascórbico L-ascórbico.(7)

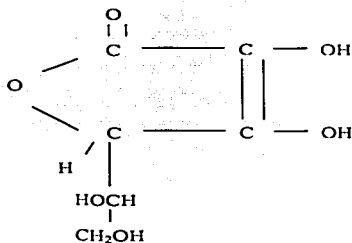


Figura 2. Acido L-ascórbico (Fennema, 1985)

La pérdida de la **vitamina C**, se encuentra íntimamente relacionada con la disponibilidad de oxígeno en los envases. Generalmente se pierde por dos diferentes formas, estas por degradación aerobia y degradación anaerobia.(11)

La degradación anaerobia es independiente del oxígeno, y provocada principalmente por la temperatura de almacenamiento. Las pérdidas atribuibles a este tipo de degradación no pueden impedirse mediante el envase, y son las mismas en todos los tipos de envases. La única forma de contrarrestarla es reduciendo la temperatura de almacenamiento.(11)

La degradación aerobia requiere de oxígeno y, por tanto, está estrictamente relacionada con la presencia del mismo en el volumen libre del envase. Del oxígeno disuelto en el jugo y de las propiedades de barrera al oxígeno del envase.(1,11)

Para los envases que poseen buenas propiedades de barrera al oxígeno, degradación anaerobia es la principal responsable de la pérdida total de vitamina C. En aquellos casos en los que la permeación de oxígeno al interior del envase es considerable, hay oxígeno presente en el espacio libre de oxígeno disuelto en el producto, la participación de la degradación anaerobia en la pérdida total de vitamina C es pequeña en comparación con la degradación aerobia. (1,11)

En el transcurso del almacenamiento a temperatura ambiente en envases con buena barrera al oxígeno, la baja infiltración de oxígeno limita la velocidad de degradación de la vitamina C y, además, todo el oxígeno que penetra a través del envase es casi inmediatamente consumido.(10)

El jugo de naranja tiene un alto contenido de vitamina C las pérdidas pueden minimizarse reemplazando el oxígeno en contacto con el producto por nitrógeno o por dióxido de carbono(14). Pues siendo que el oxígeno juega un papel muy importante en la pérdida de calidad del jugo de naranja durante su almacenamiento, debido principalmente a;(1,11)

- La degradación de vitamina C
- Los cambios de color (pardeado).

La vía exacta de degradación del ácido ascórbico es muy variable y depende de cada sistema. Los factores capaces de influir sobre la naturaleza del mecanismo de degradación son: temperatura, concentración de sal y azúcar, pH, oxígeno, enzimas, catalizadores metálicos, aminoácidos, oxidantes o reductores, concentración inicial de ácido ascórbico y relación ácido ascórbico dehidroascórbico.(7)

En la figura 3 se muestra la degradación oxidativa de forma aerobia, primero el ácido ascórbico se degrada, vía su monoanión (HA-), a ácido dehidroascórbico (A); la vía exacta y su proporción depende de la concentración de los catalizadores metálicos (Mn+). La velocidad de formación de A es, aproximadamente de primer orden respecto a (HA-), (O₂) Y (Mn+). A bajas presiones parciales de oxígeno, la reacción sin catalizar no es proporcional a la concentración de O₂. Como se muestra en la tabla 1. (7)

Cuadro 1. Variaciones de las constantes de proporcionalidad (s⁻¹) de la oxidación del ácido ascórbico sin catalizar a presión parcial de oxígeno

Presión parcial de Oxígeno (atm)	Constante específica de proporcionalidad para el anión ascorbato *104
1,00	5,87
0,81	4,68
0,62	3,53
0,40	2,75
0,19	2,01
0,10	1,93
0,05	1,91

(Fennema, 1985)

Las constantes de proporcionalidad de la oxidación del ácido ascórbico sin catalizar a presión parcial de oxígeno, (ver tabla 1). A presiones parciales de

oxígeno inferior a 0.40 atm., parece que se incrementa la proporción, lo cual indica la vía de oxidación diferente. Posiblemente se trata de la oxidación directa pro radicales hidroperoxilo (HO_2) o peróxido de hidrógeno. Por el contrario, en la vía catalizada a presiones parciales de oxígeno inferiores a 1.19 atm., es evidente la proporcionalidad con éste. Esta vía supuesta implica la formación de un complejo metal-anión, $\text{MHA}^{(n-1)}$ que se combina con el oxígeno para dar un complejo ligado-metal-oxígeno, $\text{MHAO}_2^{(n-1)}$ que se ha de formar. (7)

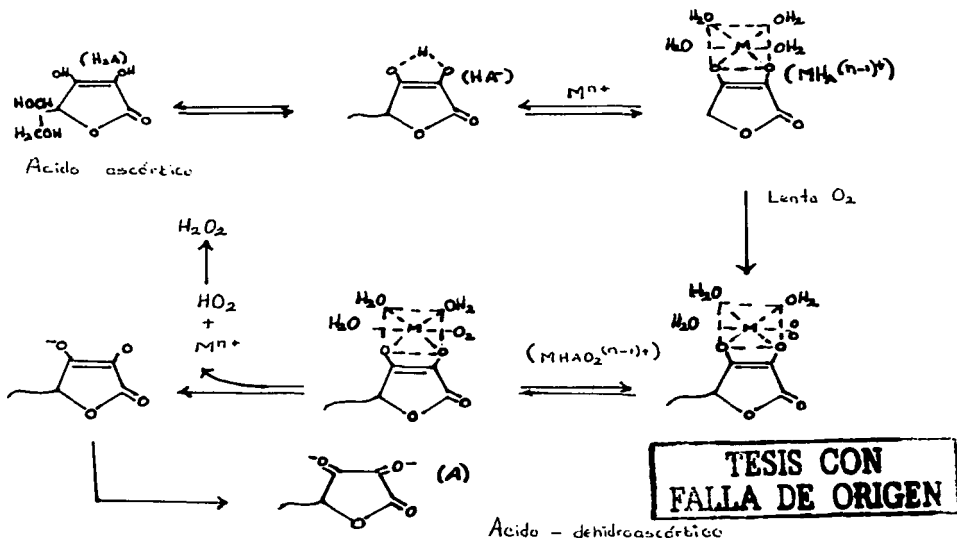


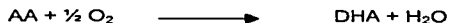
Figura 3. Degradación del ácido ascórbico (Fennema, 1985)

Esta dependencia del O_2 es de considerable importancia para explicar la influencia de los azúcares y otros solutos en la estabilidad del ácido ascórbico cuando, a elevadas concentraciones de soluto, existe un efecto de desplazamiento salino sobre el oxígeno disuelto.(7)

En el camino oxidativo no catalizado, el anión ascorbato (HA^-) se halla sujeto al ataque directo del oxígeno molecular en una proporción limitante para dar, en primer lugar, el radical aniónico A^- y HO_2 , seguido rápidamente de formación de A y H_2O_2 . Así como, las vías catalizadas y no catalizadas poseen intermediarios comunes y son indistinguibles por el análisis de los productos. Dado, que el ácido dehidroascórbico se transforma con rapidez en ascorbato por reducción suave, sólo se produce la pérdida de la actividad vitamínica después de la hidrólisis de la lactona, para formar el ácido 2,3-dicetogulónico (DCG). (7)

Durante el procesamiento, predomina la degradación aerobia de la vitamina C, durante el almacenamiento del jugo de naranja deben tomarse en cuenta ambas posibilidades.

La degradación aerobia de la vitamina C, la presencia de 1 mg de oxígeno corresponde en teoría a una pérdida de 11 mg de vitamina C. Este cálculo se basa en la reacción en la cual la vitamina C es oxidada a ácido dehidroascórbico: (7)



Siendo:

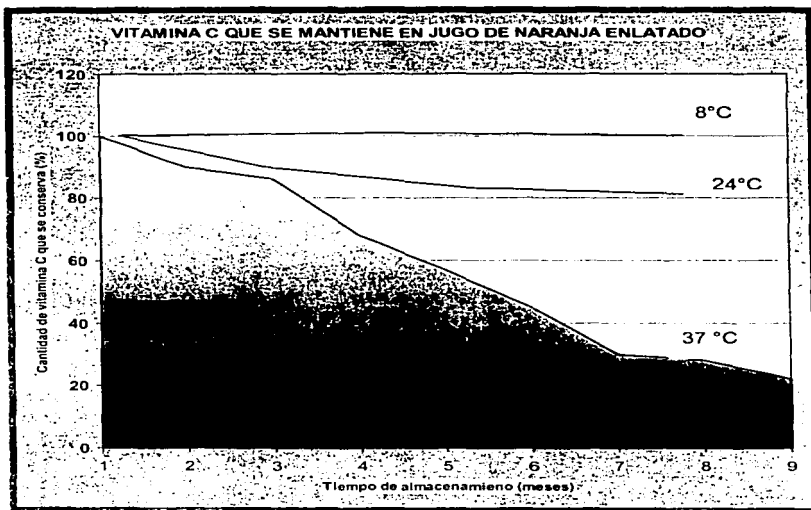
- γ AA: Ácido ascórbico (vitamina C)
- γ DHA : Ácido Deshidroascórbico

El oxígeno es soluble en el jugo de concentración simple hasta un nivel de aproximadamente 8 mg/lt, lo cual corresponde a un 20% de pérdida en la calidad nutricional atribuida a la vitamina C. (11)

Un ejemplo de pérdida de vitamina C para un envase de un litro a temperatura ambiente basado en un calculo estequiométrico, se presenta a continuación:

- Espacio Libre. Un volumen de espacio libre igual a 5ml. De aire que contenga 1ml. de oxígeno, provoca pérdidas de 15 mg de vitamina C.
- Oxígeno disuelto. Un mg de oxígeno corresponde a una pérdida de aproximadamente 11 mg de vitamina C.
- Una permeabilidad de oxígeno igual a 0.02 ml. De oxígeno/envase/día en un envase de un litro da por resultado una pérdida de vitamina C de 9mg/lt por mes en almacenamiento a temperatura ambiente
- Para el caso de un envase cuya permeabilidad sea de 0.05 ml oxígeno/envase/día, la pérdida de vitamina C es de 22mg/lt por mes. (11)

La estabilidad de la vitamina C del jugo de naranja envasado depende sobre todo del tiempo y temperatura de almacenado, en la gráfica 1 se muestra el contenido de vitamina C, en porcentaje que se retiene a baja temperatura (8°C) a diferencia de la perdida de vitamina C a temperatura media de (37°C), en jugo enlatado. Generalmente el ácido ascórbico retenido recientemente envasado alcanza el 97% y hay pérdidas de 1 – 2% por mes enlatados. (1)



Gráfica 1. Vitamina C que se mantiene en jugo de naranja enlatado (P. R., Ashurts, 1999)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1.4 Obtención del Jugo de Naranja.

