



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**Facultad de Química**

**Aportación al Estudio de las Características  
Toxicológicas de los Envases Plásticos.**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA**

**T E S I S**

**Adriana Urrutia Gutiérrez**

**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**1982**



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.

## INDICE

pags.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS	
1) ASPECTOS GENERALES DE LOS ENVASES FLEXIBLES -----	1
1.1) Descripcion -----	1
1.2) Materiales -----	3
1.3) Celofán -----	3
1.4) Nylon -----	6
1.5) Poliester -----	10
1.6) Poliestireno (PS) -----	12
1.7) Polietileno -----	15
1.8) Polipropileno (PP) -----	19
1.9) Policloruro de vinilo (PVC) -----	23
1.10) Alimentos que se pueden envasar en este tipo de envase. -----	28
1.11) Problemas Técnicos. -----	29
2) SUSTANCIAS POTENCIALMENTE TOXICAS DE LOS ENVASES FLEXIBLES PARA ALIMENTOS -----	30
2.1) Conversiones metabólicas de sustancias potencialmente tóxicas de materiales plásticos. --	34
2.2) Aspectos toxicologicos actuales del cloruro de vinilo en Europa. -----	43
2.3) Migración de sustancias tóxicas hacia los alimentos. -----	56
2.4) Estudios Toxicológicos básicos. -----	63
2.5) Regulaciones de la FDA ( Food and Drug - Administration ) -----	68
2.6) Reglamentaciones de la Secretaria de Salubridad y Asistencia -----	77

	Pags.
2.7) Neoplasias ( Terminología ) -----	78
2.8) Enfermedades y padecimientos causados por cloruro de vinilo. -----	84
2.9) Riesgos geneticos ocasionados por el cloruro de vinilo. -----	85
2.10) Padecimientos y enfermedades causadas por el monómero de estireno. -----	87
2.11) Padecimientos y enfermedades causadas por diisocianatos. -----	88
3) CONDICIONES DE OPERACION -----	91
3.1) Condiciones asépticas del envasado. -----	91
3.2) Proceso de esterilización -----	94
3.3) Proceso de esterilización HTST ( Alta temperatura-Tiempo corto). -----	102
3.4) Vida de anaquel estimada de los productos. -----	107
4) CONCLUSIONES Y PROPUESTAS -----	110
4.1) Comentarios -----	112
4.2) Proyecciones a futuro. -----	113
BIBLIOGRAFIA -----	115

## INTRIDUCCION Y OBJETIVOS

Los envases flexibles representan un campo amplio y diverso que incluye envolturas, bolsas, tubos, sobres, tetraedros y una variedad infinita de estructuras termofomadas.

Los materiales empleados en éste campo abarcan casi todas las especies de polímeros termoplásticos y una parte de termofijos comercialmente aprovechados, papel y hojas metálicas.

En la producción de envases los materiales se pueden usar individualmente ( PVC y poliestireno) o en combinaciones como laminaciones donde se incluyen los envases flexibles esterilizables. Además una amplia gama de adhesivos se utilizan en la producción de algunas de éstas laminaciones y en conjunto de ciertas formas de envases, tal es el caso del adhesivo del tipo del poliuretano.

El alimento se envasa para preservar su calidad y frescura y dar al consumidor la facilidad de almacenamiento y distribución.

Este envase puede reducir la contaminación del alimento por microorganismos que lo dañen y que además dañen directamente la salud del hombre; reduciendo también las pérdidas alimenticias y previniendo la salud pública.

Sin embargo, los materiales que entran en juego contienen sustancias que bajo ciertas condiciones, migran

del envase al producto alimenticio; tal es el caso del monómero de cloruro de vinilo, monómero de estireno y diisocianatos ( principal componente del adhesivo del tipo de poliuretano), los cuales migran hacia el alimento, como monómero residual durante el almacenamiento, por degradación térmica y por las condiciones de esterilización, respectivamente. Además de encontrarse en las plantas de polimerización a niveles de concentraciones que implican riesgos a la salud.

El efecto tóxico de éstas sustancias sobre la salud pública es consecuencia de que dichas sustancias sufren conversiones metabólicas activandose antes de ejercer su influencia neoplásica para transformarse en carcinógenos próximos que dan lugar a diversos tipos de cáncer como el hemangioendoteliosarcoma, leucemia, acroostelísis, además de ciertos cambios genéticos en las células germinativas del hombre.

Todos estos problemas ya se han solucionado en los Estados Unidos de Norteamérica y Europa, tanto por los fabricantes como por las regulaciones de la FDA, que se han encargado de controlar, las condiciones de proceso, manufactura y uso de los materiales plásticos.

Sin embargo en México a pesar de la utilización de ciertos envases plásticos en alimentos como el caso del PVC y poliestireno, no existe un control adecuado en lo que se refiere a la fabricación y uso de éstos materiales y como consecuencia de ésto los niveles de exposición a sustancias tóxicas a los que se encuentran tanto los trabajado-

res de la polimerización como los consumidores de productos alimenticios envasados bajo éstas condiciones son considerablemente altos.

Por todo lo anterior, con el objeto de minimizar y/o eliminar tanto los riesgos potenciales que ofrecen los materiales cuando se encuentran en contacto directo con los alimentos, así como la exposición del hombre durante los procesos de fabricación de dichos materiales, el presente estudio se propone los siguientes objetivos.

- Estudiar los materiales que constituyen los envases flexibles así como las características de éste tipo de envase.
- Dar atención a las sustancias que se utilizan en materiales plásticos que se encuentran en contacto directo con el alimento.
- Estudiar brevemente, las conversiones metabólicas de las sustancias potencialmente tóxicas de materiales plásticos.
- Investigar algunas de las enfermedades y padecimientos causados por dichas sustancias.
- Analizar las regulaciones de la Food & Drug Administration y la Secretaría de Salubridad y Asistencia.

1.- ASPECTOS GENERALES DE LOS ENVASES FLEXIBLES.

1.1 DESCRIPCION

Un envase flexible esterilizable es una bolsa constituida por un material laminado de varias capas: una capa externa de poliester, una capa media de aluminio y una capa interna de polietileno. La capa externa de poliester soporta la tensión y temperatura de esterilización ( aproximadamente entre 121 a 135 °C ), la capa media de aluminio guarda la humedad y protege al alimento de la luz y la capa interna de polietileno sirve como material de contacto con el alimento y permite además el sellado por calor.

Estas tres capas se encuentran unidas con un adhesivo del tipo de poliuretano.

Esta estructura es el resultado de los trabajos del Centro de Desarrollo de la Armada de los Estados Unidos de Norteamérica, dirigidos para empacar raciones alimenticias durante los años 50's.

**Ventajas del Envase Flexible Esterilizable**

De acuerdo con las pruebas conducidas por el Centro de Desarrollo de la Armada de los Estados Unidos de Norteamérica se observa que:

- El proceso térmico de productos empacados en estos envases, es de alta calidad.
- El tiempo de vida de aquel es largo.
- Se requiere poco tiempo de cocinado, dando como resultado



una economía energética ( ya que sólo se deja caer el contenido del paquete en agua hirviendo por 5 min, o bién, se puede consumir directamente del paquete).

- Fácil desgarramiento para abrir y remover el producto para su disposición inmediata.

- El alimento empacado en éste tipo de envase no necesita ser refrigerado: de tal manera, no es necesario un transporte costoso que requiera de nitrógeno o de algún otro gas para mantener el producto congelado.

- Hay una reducción de 80 a 90 % en el transporte de carga de recipientes vacíos ( éste empaque pesa 5.5 Kg / 1000 envases comparado con 49.5 Kg/ 1000 envases para latas vacías) y una reducción de 30 a 40 % en carga de mercancía por eliminación de agua, como medio de cocción (productos vegetales) lo que lo hace ocupar un menor espacio de almacenamiento.

- Se reduce el tiempo de proceso hasta 40 % sobre alimentos enlatados a temperaturas convencionales de esterilización de 121 °C a causa de que tiene un perfil más delgado que la lata rígida.

- Por ser más delgada que la lata cilíndrica requiere menos tiempo y temperatura para esterilizar el punto frío así que el material cercano a la superficie es muy poco sobrecocido y retiene mejor color, sabor, textura y nutrientes.

- Cuando se le combina con formulaciones propias, muestra aspecto y sabor igual al de un alimento congelado.

- Se puede calentar en accesorios eléctricos en casa tales como un tostador por su configuración plana.

- Requiere sólo un tercio del tiempo de esterilización comparado con productos enlatados.

1.2

MATERIALES

Con objeto de analizar el potencial tóxico de los diversos materiales ó películas y adhesivos que intervienen en la construcción de la estructura de los envases de interés, es conveniente analizar el origen, estructura molecular y propiedades de los materiales constitutivos y a partir de ellos seleccionar y estudiar aquellos que pueden dar lugar a sustancias no adecuadas para el consumo humano.

1.3 CELOFAN.

El celofán es un material derivado de la pulpa de la madera; es celulosa regenerada.

Propiedades y Características.

Las propiedades y características que hacen de la película de celofán un buen material de empaque, son las siguientes:

- Transparencia.
- Brillante.
- Buena barrera a la humedad y gas.
- Alta velocidad de funcionamiento en maquinas empacadoras.
- Capacidad de confección para encontrar una variedad de requerimientos económicos de envase.