El jugo de naranja es un producto complejo, por lo que es necesario un adecuado manejo del producto para poder procesarlo y envasarlo, sin tener pérdidas de calidad, por lo que se debe describir a continuación los diferentes pasos para obtener jugo de naranja con calidad.

1.4.1 Descripción de Proceso

En la figura 4, se muestra un diagrama de bloques del proceso de elaboración del jugo de naranja, desde la descarga de la fruta, hasta su envasado y en la figura 4 se muestra, con más detalle el diagrama de flujo para la obtención de jugo natural de naranja ("NFC" Not From Concentrate) y concentrado de jugo de naranja, teniendo una descripción de cada paso del proceso del jugo de naranja natural. Como se muestra en sus etapas a continuación. (3,26)

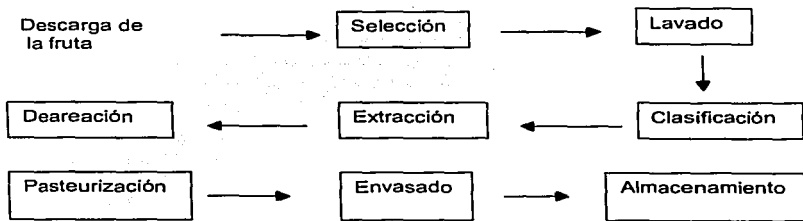


Figura 4. Diagrama de bloques del proceso de jugo de naranja (Desrosier 1983)

Recepción de Fruta

Como se muestra en la figura 5, una vez cosechada, la fruta recolectada en los huertos es cargada en camiones y llevada a la planta procesadora. Los camiones descargan sobre la rampa inclinable especialmente diseñada, luego la fruta es transportada a la estación de lavado preliminar, descargada directamente sobre una banda transportadora. (1, 3, 11)

Descarga de camiones.

Los camiones descargan sobre una rampa inclinable especialmente diseñada. La rampa levanta la parte frontal del camión para permitir que la fruta salga rodando por la parte trasera del trailer y sea descargada directamente sobre una banda transportadora. Luego la fruta es transportada a la estación de lavado preliminar. En esta parte se toma una muestra que se le determina el rendimiento del jugo, sólidos soluble (grados °BX) y contenido de ácido. El cual el inspector determina si la fruta llena los requisitos de madurez y es adecuada para el propósito que se destina. (3,9)

Lavado preliminar.

La fruta puede someterse a un lavado preliminar para eliminar polvo, suciedad y residuos de pesticidas. Algunas procesadoras han cesado de lavar fruta antes de su almacenamiento en los depósitos, porque colocar la fruta mojada en los depósitos, puede dificultar más la higiene. La transportadora de rodillos ubicada en las mesas de desvarado y preclasificación permite que cualquiera hojas o varas caigan a través de la cama de la transportadora. La preclasificación por inspección manual sirve para retirar la fruta podrida o visualmente dañada. (3,9)

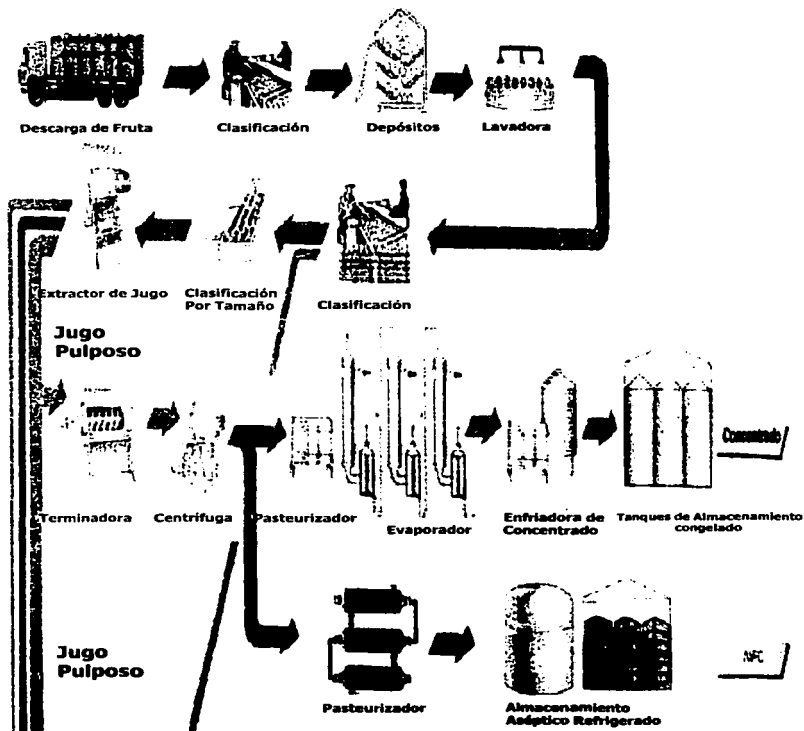


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de extracción de jugo de naranja. (Kimball, 1999).

Lavado final de la fruta.

Inmediatamente antes del proceso de extracción se realiza un profundo lavado de la fruta. El agua de lavado puede incluir un desinfectante suave que contribuya a reducir la población de microbios de la superficie de la fruta. Para lavado final se utiliza agua fresca, o bien, el condensado recuperado de los evaporadores.(3,9,11)

Clasificación

La fruta pasa por una serie de mesas de clasificación para su inspección visual final, en donde se retira la fruta inadecuada o dañada. La fruta es separada en tres o cinco tamaños. Esto promueve la eliminación de una cantidad óptima de jugo sin que haya presión excesiva sobre la cáscara o se deforme la fruta más de lo necesario durante la extracción. (3,9,11)

Extracción

El propósito del proceso de extracción de jugo es el de obtener de la fruta la mayor cantidad posible de jugo, impidiendo al mismo tiempo que el bagazo, el aceite y otros componentes de la fruta penetren al jugo. Estos elementos pueden ocasionar amargura en el sabor u otros defectos durante el posterior almacenamiento del jugo. La operación de extracción a partir de la fruta separada por tamaños de acuerdo con el diámetro de las mismas, la cual caen sobre una transportadora, que las lleva a un extractor. En una línea de extractores hay normalmente 2 o 3 diferentes tamaños preestablecidos. El extractor de jugo Brown simula la operación manual con frutas partidas a la mitad. La fruta se corta por la mitad con una hoja afilada y cada mitad se sujeta entre las mitades de una taza de hule mientras estrías de hule elimina el jugo, las semillas y la membrana. (3)

El jugo procedente de cualquier máquina FMC o Brown, pasa a un terminador de tornillo con una malla cuyas aberturas tienen de 0.027 a 0.040 plg. El jugo extraído se bombea a tanques de almacenamiento temporal donde se verifica su grado °Bx y su acidez titulable. Si el jugo no se encuentra en el intervalo

adecuado, puede mezclarse con el siguiente tanque del jugo. (3, 6, 8, 17,19). En la figura 4 se muestra el extractor de tipo FMC.

Deaireación

Los gases disueltos y dispersos son eliminados en el desgasificador. Pueden presentarse problemas de espuma si el producto influente tiene altas concentraciones de gas no disuelto. Cuando un jugo pasa de una presión alta (en las tuberías) a una presión más baja (en el desgasificador), disminuye la solubilidad del gas y se forman burbujas de gas libre en el jugo, mismas que provocan la aparición de espuma.

El jugo contiene aire aprisionado, el cual debe ser extraído al asperjarse dentro de un aparato al vacío, que reduce al mínimo la destrucción subsecuente de la vitamina C y otros cambios debido al oxígeno. (19,11)

Pasteurización

El jugo entonces pasa a través de una pasteurización para inactivar a las enzimas pectinesterasa y destruir los microorganismos. Aproximadamente es suficiente una temperatura de 54 °C para destruir a las enzimas pectinesterasa que de otra manera provocaría la coagulación de la materia en suspensión y la clarificación del jugo. (3,19)

CAPITULO II

2.1 Planeación Metodológica

El propósito fundamental del presente trabajo es hacer una investigación sobre algunas alternativas de estructuración de envases a partir de polímeros para el envasado de jugo natural de naranja. Se presentará las características de diferentes polímeros y sus combinaciones, que cumplan con las características necesarias y parámetros a cuidar en su producción, así como nuevas alternativas para el envasado de jugo de naranja.

Para evitar la alteración del producto, y la introducción de uso de polímeros en el envasado, es necesario que estos, brinden una barrera contra gases; como el oxígeno, vapor de agua y el nitrógeno. Hay tres métodos básicos para mejorar las propiedades de barrera de un envase rígido de plástico. El primero es mejorar las propiedades de un sólo polímero o copolímero utilizado como monocapa. El segundo es colocar un recubrimiento de barrera sobre o dentro de una capa monopolimérica. El tercero es emplear varios polímeros distintos en una estructura multicapa en la que cada uno realiza una función específica, para asegurar la calidad del producto además de un bajo costo en la producción y transporte, menor manejabilidad, siendo este último el que se va a desarrollar con más detalle para la producción de un envase que cumpla con las diferentes características de conservación y resistencia para el manejo del producto.

En la figura 6 se muestra la metodología a seguir con el propósito de cumplir que el objetivo; buscando dar alternativas de estructuración de envasado a base de polímeros, para mantener la calidad del jugo de naranja cuidando que no exista la pérdida de vitamina C.

En el objetivo particular 1. Se describen las propiedades físicas y químicas del jugo de naranja y los factores que la degradan. Además se menciona las propiedades generales de los polímeros, en base a su naturaleza, origen, estructura, comportamiento de los polímeros frente al calor, entre otros, pues estas determinan el comportamiento de durante el proceso de elaboración y las características finales de producto.

Se explica, como se lleva acabo el proceso de permeación de gases y parámetros que afectan la permeabilidad de los polímeros y finalmente se describe el proceso de elaboración de los polímeros.

Dentro del objetivo particular 2. Se describen las características de algunos de los polímero que pueden utilizarse en el envasado de jugo, conservando la vitamina C. Se muestran las propiedades físicas, químicas, térmicas, y mecánicas de los polimeros para la producción del envase; además sus diferentes aplicaciones, destacando las ventajas y desventajas del uso de estos, tomando en cuenta que no altere las características biológicas, fisicoquímicas y organolépticas, además debe ser de fácil manipuleo y distribución.

Se hará una comparación de las características entre los polímeros para la formación de multicapas, para analizarlas y discutir cual es la mejor opción dependiendo cual es la que mejor guarde la calidad del producto.

Por último se mencionará alternativas de forma general para su envasado en combinación con otros materiales, y combinaciones con otros polímeros.

2.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL: Comparar de las diferentes propiedades de polímeros que formen una estructura de envasado con baja permeabilidad al oxígeno, para la retención de vitamina C en jugo fresco de naranja.

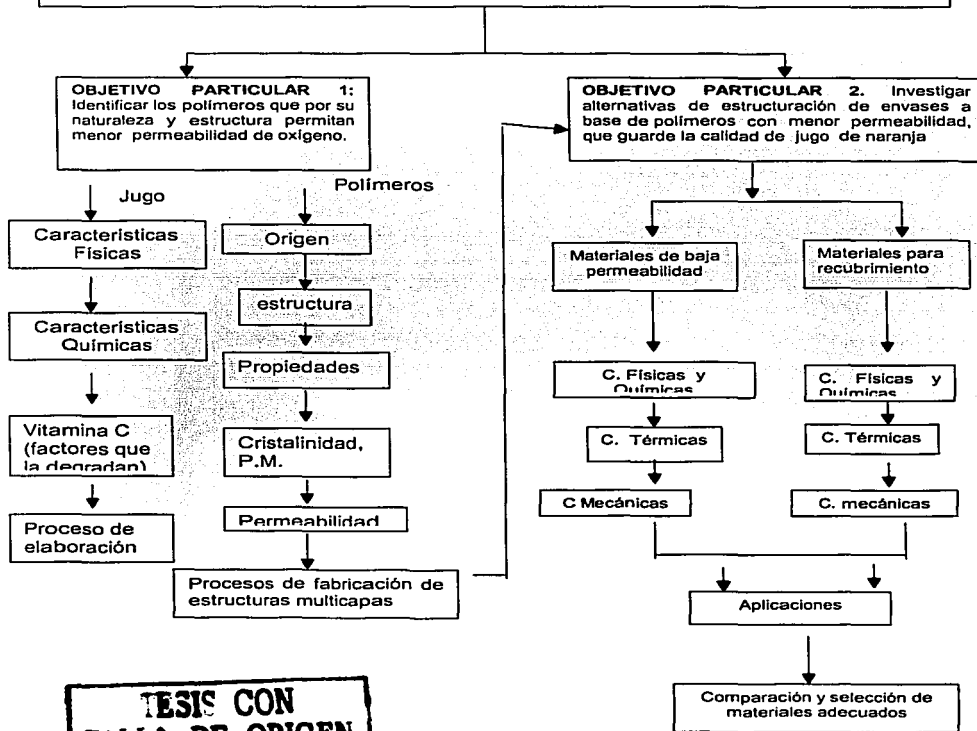
OBJETIVO PARTICULAR 1: Identificar los polímeros que por su naturaleza y estructura permitan menor permeabilidad de oxígeno.

OBJETIVO PARTICULAR 2. Investigar alternativas de estructuración de envases a base de polímeros con menor permeabilidad, que conserve la calidad de jugo de naranja.

Figura 6 .CUADRO METODOLÓGICO

Problema: Comparación de las diferentes propiedades de polímeros para el envasado de jugo fresco de naranja en base a la permeación de O₂.

Objetivo General: Comparar de las diferentes propiedades de polímeros que formen una estructura de envasado con baja permeabilidad al oxígeno, para la retención de vitamina C en jugo fresco de naranja.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CAPITULO III

3.1 Propiedades Generales de Polímeros

Un polímero es una sustancia cuyas moléculas forman cadenas largas, por lo común de varios millones de átomos de longitud. La palabra "polímero significa "muchas unidades". Los polímeros tienen ciertas características y difieren uno de otro, por la naturaleza química y física de sus unidades repetitivas en las cadenas

Los polímeros son elaborados a partir de moléculas simples llamadas monómeros, como ejemplo: el etileno, propileno y el estireno. El proceso de polimerización consiste en enlazar un gran número de moléculas de monómeros logrando una cadena larga. (13,15,21,27)

Las propiedades de los plásticos son el resultado de la naturaleza química y física del polímero. Muchas de las propiedades pueden predecirse estudiando la estructura química.

La síntesis de pueden llevarse a cabo de tal manera que se logre la obtención de ciertas propiedades, cuando se conoce la relación entre estos y la estructura.(27)

3.2 Clasificación de los plásticos

Los polímeros pueden clasificarse de diversas formas de acuerdo a:

- **Su origen**: Pueden ser naturales y sintéticos; dentro de los polímeros naturales tenemos la celulosa, es un polímero que elaboran las plantas donde las largas cadenas moléculas se acomodan linealmente para formar el esqueleto del vegetal. Los polímeros sintéticos, se forma a partir del petróleo crudo o del gas natural mediante una serie de procesos químicos. Las materias primas

necesarias para producir los distintos plásticos son el metano, etileno, propileno, benceno, acetileno, naftaleno, tolueno y xileno.(21,27)

- Por su estructura molecular: homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, pentapolímeros y multipolímeros. (21,27)
- Por su configuración: Atácticos, Isotácticos y sindiotácticos.

Los materiales amorfos son transparentes porque la disposición casual de las cadenas no interrumpe la luz de forma uniforme. Por el contrario, los polímeros semicristalinos presentan regiones cristalinas muy ordenadas que derivan la luz considerablemente. El resultado es que los materiales semicristalinos suelen ser translúcidos u opacos. (20)

La estructura ramificada casi siempre resulta en una menor cristalinidad y mayor transparencia. La temperatura de fusión puede aumentarse o disminuirse por medio de ramificaciones(27).

- Por su comportamiento frente al calor: termoplásticos y termofijos.

Los plásticos termoplásticos pueden ser procesados por algún método y después pueden ser reutilizados, fundiendo y moldeado nuevamente, las características del plástico se conservan, sin embargo después de varias reutilizaciones se empiezan a degradar, por lo que el reciclaje de los termoplásticos se efectúa mezclando un pequeño porcentaje de plástico reciclado con plástico "nuevo".

Los termofijos tiene la característica de que una vez se forma la pieza fabricada en este materia, no puede ser reutilizada a la resina directamente como los termoplásticos, ya que no se reblandece ante el calentamiento. (20,21).

Las características ópticas, mecánicas, químicas y térmicas de los polímeros se ven influenciados por todos los factores ya mencionados, sin embargo hay factores de proceso que las modifican, las tres propiedades moleculares básicas que afectan a las propiedades esenciales de la extrusión de películas de alta calidad, son: **el peso molecular, la distribución del peso molecular y la cristalinidad o densidad.**(21)

3.2.1Cristalinidad

La **cristalinidad** afecta al comportamiento de los polímeros termoplásticos. Estos nunca cristalizan por completo como en caso de los metales. Este fenómeno se debe a la dificultad de que se lleguen a orientar todas las porciones de cada cadena del polímero. El porcentaje de **cristalinidad** puede variar desde muy baja, moderada y hasta muy alto. La **cristalinidad** tiene su origen en las atracciones entre moléculas, siendo que los polímeros lineales pueden cristalizar con más dificultad que las ramificadas. (15)

La transparencia de los plásticos sin carga es una función de la cristalinidad. Otros materiales son desde lechosos hasta opacos, dependiendo del porcentaje de cristalinidad.(15)

La distinción básica entre los tipos se basa en las relaciones intermoleculares. Los polímeros **termoplásticos** sólo tienen atracciones secundarias (enlaces de van der Waals) entre las cadenas moleculares. Estas atracciones son similares a las fuerzas electrostáticas.(27)

Los **termofijos** tienen un alto grado de entrecruzamiento. Este tipo de plástico es relativamente insensible al efecto del calor cuando no se alcanza su temperatura.(21,27).

3.2.2 Densidad

La densidad de los plásticos vienen a configurar muchas de sus propiedades físicas, como son la resistencia a la tensión, rasgado, impacto, permeabilidad de gases, rigidez y resistencia al ablandamiento por efecto de la temperatura.

La permeabilidad a gases de los plásticos es una propiedad de mucha importancia para el envasado de alimentos, ya que puede afectar la vida útil de los alimentos.(27)

3.2.3 Peso molecular

El peso molecular es fundamental tanto para el desempeño durante la vida del plástico, como para un proceso de transformación. A medida que aumenta el peso molecular del polímero, los artículos del plástico mejoran sus propiedades físico-mecánicas y químicas, estos son más resistentes químicamente a solventes, alcalis y ácidos, tienen mejor estabilidad térmica, su punto de fusión es más alto y mejora su resistencia al envejecimiento.(9,27)

3.3 Principios de Permeación

Son varios los elementos que pueden interactuar entre el producto y el envase que lo contiene, estos son: el producto mismo, el envase, aire contenido en el envase y finalmente el medio ambiente. Sin embargo en ocasiones los productos pueden ser alterados por el envase seleccionado o por falta de protección del mismo envase. (21)

Las distintas transferencias posibles, que pueden producirse tanto desde el interior hacia el exterior como del exterior hacia el interior, depende de las fuerzas que se ejercen sobre la pared.

Las interacciones mencionadas anteriormente pueden clasificarse dentro de 3 grupos principalmente, la permeación, absorción y la migración, siendo interacciones indeseables que reducen la vida útil del producto o bien baja la calidad del mismo. (21)

La permeabilidad se considera como la transferencia de materia existente a través de la pared que constituya al material de envase.

En este trabajo se involucrará la interacción medio ambiente – producto, pues los envases a partir de algunos polímeros no tienen la suficiente barrera contra gases para impedir que elementos del medio ambiente como luz, el oxígeno, el agua y otros vapores orgánicos o contaminantes afecte la calidad del producto (ver figura 7).



Figura 7. Permeación (Rodríguez 1997)

El paso de vapor de agua o de gases se realiza entre los espacios intermoleculares del polímero de la película. La magnitud de la transmisión depende de:

- Propiedades de polímeros (espacios vacíos en la estructura)
- Cristalinidad (a mayor cristalinidad mayor espacios libres de O₂, vapor de agua, etc.)
- Orientación

- Temperatura vítrea
- Compatibilidad de polímeros
- Tipo de estructura química
- Forma de cadena
- Polaridad de la molécula (nitrilos y cloruros, etc.)(20)

Se muestra en la figura 8, un gráfico que muestra las permeabilidades de diferentes polímeros que se ven afectados con la temperatura, abarcando las permeabilidades altas, moderadas y bajas. Los polímeros, como el PVDC, muestra una disminución de permeabilidad a alta temperatura y un aumento de permeabilidad a bajas temperaturas, y el EVOH muestra una permeabilidad baja a cierta temperatura; y otros materiales se presentan con permeabilidades moderadas y altas y se describen en la gráfica así como su temperatura de uso máximo.