- Se puede combinar con otros materiales de empaque por laminación o recubrimiento por extrusión.
- La película generalmente tiene espesor de 0.8 a 1.9 mils\*

#### Cubiertas de Celofán.

Las películas de celofán son recubiertas con materiales apropiados para cubrir las necesidades del empaçado. Los constituyentes primarios de éstas recubiertas caen dentro de 4 categorías.

- a) Nitrocelulosa.
- b) Cloruro de polivinilo ( tipo saran)
- c) Copolimero de vinilo
- d) Polietileno.

#### Películas cubiertas de Nitrocelulosa:

Las películas de nitrocelulosa proporcionan propiedades de barrera a la humedad.

- Ofrecen protección significativa en el sabor.
- Buen sellado y maquinado.
- Son fácilmente impresos por flexografía y proceso de grabado.

Los celofanes cubiertos de nitrocelulosa proporcionan 3 niveles de protección de humedad dependiendo de los requerimientos del producto.

Las películas de nitrocelulosa cubiertas por un sólo lado se usan para empaçar carnes frescas.

\* 1 mil = 1 milésima de pulgada

Este tipo proporciona velocidades controladas de paso de oxígeno. El lado no recubierto contribuye a la apariencia del empaque y permite también la permeabilidad del oxígeno.

Cubiertas de celofán tipo saran.:

- Presentan mejor apariencia.
- Superior protección a la humedad.
- Resistentes a aceites, grasas y gases.
- Ofrecen mejor funcionamiento de películas flexibles para la retención de esencias aromáticas volátiles, que son vitales para el sabor y aroma.
- Los cambios dimensionales son mínimos.
- Presentan una extraordinaria superficie lustrosa.

Estas propiedades no son alteradas por dobleces, pliegues, abrasión normal o maquinado.

Celofanes cubiertos con copolímeros de vinilo:

- Las películas cubiertas con vinilo proporcionan una excelente maquinabilidad.
- Un sellado por calor seguro.
- Facilidad de Impresión.
- Sus propiedades de barrera exceden a la de las cubiertas de nitrocelulosa y aproximan a las cubiertas saran.
- Las películas tienen excelente apariencia incluyendo alta superficie lustrosa.

- Presentan buena resistencia a arrugarse y buena adhesión de tintas.

Celofanes cubiertos de polietileno.:

Son de lo mejor para empacar carnes frescas.

Están cubiertas de un sólo lado quedando el celofán en contacto directo con la carne.

Laminaciones.

Incluyen películas de celofán cubiertas, para mejorar las propiedades de barrera de gas, apariencia, valores de WVTR \* y características inertes.

Las capas internas y externas de polietileno proporcionan protección máxima de humedad y facilita el sellado por calor.

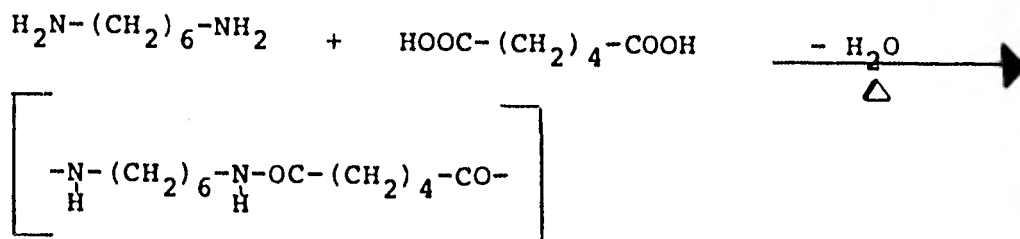
\* WVTR = Velocidad de transmisión de vapor de agua.

#### 1.4 NYLON.

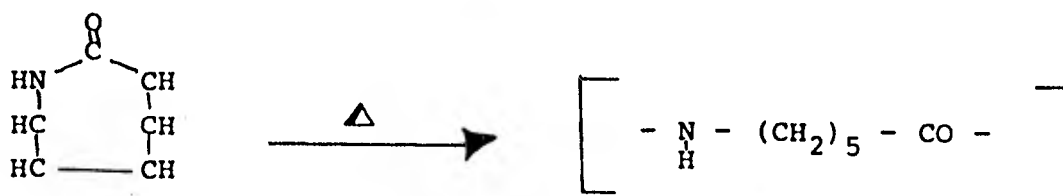
Es un polímero sintético constituido por una larga cadena que contiene grupos amino como parte integral de su cadena principal.

El nylon se puede preparar a partir de una diamina y un diácido; como ejemplo se tiene al nylon 66 preparado a partir de carbón 6 de la diamina, hexametildiamina y

del carbón 6 del diácido, ácido adípico.



También se puede preparar a partir de un aminoácido derivado; como ejemplo de esto se tiene al nylon 6 preparado a partir del carbón 6 del aminoácido derivado  $\epsilon$ -caprolactama.



Propiedades.