La estructura es un parámetro muy importante que debe considerarse dentro de la transferencia de gases hacia el producto o fuera de el, por lo que interviene la difusión.(13,21)

PROPIEDADES DE LOS PLASTICOS BARRERA VS TEMPERATURA

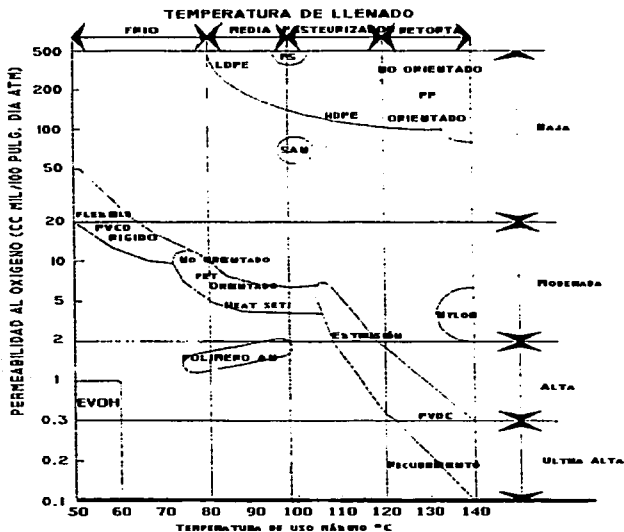


Figura 8. Polímeros para envases, barrera al oxígeno y su resistencia a la temperatura. (Rodríguez 1997)

La permeabilidad puede ser medida a través de un estudio matemático que involucra la difusión molecular, presiones parciales interna y externa del envase, la concentración, entre otras por lo que se verá como puede ser medida en función a la ley de Fick.

3.3.1 Difusión molecular.

La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia (o desplazamiento) de moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas a causa del movimiento(9).

3.3.2 Coeficiente de difusión.

Definida por la ecuación de Fick, por gradientes de concentración como:

$$J_A = - D_{AB} \frac{dX_A}{dz} \dots\dots\dots (1)$$

Donde c es la concentración total de A y B en Kg/mol A + B/m³ y X_A es la fracción mol de A en la mezcla de A y B. Si c es constante, entonces, puesto que C_A = cX_A.

$$C dx_A = d(c x_A) = d c_A \dots\dots\dots (2)$$

Sustituyendo en la ecuación 1 se obtiene la ecuación 3 para la concentración constante

$J_A = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$

 (3)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La difusión de las moléculas se debe a un gradiente de concentración, como se muestra en la siguiente figura, esto es la difusión se lleva a cabo de una alta concentración a una baja concentración. (9)

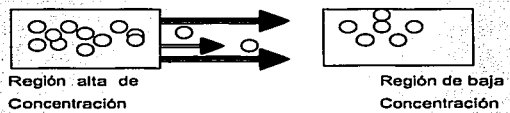


Figura 9. Sentido del Transporte molecular

La permeación puede ser descrita por la primera Ley de Fick

El flux (J) proporcional al gradiente de concentración en una sola dirección:

$$J = D (dC/dX) \dots\dots\dots (4)$$

J = Flux neto de soluto que difunde a través de unidad de área por unidad de tiempo (g/m²) o ml/m² . s)

D = Constante de difusividad (m²/s)

C = Gradiente de concentración

X = espesor de película (m)

Si la difusión se lleva a cabo en condiciones de estado estable y hay lugar para un comportamiento lineal del gradiente de concentración a través de la película, el flux (J) será:

$$J = D \frac{(C_2 - C_1)}{X} \equiv Q/(A.t)$$

Q = Gas difundido a través de una película (gr o ml)

A = área de la película (m²)

T = Tiempo en (s)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La permeabilidad va a estar en función de las presiones parciales interna y externa del envase; dependiendo del espesor del envase, el O₂ se va a solubilizar, el área del envase donde se transmite el O₂, siendo inversamente proporcional a la permeabilidad. (9)

La diferencia de potencial es expresada en términos del diferencial de presión parcial del gas en difusión se tiene: (9)

$$Q/At = D.S \frac{(p_2 - p_1)}{X} = P \cdot p/x$$

S = Coeficiente de solubilidad de la ley de Henry (mol / atm)

Ap = Diferencia de presión parcial del gas a través de la película (Pa).

P= Permeación (mL o mg) / mg/m² . s. Pa

Para el caso de O₂ , CO₂ y H₂ O

$$P = Q \cdot X / (A \cdot t \cdot Ap) \quad (5)$$

Ó

$$I_{O_2} = \frac{P_{O_2}(P_{O_2 \text{ ext}} - P_{O_2 \text{ int}}) \cdot \text{AREA}}{X}$$

I_{O₂} = permabilidad al oxígeno

P_{O₂} = Presión del oxígeno

P_{O₂} ext= presión externa del oxígeno

P_{O₂} int= Presión interna del oxígeno que se genera cuando el envase se cierra.

X= espesor de la película.

3.4 Procesos de Elaboración de Estructuras Multicapas.

Los polímeros utilizados para brindar una barrera a gases o humedad en varias ocasiones no se presentan solos en un envase, sino que se presentan con otros plásticos en estructuras coextruídas. (13,15,24)

En estos procesos como la coextrucción se utilizan materia prima como las poliolefinas, las cuales son resinas polimerizadas de gases derivados de petróleo. Las poliolefinas que se pueden extruir como película monocapa y multicapa que incluyen: polietileno de baja densidad y copolímero de polipropileno y propileno.

Las películas a base de poliolefinas pueden ser extruídas con otros polímeros incluso resinas de barrera de alcohol de vinilo etileno (EVOH), nylon, copolímero de PVDC Y poliéster. (13,15,24)

3.4.1 Extrusión.

La extrusión es la acción de forzar, por medio de presión , a pasar a través de un "dado" o "boquilla" un plástico o material fundido. En este método la resina, es principalmente fundida y sometida al calor y presión en el interior del cilindro de un extrusor y finalmente impulsado la masa fundida a través de una ranura estrecha en un cabezal. (7,15)

En la figura 10 se muestra las partes de un extrusor, este consiste en un tolva de alimentación de resina, un cilindro calentado, un tornillo de rotación calentado, un tornillo de rotación constante, un cambiador de tamices (filtro), adaptador a cabezal y una base.(15)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

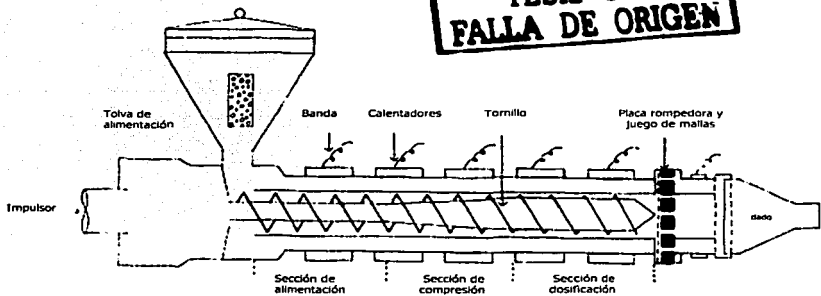


Figura 10. Características principales de un extrusor. (Morton 1993)

Zona de alimentación. Aquí se precalienta y transporta el polímero a las partes siguientes. La profundidad del tornillo es constante y la longitud de esta zona es tal que hay una alimentación correcta hacia adelante, ni deficiente ni excesiva. Esta alimentación varía un poco para obtener una eficiencia óptima con los diferentes polímeros.(15,20)

Zona de compresión. Esta zona tiene diferentes funciones y se le conoce, por lo común, como zona de "compresión" o de "transición". Primeramente se expulsa el aire atrapado entre los gránulos originales; mejora la transferencia de calor desde las paredes del barril calentado conforme el material se vuelve menos espeso y se da el cambio de densidad que ocurre durante la fusión. (6,15,20)

Zona de dosificación. Una vez que se encuentra una profundidad de tornillo constante. Su función es la de homogenizar el material fundido y con ello suministrar a la región del dado material de calidad homogénea a temperatura y presión constantes.(6, 15,20)

Zona del dado. La zona final de un extractor es la zona del dado, que termina en el propio dado. Situado en esta región se halla el portamallas. Esta consta, por lo común de una placa de acero perforada conocida como la placa rompedora y un juego de mallas de dos o tres capas de gasa de alambre situadas en el lado del tornillo. El ensamble de placa rompedora, tiene tres funciones: (15,20)

- Evitar el paso de material extraño, polímero no fundido, polvos, cuerpos extraños.
- Crear un frente de presión cuando se opone una resistencia al bombeo de la zona anterior.
- Eliminar la "memoria de giro" del material fundido"(15).

3.4.2 Coextrusión

La coextrusión es la extrusión simultánea de más de un tipo de polímero para obtener un producto laminado. Esto requiere un extrusor separado para cada polímero. El producto se forma de capas múltiples en el dado.

La técnica permite obtener productos con propiedades diferentes en cada lado o, por lo común, en el interior y en el exterior. Así, una capa interna da impermeabilidad, en tanto que las capas externas, entre las cuales se halla, proporcionarían una resistencia mayor a la abrasión. Por lo común, es necesario usar capas ligantes que mantengan juntas las capas funcionales (12).

Los sistemas de coextrusión diseñados para fabricar películas multicapa tienen dos o más extrusores que alimentan al cabezal común. La cantidad de extrusores depende del número de materiales diferentes que componen la película coextruida, la coextrusión de tres capas consiste en un núcleo de material de barrera y dos capas superior de LDPE. Una resina de capa de enlace, una resina de barrera, otra capa de enlace y una capa de resina EVA, requeriría de cuatro extrusores (las dos capas de enlace provienen del mismo extrusor) (15,23,24).

CAPITULO IV

4.1 FORMACIÓN ESTRUCTURAS MULTICAPAS

Actualmente puede ser un excelente alternativa para el envasado, el uso de polímeros con formación de multicapas para el envasado de jugo de naranja natural, pues este puede asegurar sus propiedades organolépticas y físicas, con un menor costo en el transporte, no tiene riesgo de romperse, y con transparencia y brillo.

Una lámina multicapa es la resultante de la coextrusión de capas de material plástico en una hoja única. Esta hoja combina las propiedades de los componentes, sumando cada una de sus ventajas específicas, y convirtiéndose así en un producto de calidad superior.(14,15,28)

Para la formación de multicapas los materiales que se pueden utilizar son:

- La primer capa. Este material esta en contacto directo con el producto, por lo tanto debe ser inocuo.
 - La segunda capa. Es aquel material que proporcionará la barrera contra el oxígeno y proporcionará el cuerpo de la botella.
 - La tercer capa. Este material va ha estar en contacto con el medio ambiente, por lo debe ser resistente a cambio de temperatura y humedad.
- (15)

La formación de multicapas tienen varias ventajas como se sigue:

- Excelentes propiedades de barrera contra gases como oxígeno, CO₂, N₂ y vapor de agua.
- Alta resistencia en almacenamiento

- Peso ligero (teniendo menor costo)
- Prevención de electricidad estática (protección contra explosión)
- Resistencia a los rayos UV (reactivos químicos, fármacos).(6,18,28)

Las principales ventajas frente a los envases de vidrio equivalentes son las siguientes:

- Son más resistentes a la corrosión
- Son menos pesados, lo cual permite un ahorro del 40% en gastos de transporte de distribución.
- Se elaboran a temperaturas más bajas (300°C) que el vidrio (800°C), lo que supone cierto ahorro energético.
- Pueden moldearse con precisión en diversas formas flexibles.
- Son resistentes, irrompibles y fáciles de sellar
- Sus costos de fabricación son relativamente bajos.(6,14)

4.2 Materiales de barrera

4.2.1 PVDC

El PVDC (Copolímero a base de cloruro de vinilideno), ocupa un sitio singular entre los polímeros que se utilizan para el envasado de alimentos y productos fármacos, debido a las extraordinarias propiedades de barrera que poseen.

El cloruro de vinilideno, $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ (vinylidene chloride, VDC), puede polimerizarse para producir policloruro de vinilideno (poly vinylidene chloride PVDC). (11,17).

Los copolímeros de cloruro de polivinilideno, tienen un alto contenido de cloruro de vinilideno (85 – 95%), por lo común son semicristalinos, los productos que son

comerciales característicos tienen entre 20 y 50% de cristalinidad. Son polímeros que no se puede procesar a temperaturas mayores que las de temperatura de fusión (130 a 180 °C). Tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) cercana a la del ambiente; por esos son rígidos y quebradizos. Se les puede incorporar plastificantes para que el polímero se vuelva suave y dúctil. (22,24)

Propiedades

Las propiedades mecánicas del PVDC dependen de la naturaleza y proporción del comonómero así como el grado de cristalinidad, la orientación y la cantidad de plastificante. Tienen una resistencia a la tensión alta y bajo alargamiento a la ruptura. Su resistencia al impacto es baja, a menos que se les refuerce. (2,14,22)

Los copolímeros de VDC tienden a ser transparentes y con gran brillo. La transparencia se mantiene aún si hay cristalinidad. Cuando se degradan por calor o por luz, adquiere un tono café. El brillo, es una consecuencia del alto índice de refracción que estos polímeros tienen. Esta propiedad es muy apreciada cuando los recubrimientos son exteriores y cuando se aplican sobre superficies impresas. (14,22)

Son resistentes a los disolventes y a otros productos químicos. Los degradan algunas bases. Aunque adquieren color por exposición prolongada a la luz solar, sus propiedades mecánicas no se modifican apreciablemente. (17, 22)

Son excelentes barrera al transporte de masa y son los únicos en proporcionar una barrera muy notable, la cual tienen una baja permeabilidad hacia el oxígeno, al bióxido de carbono y, al mismo tiempo, hacia el vapor de agua, también son buenas barreras contra sabores y aromas. Las propiedades de barrera finales, se obtendrá cuando el polímero ha cristalizado y su valor dependerá de la barrera que proporciona el sustrato o los sustratos base y el peso de recubrimiento del PVDC.(21,22,24)

Aplicaciones

Se usan con polipropileno, polietireno o polietileno para hacer recipientes rígidos de barrera, por medio de coextrusión. Las capas de unión adhieren la capa de la barrera central a las capas estructurales. (11,22)

En películas multicapas con copolímeros de VDC, que se obtiene por medio de coextrusión o laminación, se utilizan para hacer botellas de poliéster para reducir la pérdida de bióxido de carbono de bebidas carbonatadas, películas para envolver alimentos en el hogar, se usa como termosellante.

Se utiliza como recubrimiento en retardancia a la flama, en fijación de pigmentos (como recubrimiento de protección) o como recubrimiento de alto brillo necesitan un contenido menor de cloruro de vinilideno. (2,14,18,22).

Cuadro 2. Ventajas y desventajas del polímero PVDC.

<u>Ventajas</u>	<u>Desventajas</u>
Barrera económica contra en oxígeno.	Son más caros que la mayoría de los polímeros de alto consumo.
Barrera contra el vapor de agua.	Alta densidad.
Alta resistencia a la tensión.	Sensible al calor, por lo que se debe tener cuidado al someterlo a extrusión.
Buena resistencia a los disolventes.	
Resistencia a la ignición.	
Resistencia a la abrasión	
Resistencia a las grasas	

(Blanco 1997)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.2.2 EVOH

El EVOH (Copolímero de etil vinil alcohol), Es producido por una hidrólisis completa a partir del copolímero de etileno vinil acetato. Es uno de los materiales de mayor barrera al oxígeno, es altamente higroscópico, entre mayor se la presencia de humedad se tiene el EVOH pierde barrera significativamente al oxígeno, se encuentra sensible entre el 70 a 80% HR. Por lo que humedad relativa, afecta de manera en que decrece las propiedades térmicas, (temperatura vítrea) y mecánicas (modulo de tensión y fuerza de enlogación). La propiedades de barrera del EVOH, también dependen de la copolimerización relación de etileno y alcohol. El EVOH, con 50%mol de etileno, no es considerado altas propiedades de barrera, sin embargo se puede considerar que dentro de un 25%mol se encuentra con excelentes propiedades de barrera, esto es por que hay una alta energía de cohesión Intermolecular e intramolecular del polímero. (21,23,24)

Es EVOH es un termoplástico con alta resistencia a grasas, con excelente propiedades de transparencia. Es producido con varias proporciones de etileno en la estructura. En un copolímero con bajo contenido de etileno ofrece una mejor propiedad de barrera con compatibilidad. (21,24)

El transporte de moléculas en materiales poliméricos esta determinado por el potencial o capacidad de difusión entre materiales. En general , las propiedades de barrera en particular de este material esta determinado por factores extrínsecos e intrínsecos, dentro de los factores extrínsecos tenemos: condiciones de temperatura, humedad relativa, entre otros, y dentro de los factores intrínsecos se encuentran: la cristalinidad, orientación, volumen libre, energía de cohesión y densidad. (28)

La transferencia de oxígeno en películas de EVOH, a condiciones de 35 % en humedad relativa (H.R.), se incrementa y aproximadamente a una temperatura de

15 a 35 °C a 50 a 80% de H.R. decrece, esto es por que las moléculas de agua son más fuertemente absorbidas que las moléculas de oxígeno.

En trabajos realizados recientemente, sobre este material, se han dado a conocer sus diferentes propiedades y sus diferentes combinaciones para evitar el contacto con la humedad, conservándolas propiedades de permeabilidad. El EVOH puede coextruirse con capas externas de algunas poliefinas (LDPE), que funciona como barrera a la humedad, manteniendo de esta forma la barrera a gases del EVOH. (23,24).

El siguiente cuadro, se muestra las propiedades de barrera de los materiales PVDC y EVOH, observando que el EVOH con bajo grado de etileno, tiene una muy baja permeabilidad al oxígeno comparado con un alto grado de etileno; y las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa el PVDC, no modifica su permeabilidad al oxígeno y además tiene una buena barrera a la humedad. Sin embargo comparando ambas permeabilidades al oxígeno el EVOH, presenta una menor permeabilidad.

Cuadro 3. Propiedades de barrera de películas.

Material	Oxígeno (cc/m² .d.atm) 23°C 75%H.R	Vapor de agua (g/m² . día) 35°C 90%H.R.
(EVOH) 27 % mol etileno	0.012	2.24
(EVOH) 44% mol de etileno	0.028	0.56
PVDC	0.04	0.036

(Eskin, 2001)

4.3 Materiales para Recubrimiento

Polietileno

El polietileno pertenece al grupo de polímeros denominados poliolefinas. Químicamente presenta una estructura molecular muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales. Una molécula del polietileno no es nada más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. (2,4,27)

En ocasiones es un poco más complicado. A veces algunos de los carbonos, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. Esto se llama polietileno ramificado, o de baja densidad, o LDPE. Cuando no hay ramificación, se llama polietileno lineal, o HDPE. El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y más fácil de hacer. (2,4,22)

La gran utilización del polietileno en el mundo moderno, es el resultado de la combinación de sus mejores propiedades, se pueden obtener diferentes grados y especificaciones de acuerdo a cada necesidad, su barrera a los gases es muy baja, su resistencia química a los ácidos es buena, así como a las bases y a las sales, sin embargo los agentes oxidantes fuertes y los solventes orgánicos pueden causar grave deterioro de su estructura. Se puede procesar por los siguientes métodos: (4)

Producción de Polietileno

El Poli(etileno) se obtiene del gas monómero Etileno, ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), quien en un reactor bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura y en presencia de un catalizador metálico se logra encadenar una serie de monómeros

convirtiéndose en un polímero como una gran cadena. La materia prima, el gas etileno es obtenido como una fracción de la destilación del petróleo o por rompimiento (Cracking) de una molécula de un compuesto más pesado, también puede obtenerse del gas natural. Uno de los sistemas de producción de polietileno es el sistema suspensión en agente líquido o diluyente en el reactor, que logra altas producciones del polímero. El catalizador utilizado puede ser el Cromo, y en el proceso Ziegler se utiliza el Titanio. En el cuadro 3 se presenta los diferentes tipos de procesamiento para la producción de polietileno.(4)

Cuadro 4. Sistemas de Procesamiento del PE

Proceso	Producto
Soplado	Películas
Extrusión soplado	Envases – cuerpos huecos
Inyección	Tapas – cuerpos sólidos
Moldeo Rotacional	Grandes envases, canecas, bidones, tanques

(envopack 2000)

4.3.1 Polietileno de baja densidad

El polietileno de baja densidad se obtiene a partir de etileno gaseoso, muy puro, se polimeriza, en presencia de un indicador (peróxido de Benzoilo, Azodiisobutironitrilo u oxígeno), a presiones de 1,000 a 3,000 atmósferas y temperaturas de 100 a 300 °C. (2,21)

Propiedades

Es un polímero termoplástico con una densidad en el rango de 0.910 – 0.925 g/cm³, en función de la estructura molecular del polímero, es un material semicristalino, tiene una estructura en su mayor parte amorfa; por esta razón su

aparición es translúcida, esto depende mucho del espesor pues conforme éste aumenta la transmitancia disminuye.

Las propiedades mecánicas dependen del grado de polimerización y configuración molecular, cuando más elevado sea el peso molecular mejores serán las propiedades mecánicas, sin embargo, el índice de fluidez disminuye también, significando mayor dificultad de procesamiento. Es un material que presenta buena elongación ante la aplicación de fuerzas de tensión: el valor de este parámetro de ruptura es de 350 a 700% en pruebas normalizadas.(2,22)

La fusión de los cristales en la estructura del polietileno de baja densidad sucede entre 100 y 105°C y la temperatura vítrea está en -126°C. La capacidad calorífica del polietileno de baja densidad aumenta considerablemente conforme su temperatura se acerca a la de fusión de sus cristales. (2,18,20)

Su temperatura de flexión se encuentra entre 38 a 48° C . A temperatura menor de 60°C, es resistente a la mayoría de los solventes orgánicos, ácidos débiles, bases y sales en cualquier concentración. A temperaturas superiores es soluble en solventes orgánicos alifáticos y, en los aromáticos y clorados especialmente. Es atóxico y puede estar en contacto directo con alimentos sin presentar riesgo para los consumidores, cumpliendo con las normas requeridas por la industria de alimentos y organismos oficiales. Es resistente a las grasas y aceites. (2, 14, 22)

Aplicaciones

Se destaca su utilización en la elaboración de bolsas, botellas compresibles para pulverizar fármacos, envase industrial, laminaciones, películas para forro, películas congeles y estirables, recubrimientos en sustrato metalizado o cartón, sacos y costales. En estructuras coextruidas, este material generalmente aporta las cualidades de barrera a la humedad, flexibilidad y termosellabilidad. (2,4)

4.3.2 Polietileno lineal de baja densidad

Este material se obtiene por un proceso en baja presión de solución. Este proceso está basado en la polimerización continua de etileno, con 1-octeno en cicloctano, con una temperatura de 250°C y presión de 77Kg/cm². Este es un copolímero que tiene moléculas con pocas ramificaciones y éstas son muy cortas, por lo que la estructura con menor grado de ramificación permite la formación de cristales más compactos, modificando las propiedades de este polietileno y también su comportamiento reológico. (2,4,20)

Propiedades

Tiene una mayor densidad comparado con el polietileno de baja densidad (0.918 – 0.935 g/cm³). La apariencia de éste polímero es translúcida debido a la presencia de los cristales que forman su estructura; es menos transparente que el de baja densidad convencional. Muestra alta permeabilidad a los gases, como oxígeno y bióxido de Carbono (30.5 y 53.2 cm³/100cm²/24horas). El paso del vapor de agua y la humedad a través de su estructura es muy baja, la absorción de agua es muy baja, alcanzando el valor de 0.01% en un periodo de 24 horas.

Tiene mayor resistencia al impacto aún a bajas temperaturas, resistencia a la tensión a la misma densidad, tiene un esfuerzo a la tensión de 10.3 a 22.1 megapascales y, en la ruptura de 13.1 a 26.7 megapascales. La elongación a la ruptura puede ser entre 600 y 1000%. Tiene gran resistencia a la tensión y rasgado. Es un buen aislante, aún a altas frecuencias.(2,22)

El grado de ramificación es casi nulo, de este polietileno, permite la presencia de cristales mayores, en comparación con el polietileno de baja densidad convencional; requiriendo una temperatura entre 122 y 124 °C para lograr su fusión de sus estructuras cristalinas. La temperatura de reblandecimiento es de 115 °C. (2)

Es resistente a diversos ácidos diluidos, bases, solventes inorgánicos, alcohol, gasolina y soluciones acuosas. Las grasas y aceites inducen un hinchamiento limitado. No se recomienda que se encuentre en contacto con ácidos oxidantes, hidrocarburos clorados y aromáticos.

Es inerte al contacto con alimentos o sustancias farmacéuticas; esto es un reflejo de la alta resistencia química del polímero. (2,20)

Aplicaciones.

El polietileno lineal de baja densidad tiene una gran participación aportando cualidades de resistencia al impacto a bajas temperaturas, a la alta tensión, barrera a la humedad y termosello por medio de la coextrusión. Por sus propiedades mecánicas tiene diversidad de productos para el envase y embalaje de los cuales se mencionan: películas para pañal, costales para productos a granel, costales de uso pesado, bolsa para basura, película estirable, geomembranas y película para envase y embalaje en general. Además de películas para invernadero. (2,15)

Cuadro 5. Desventajas del Polietileno

Baja barrera a los gases, como Oxígeno, dióxido de carbono.
Baja barrera a los olores, sabores, aromas.
Baja - mediana transparencia, de los envases
Alta migración de grasas y aceites

(envopac 2000)

Cuadro 6. Ventajas del Polietileno

Gran cantidad de tipos escalables de acuerdo a pesos moleculares, densidades, rigidez.
Excelente resistencia al rompimiento por caída de los envases, inclusive a bajas temperaturas
Facilidad de procesamiento, reducida sensibilidad térmica del material fundido.
Excelente flexibilidad de los tipos blandos de PE, aún sin plastificantes líquidos que pudiesen ser lixiviados.
Buena resistencia al aplastamiento de los envases de LDPE o HDPE, con la geometría apropiada.
Baja formación de grietas por tensiones.
Buena barrera al vapor de agua.
Gran resistencia a los productos químicos.
Admitido por la FDA para fabricación de envases y empaques en contacto para alimentos.

(envopac 2000)

4.3.3 Ionomero

Para la obtención de ionómeros, se parte de dos comonómeros, uno de los componentes puede ser ácido metacrílico y el otro puede ser etileno, que polimeriza gracias al doble enlace que presentan. Los ionomeros tienen propiedades similares a LDPE, como son la resistencia química, intervalos de fusión, densidad y procesos de transformación, las propiedades dependerán del peso molecular, el contenido de ácido metacrílico y el tipo de ion metálico (Na o Zn). Las resinas de tipo zinc, tienen mayor adherencia en coextrusión y en laminación sobre aluminio. (2,20)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Propiedades

Es un termoplástico con densidad que varía de 0.94 a 0.97 g/cm³. Su apariencia es ligeramente translúcida. Las películas fabricadas con este material muestran buena transparencia en comparación con los polietilenos y policloruro de vinilo flexible. La permeabilidad del ionómero a diversos gases es elevada y en términos generales, muy similar al polietileno. La adherencia a materiales como aluminio, papel, vidrio y metales es una característica que guarda gran relación con el contenido de grupos carboxílicos en su estructura. Las coextrucciones y laminaciones, emplean esta cualidad, que también desempeña una importante función en productos moldeados a partir de estos polímeros. (2,20)

La impermeabilidad a los aceites es superior en el ionómero que en los polietilenos a condiciones ambientales. A medida que aumenta la temperatura, su permeabilidad también aumenta. El ionómero es un material higroscópico y absorbe la humedad a un nivel de 0.3 a 0.5 miligramos en un lapso de 96 horas.

La resistencia a la abrasión es bastante aceptable en comparación con otros materiales. La resistencia a la punzura y el impacto aún a baja temperatura también son característicos de este material; su temperatura de fragilización ante esfuerzos mecánicos es entre -71 a 112°C. Una película de este material es 3 veces más resistente a pruebas de perforación (pinchhole) que una similar de polietileno.(2,20)

El aislamiento eléctrico es muy característico de ionómero de zinc, esta cualidad se mantiene en una amplia gama de frecuencia. El ionómero tiene un punto de fusión en el rango de 81 a 96 °C, por lo que tiene una alta flexibilidad a temperatura ambiente. La temperatura de fragilización está alrededor de 110°C bajo cero. La máxima temperatura para uso continuo es desde 71 a 104 °C. Una de las características térmicas más notables es la baja temperatura para iniciar el sello, que muestra gran resistencia aún recién efectuado.(2,20)

El atractivo de este material en coextrusiones o laminaciones para envasar es la baja temperatura para el inicio del sello, amplio rango de temperaturas para esta operación y el elevado "Hot tack", superando con estas características el desempeño de los polietilenos. (2,20)

Respecto a la resistencia química tenemos que a los agentes oxidantes como el ácido nítrico y sulfúrico fumantes, agua regia, cloro (gas) y bromo (líquido) tiene efecto degradativo sobre el ionómero. Los efectos de este degradación son graduales y no es posible su medición en periodos cortos.

La resistencia química del ionómero permite que la mayoría de sus grados tengan aprobación para tener contacto con los alimentos y fármacos. La resistencia a la luz ultravioleta es restringida y requiere aditivos estabilizadores que logran mejorar su desempeño durante aproximadamente tres años. Los sistemas estabilizadores incluyen absorbedores de rayos ultravioletas y antioxidantes. (2,20)

El plástico base ion zinc presenta adhesión en especial en coextrusiones o laminaciones y absorbe ligeramente menos humedad. El ionómero es un polímero de etileno y ácido metacrílico. La mayor neutralización incrementa el punto de cedencia, la resistencia a la tensión, dureza, rigidez, resistencia a la fisuración bajo tensión y, la absorción de humedad; por lo tanto reduce la adhesión, el punto de congelación y la nebulosidad. (2) Todas estas propiedades se resumen en el siguiente cuadro 7.

Aplicaciones.

Varias de las aplicaciones de este plástico en coextrusiones con el polietileno de baja densidad tienen la función de proteger y mantener elevadas las cualidades de barrera a la humedad, reduciendo las perforaciones "pinhole". (2)

Los principales usos de los ionómeros son: películas de empaque, películas laminadas con otros sustratos para envases de grasas, aceites, carnes, leche, jugos, café, también como aislante de alambre y cable, entre otros.

En envase en cartón aséptico presenta una laminación con ionómero, que forma la capa interna que posibilita el sello del empaque. La resistencia a las sustancias empacadas es crítica, pues lacteos, vinos y jugos son químicamente muy activos. Los ionómeros presentan la resistencia química necesaria además de tener ventaja de un buen sello y resistir el llenado en caliente de ser necesario, beneficiando la rapidez de la línea de llenado y proveyendo propiedades de barrera y resistencia a micro fisuras y rupturas. (2,20)

Cuadro 7. Principales propiedades de los ionómeros.

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
Densidad	g/cm ³	0.93 - 0.96
Absorción de agua	mg@96 h	0.3 - 0.5
Contracción	%	1.4 - 3
Resistencia a la tensión al Cede	N/mm ²	35.2
Resistencia al impacto Izod	J/m ²	380 - 800
Elogación punto de ruptura	%	350 - 520
Temperatura de deflexión		
1.86 N/mm ²	°C	38 - 50
0.45 N/mm ²		
Resistencia dieléctrica	KV/cm	40

(Blanco 2000)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En el cuadro 8 se muestra las propiedades de barrera al oxígeno y al vapor de agua, observando las altas permeabilidades que presentan ante el oxígeno sin embargo estos materiales tiene buenas barreras al vapor de agua. De estos materiales con funciones de recubrimiento, el que muestra una menor permeabilidad al vapor de agua es el LLDPE.

Cuadro 8. Propiedades de barrera de películas.

Material	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 23°C 75%H.R	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 20°C 90%H.R.	Vapor de agua (g/m ² . día) 35°C 90%H.R.
LDPE	196 - 320	-	0.39
LLDPE	228	-	0.30
Ionómero	186 - 300	-	0.65

(Eskin, 2001)

4.4 Análisis Comparativo



En los cuadros 9 y 10 se muestran las características de algunos polímeros que pueden usarse para la formación de envases multicapas. Los polímeros investigados con funciones de barrera, (cuadro 9), muestran las diferencias entre los materiales PVDC y EVOH; ambos, tienen baja permeabilidad al oxígeno, sin embargo, para la formación del envase debe considerarse otras propiedades como: propiedades físicas, mecánicas, de proceso, entre otras; es necesario el conocimiento de estas características, para poder discutir las y dar alternativas a partir de su comportamiento y predecir cual de los materiales y combinaciones

pueden ser más útil para la formación de un envase, que tenga buena barrera al oxígeno, buena propiedades físicas, mecánicas y sobre todo que guarde las condiciones de calidad al producto.

Los materiales de barrera, presentan una diferencia de temperatura de fusión entre las dos, pues el PVDC, requiere de menor temperatura para poder ser fundido, además de que su temperatura coincide más con las temperaturas de fusión de los polímeros que se pueden utilizar como recubrimiento, para la formación del envase, en relación con las propiedades mecánicas, el PVDC, es un material quebradizo y tiene baja resistencia al impacto por lo que sería necesario el uso de un material de recubrimiento que tenga características de resistencia mecánicas o bien hacer uso de plastificantes si es necesario. En el caso del material EVOH, presenta buenas características mecánicas siempre y cuando existe una humedad relativa menor, siendo este sensible al humedades altas, perdiendo sus propiedades mecánicas y por lo tanto de barrera.

Con respecto a las propiedades químicas, ambos muestran buenas propiedades en general; dentro de las propiedades ópticas tenemos que muestran una buena transparencia, sin embargo a diferencia del EVOH, el PVDC; tiene una sensibilidad a la luz, degradándose por la presencia de esta y adquiere un color amarillento por lo que sería necesario una barrera a la luz o bien el uso de estabilizadores de UV.

Las condiciones de proceso para el PVDC, presenta una sensibilidad al calor en el proceso, pudiendo provocar un desprendimiento de HCl, siendo necesario un control cuidadoso en la temperatura de fundido, el flujo laminar y el tiempo de residencia, casi siempre debe ocuparse estabilizadores térmicos. Para el caso del EVOH, al ser un material higroscópico, es necesario que durante el proceso exista un buen control de humedad en el ambiente, para no afectar sus características de barrera, tensión y de enlogación.

Las permeabilidades de estos 2 materiales permite que la pérdida de vitamina C sea pequeña; en el caso del EVOH la permeabilidad al oxígeno va de 0.012 a 0.028 cc/m²· día.atm y de el PVDC es de 0.04 cc/m²· día.atm, tomando en cuenta la relación de pérdida de vitamina C en función a las permeabilidades de oxígeno tenemos una pérdida de 5.4 g/lt a 17.6 gr/lt, en un mes de almacenamiento.

En el cuadro 10, se muestra algunos de los polímeros que pueden usar como recubrimiento en combinación con polímeros de barrera; se muestran las características como la alta permeabilidad a los gases que muestra cada uno de ellos, sin embargo esta característica permite que la adhesión a los polímeros de barrera sea óptima, en relación al los materiales LDPE Y LLDPE.

Los 3 materiales mostrados en el cuadro 10 pueden ser utilizados en el proceso de coextrusión para la obtención de una envase con características de barrera y buenas propiedades mecánicas, además de proteger al material de barrera al oxígeno ante los factores que pudieran dañarlos y por consecuencia pérdida de características de barrera, esto es porque presentan buenas características a la humedad, protegiendo así al EVOH y son materiales que pueden estar en contacto con los alimentos.

Las propiedades mecánicas que los caracterizan a estos materiales son: una alta resistencia al impacto, buena enlogación, resistencia a la tensión y resistencia a la abrasión.

Por lo que se refiere a las propiedades térmicas presentan una temperatura de fusión entre 81 y 124 °C, tomando como mínima temperatura la del ionómero y con mayor temperatura presentado en polietileno lineal de baja densidad, permitiendo así que puedan ser combinados con el EVOH y PVDC.

En relación a propiedades ópticas, tenemos una mejor transparencia en el ionómero que en los polietilenos. El LDPE Y LLDPE, son resistentes a la humedad

y el ionómero presenta una baja resistencia a la luz UV siendo necesario estabilizar para su uso exterior.

La característica que identifica a estos tres materiales es que tiene una muy buena propiedad de termosello y pueden utilizarse como adhesivos en el proceso de multicapas.

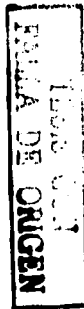
Las condiciones de proceso se tiene que la temperatura de proceso para LDPE se puede utilizar un rango de 100 a 300°C y . Por lo que se tiene que tener cuidado para escoge la mejor opción para usarse con los polímeros de barrera en función también a temperaturas de proceso que no peligren a polímeros con propiedades sensibles al calor.

En relación a las permeabilidades al oxígeno el PVDC, muestra una permeabilidad baja y no se ve afectada por la humedad relativa como en el caso de el EVOH, siendo afectada esta característica por la presencia de humedad.

Cuadro 9. Comparación de polímeros con buenas funciones de barrera contra el Oxígeno.

Material	Térmicas	Químicas	Mecánicas	Ambientales	Ópticas	Permeabilidad	Cond. Proceso
PVDC Barrera al O ₂ y vapor de agua Sabores y aromas 1.6-1.7 g/cm ³	TF 130-180°C TG -4°C %de cristalinidad 20 - 50%	Resistente a solventes y otros productos químicos	Rígidos quebradizos Resistente a la tensión Bajo alargamiento a la ruptura Bajo resistencia al impacto. Alta rigidez	Sensible a la luz solar	Excelente brillo	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 23°C 75%H.R 0.04	Plástico sensible al calor. Control cuidadoso de la Temp. de fundido Adición de estabilizadores térmicos. La alimentación se realiza por corriente de aire o gravedad.
EVOH Barrera al O ₂ 1.14-1.19 g/cm ³	TF 190°C	Resistente a grasas	Resistente a la tensión y enlogación	Sensible a la humedad relativa higroscópico	Excelente transparencia	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 23°C 75%H.R alto grado 0.012 bajo grado 0.028	Higroscópico Rango de temperatura de trabajo amplio.

(Blanco 2000, Rodríguez 1997, Rubín 1999, Samios 1997, Eskin 2001, Stenhouse 1996).



Cuadro 10. Comparación de propiedades de polímeros con uso de recubrimiento.

Materia l	Térmicas	Químicas	Mecánicas	Ambientales	Ópticas	Permeabilidad	Cond proceso
LDPE 0.910- 0.925 g/cm ³	Tf 100 – 105°C T flexión 32 – 48 °C Tg = -126 °C	Resistente a solventes orgánicos, ácidos, bases y sales, a menos de 60 °C resistente a grasas y aceites	Buena elongación, resistente a la tensión. Flexibilidad y termosellabilidad	Atóxicos, Buena barrera a la humedad. Alta permeabilidad a gases. Alta migración a grasas y aceites.	Traslúcida	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 23°C 75%H.R 196-230	Temp. 100 a 300 °C P° 1000 a 3000 atm.
LLDPE 0.918 – 0.935 g/cm ³	Tf 122 – 124 °C T reblandamiento 115 °C Tg= -130°C	Resistente a diversos ácidos diluidos, bases, solventes orgánicos	Resistencia al impacto Resistente a la tensión. Buena elongación	Alta permeabilidad a gases. Atóxico. Buena barrera a la humedad.	Traslúcida	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 23°C 75%H.R 228	250 °C Y 77Kg/cm2
IONÓMERO 0.94- 0.97 g/cm ³	Tf 81 – 96 °C Termosello	Resistentes a bases y ácidos débiles	Resistencia a la punzura y al impacto Resistente a la abrasión	Material higroscópico. Resistente a la luz UV es pequeña. Elevadas cualidades a la humedad.	Buena transparencia	Oxígeno (cc/m ² .d.atm) 23°C 75%H.R 186-300	

(Blanco 2000, Eskin 2001, Rubín 1999)

TESTES CON
FALLA DE ORIGEN

En el cuadro 11, se muestra algunas de las posibles combinaciones que pueden hacerse con los materiales que se mencionaron con anterioridad en función a sus propiedades. Al combinarse el LDPE con el EVOH, se obtiene una estructura con resistencia a los ácidos, bases, buena resistencia mecánica, excelente barrera a gases y a la humedad., así como una transparencia regular.

Para la combinación LDPE-PVDC, se obtendría un material con brillo, la estructura podría dar un envase rígido más resistente que con el EVOH, barato, con baja permeabilidad a la humedad y al oxígeno, resistencia a disolvente, la estructura da un envase rígido; sin embargo el PVDC, debe cuidarse en el proceso de coextrusión, por el contenido de Cl.

Cuadro 11. Combinaciones de polímeros para la formación de envases para jugo de naranja.

Capas interna	Capa externa	Capa central
LDPE	LDPE	EVOH
LLDPE	LDPE	EVOH
ionómero	LDPE	PVDC
LDPE	ionómero	PVDC
LDPE	LDPE	PVDC
LLDPE	LDPE	PVDC

Al igual que el LDPE, el LLDPE tiene características similares pero, se puede obtener un material más resistente a la tensión, pero es menos transparente; En los dos casos tanto con el PVDC y el EVOH.

En la combinación de ionómero-PVDC, se obtendrá un material con mejor transparencia, resistente a la punzura y con baja permeabilidad a el oxígeno, este material solamente se combinó con el PVDC, por que al ser un material igual de higroscópico que EVOH, no se obtendría un material de calidad aceptable.





4.5 Perspectivas

El desarrollo de nuevas formas de envasado, a partir de el uso de multicapas se ha estudiado cada vez más; al usar varios polímeros en conjunto el envase cumpla con las especificaciones de envase para proteger el producto y además tener un bajo costo, ahorrando energía, disminuyendo peso en la distribución y siendo más seguro comparado con otros materiales, convirtiéndose así en un producto de calidad superior. Además que esto permite el uso de materiales caros de barrera o recubrimiento de alta calidad a un precio comercialmente aceptable.

Las ventajas son obvias y, mediante combinaciones adecuadas de material dando como resultado un nuevo material con las características específicas, en función de las necesidades de conservación, proceso de envasado y comercialización del producto.

En el cuadro 12, como algunas alternativas de estructuración con diferentes polímeros que se utilizan en la industria alimentaria para envasado de jugo de naranja. (17,18)

Cuadro 12. Alternativas de estructuración para envases

Capa externa	Capa barrera	Espesor (mm)	Ancho (mm)	Aplicaciones	
PSIH	PE (barrera a vapor de agua)	0.3 a 2.0	200 a 1000	envasamiento de margarinas, de jugos de fruta, mermeladas, etc.	 PSIH ADH PE ADH PSIH
PP (Homo o Copolmero)	EVOH (Alta barrera al vapor de agua, gases y aromas apto esterilización hasta 125°C)	0.3 a 2.0	200 a 1000	envasamiento de comidas preparadas, pastas frescas con o sin relleno, embutidos, carnes frescas, concentrados , pates, salsas, etc.	 PP ADH EVOH ADH PP
PP (Homo o Copolmero)	PA (Alta barrera al vapor de agua. Material apto para uso en contacto con alimentos)	0.3 a 2.0	200 a 1000	envasamiento de comidas, pastas frescas, carnes, concentrados , salsas, etc. cuando la RH es mayor a 95%	 PP ADH PA ADH PP
EVOH (con propiedades de alta barrera a gases y aromas)	PP (Alta barrera al vapor de agua. Material apto para uso en contacto con alimentos.)	0.3 a 1.8 mm	250 a 1000 mm	Comidas preparadas (termoestabilizadas en autoclave), pastas frescas, panes precocidos, embutidos y fiambres, patés, salsas preparadas y concentrados , etc..	 PP EVOH PP

(Paulin.sa.com 2002. plasticunivers,2002)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Se menciona en el cuadro 12, algunas de las estructuraciones de envases para jugos y para alimentos parecidos, resultando el uso de Polietileno, EVOH, Polipropileno y Poliamida; estos son los más utilizados en la industria alimentaria en estructura de multicapas. El polipropileno es utilizado por su bajo costo y por ser de fácil manejo en el proceso, además de tener excelente propiedades mecánicas y buena tenacidad a temperatura ambiente. En relación a la Poliamida es un material que normalmente se puede usar solo por su baja permeabilidad a la humedad y que puede estar en contacto directo con el alimento.

Otras de las combinaciones de estructuración se encuentran en el siguiente cuadro, utilizando como barrera central el nylon o poliéster, acompañado en la mayoría de las combinaciones con el Polietileno Tereftalato, el cual se caracteriza por ser un material de fácil procesabilidad, con brillo, buena transparencia y puede ser de fácil impresión al igual que el Nylon.

Cuadro 13. Otras combinaciones de estructuración

Capa interna	Capa Central	Capa Externa
Policarbonato	EVOH	Polipropileno
PET	EVOH	PET
PET	Nylon	PET
PET	Poliéster	PET

(Mitaplastic 2000)

Las características y beneficios que aportan los materiales multicapa son los siguientes:

- ✓ Reducción de los riesgos para la salud humana.
- ✓ Aumento de la vida de los productos.
- ✓ Aumento de los periodos de comercialización.
- ✓ Aumento de los lotes de fabricación, permitiendo su almacenaje.
- ✓ Aumento del valor añadido de los productos.
- ✓ Hacer más atractivo el producto, con la incorporación de grafismos. Facilitar la exposición en los puntos de venta.
- ✓ Conservar las propiedades del producto, desde su envasado hasta la venta.
- ✓ Reducción de los costes de producción, al permitir la automatización de las líneas de envasado.
- ✓ Reducción de los costes de distribución, disminuyendo las pérdidas por transporte, roturas, contaminación, etc.
- ✓ Reducción de los costes de transporte y almacenaje. (14)

Existe una gama muy amplia de materiales que intervienen en la fabricación de las multicapas, dependiendo de las características finales que se quieren conseguir, y que a su vez vienen determinadas por las características específicas del producto que se quiere proteger y conservar. Estos materiales son papeles, láminas de aluminio, films plásticos, resinas plásticas, adhesivos, lacas y barnices, productos de recubrimiento, tintas y disolventes.(14,17)

Estudios recientes de la combinación del EVOH con pequeñas partes de almidón, observaron que al juntarse en diferentes proporciones de EVOH con almidón a partir de granos de maíz y las características del EVOH se vieron modificadas, de tal forma que se observaron cambios que favorecen para hacer películas con mejores propiedades mecánicas, de permeabilidad, de viscosidad siendo posible un mejor reciclado, además de combinarse con materiales biodegradables. (25)

4.6 Conclusiones:

Con la aplicación de algunas de las estructuras de envasado para jugo de naranja que fueron descritas a lo largo de el presente trabajo podemos concluir que al comparar los materiales con baja permeabilidad al oxígeno, se tiene menor pérdida de vitamina C; para el caso de usar el EVOH como material de barrera podremos tener una pérdida menor de 5.4 g/lit y para el material de PVDC la pérdida sería menor a 17.6 gr/lit, en un mes de almacenamiento.

El PVDC y EVOH, son materiales que pueden competir para ser utilizados en la formación de envases para productos que son sensibles a el oxígeno, sin embargo el PVDC, es un material que no le afecta la humedad relativa, es barato, conserva sus propiedades mecánicas, aún con humedades relativas altas, y en el caso del EVOH, este es altamente higroscópico, afectando notoriamente las propiedades térmicas y mecánicas así como químicas.

Por otro lado, en ambos debe usarse materiales que recubran al material de barrera; en el caso del PVDC, es por que no debe estar en contacto directo con alimentos por su desprendimiento del HCl, y por que su exposición directa a la luz degrada al material; y en relación con el EVOH, debe combinarse con materiales, que tengan baja permeabilidad a la humedad, así se conservaran las propiedades de barrera a gases de este material.

En el caso de las propiedades mecánicas, se consideran materiales con buena resistencia a la tensión y buena enlogación, sin embargo el PVDC, tiene una mejor resistencia al impacto comparado con el PVDC.

Las propiedades físicas muestran buena transparencia y brillo, por lo que de estos materiales pueden utilizarse, siempre y cuando los materiales que tienen la

función de recubrimiento sean compatibles en el proceso y que además aseguren la calidad de los productos, es decir sean inertes y con buena apariencia.

En el caso de los polietilenos de baja densidad y lineal de baja densidad además de ionómero tienen la característica de ser termosellantes, con buena resistencia química, mecánica, físicas, y condiciones de proceso aptas para coextrusión, permitiendo que se pueda obtener estructuras con una excelente calidad.

BIBLIOGRAFÍA:

1. Ashurst, P.R,y Associates, Producción y Envasado de zumos y bebidas sin gas, Acribia S.A., Zaragoza España, 1999.
2. Blanco, Vargas Rafael, Instituto Mexicano del plástico, Enciclopedia del plástico, Tomo 1, Centro empresarial del plástico, 2da. Edición 2000.
3. Desrosier N. W., Elementos de Tecnología de alimentos, Ed. Continental, Cuarta edición, México, 1983.
4. envopac.com.mx
5. Eskin, Michael N.A., Robinson, David, Food Shelf Stability, Chemical Biochemical and Microbiological, London New York, Washington,2001
6. Fellows, Peter, Tecnología del procesado de alimentos, Acribia, S.A. Zaragoza, España, 1994.
7. Fennema, Owen, Introducción a la ciencia de los alimentos, Reverté, S.A., España, 1985.
8. fmcforet-citr.com/extract.htm
9. Geankoplis, Christie J., "Proceso de transporte y Operaciones Unitarias", Compañía Ed. Continental, S.A. de C.V., 3era edición, México, 1998.
10. Johan D., Berlin, Manuales para la educación agropecuaria "Fruticultura", Ed. Trillas, México 1983.
11. Kimball, D.A., Citrus processing, Acomplete guide, segunda edición, 1999.

12. Lefapack.com.

13. Memorias de diplomado, Ingeniería de Diseño de envases y embalajes, Packing Bioenergía de envase y embalaje, Tomo III, 1997.

14. Mitaplastics.com/products/28admer.htm

15. Morton D. H., Jones, Procesamiento de Plásticos Inyección, Moldeo, Hule y PVC), Grupo de Investigación de polímeros, Departamento de Química, Universidad de Lancaster, Grupo Noriega Editores, Limusa, México D.F., 1993.

16. Muller, H. G. And Tobin, G., Nutrición y Ciencia de los alimentos, Acribia, S.A., Zaragoza España, 1995.

17. paulin-sa.com

18. plastunivers.es/pu/35/r3555001.htm

19. Potter, Norman, Ciencia de los alimentos, Edutex, Acribia, 1973.

20. Richard and Lokengsgard, Industria del Plástico, Paraninfo, México, 2000.

21. Rodríguez Tarango, José Antonio, Manual de Ingeniería y Diseño de envase y embalaje. Para la industria de alimentos, químico, farmacéutico y cosméticos, 3era edición, Edición Packing Ing. de envase y embalaje, México 1997

22. Rubin, Irvin, I, Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones, Robinson plastics corporation, ed. Limusa Noriega, editores, México D.F.

23. Samios and Nikos, Compatibilization of poly (ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and structure and properties, Department of Chemistry, University of Patra, Greece, 1997.
24. Shires, David, Developments in barrier technology, Pira International, Randall Road, Leatherhead, 1993.
25. Stenhouse, J. Peter and Ann, Jo Ratto, Structure and Properties of starch /Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) Blown films, 1996.
26. user.oal.com/citrusweb/ol_story.htm
27. Walter E., Driver, Química y Tecnología de los plásticos, Texas Urethanes Incorporates, Austin Texas, 1989, Litton Editionaal Publish.
28. Zhang, Zhongbind and Britt, Ian J, Permation of Oxygen and Water Vapor Through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity, 2000