- Su tenacidad aumenta al aumentar el peso molecular.
- Es sensible a ranuras.
- Tiene excelente resistencia a impactos continuos.
- Es flexible.
- Presenta excelente resistencia al desgaste.
- Es inflamable.
- Presentan alta absorción de humedad.- todos son higroscópicos y deben ser procesados en seco para prevenir la hidrólisis.
- No son atacados por solventes orgánicos como ésteres y cetonas (incluyendo también fosfatos).

- Tienen efecto pequeño sobre los nylons, los álcalis y las soluciones salinas.
- Las soluciones concentradas de tiocianato de potasio, bromuro de litio, cloruro de calcio y otros, tienen fuerte acción disolvente sobre los nylons.
- Es degradado por ácidos fuertes y agentes oxidantes.
- Es inerte a hongos y bacterias.
- Es impermeable al oxígeno pero no al vapor de agua. Sin embargo puede ser laminado cuando se requiere de ésta cualidad.
- Puede ser procesado por cualquier técnica usada en termoplásticos (moldeo por inyección, extrusión.)

El nylon se puede modificar estructuralmente por:

a) Copolimerización de monómeros de diferentes tipos, dentro del enlace principal del nylon; por ejemplo, la incorporación de algunas  $\epsilon$ -caprolactamas dentro de la polimerización hexametilendiamina/ácido adípico produciendo el copolímero 66/6 cuyas propiedades dependen de la cantidad del monómero 6 que se añade.

Esta modificación da lugar a las siguientes propiedades en el material:

- Bajo punto de fusión.
- Cristalinidad y transparencia.
- Flexibilidad.
- Tenacidad.

b) Modificaciones en el peso molecular.- en éste caso al aumentar el peso molecular aumenta la tenacidad.

c) Por incorporación de aditivos como:

- Agentes estabilizadores.
- Lubricantes
- Plastificantes
- Reforzadores
- Flamodilatadores.

#### PELICULAS DE NYLON.

Se basa en dos tipos de nylon: Nylon 66 cuya película se produce principalmente por soplado y Nylon 6 cuya película se produce por extrusión y soplado.

#### Propiedades:

- Alta fuerza de tensión y elongación.
- Resistencia al impacto.
- Resistente a aceites, grasas y solventes.
- Tiene alto punto de fusión.
- Resistente a abrasivos.
- Excelente resistencia a la ruptura por flexión.
- Buena claridad.
- Resistente a la deformación.
- Excelente termoformabilidad.
- Se apaga por sí sólo.
- Las películas de Nylon son hidrofílicas y pueden retener arriba del 5% de humedad.
- Sus propiedades físicas de barrera varían con el contenido de humedad.
- Al aumentar la humedad se reducen las propiedades de barrera de gas pero aumenta la flexibilidad y elongación.



Las películas de nylon 6 se pueden sellar:

- a) por impulso térmico.
- b) por mordazas calientes
- c) frecuencia de radio
- d) ultrasonido.

La película de nylon 6 se puede combinar con polietileno de baja densidad para fabricar bolsas esterilizables siendo éstas más higiénicas. Además resiste temperaturas hasta de 204.5 °C.

#### 1.5 POLIESTER.

Se obtiene como producto de una condensación de un ácido dibásico insaturado como el ácido tereftálico y etilén glicol.

Generalmente se emplea un ácido dibásico saturado con un ácido insaturado para modificar el grado de insaturación y reactividad de la resina resultante.

Los intermediarios saturados son: anhídrido ftálico, ácido isoftálico. Los glicoles son propilén-glicol, etilénglicol dietilénglicol, dipropilénglicol.

La resina de poliéster insaturado comprende los siguientes ingredientes esenciales.

- a) Una resina lineal de poliéster.
- b) Un monómero entrecruzador.
- c) Inhibidores que retardan el entrecruzamiento hasta que la resina sea utilizada por el fabricante.

- Los monómeros que se entrecruzan son estireno, vinil-

tolueno, metilmetacrilato, metilestireno y dialilftalato.

- Inhibidores convencionales son hidroquinona, quinona, T-butil catecol.

Estas resinas básicas pueden ser polimerizadas por acción de radicales libres. El origen del radical libre es un peróxido catalizador.

Los radicales libres se forman por:

a) Descomposición térmica en la catálisis (como en aplicaciones en moldeados por presión.)

b) Descomposición Química en aplicaciones a temperatura ambiente.

Propiedades.

- Quebradizo.
- Duro.
- Resistente y elástico.
- Suave y flexible.
- Viscosidad a temperatura ambiente de 50 a más de 20 000 cps\*

\* 1 cps= 1 centipoise.

Películas de Poliester.

La película es producida con orientación biaxial por lo que se puede alargar dando la mismas propiedades de tensión en dirección a la maquina y dirección transversa por lo cual se llama película balanceada.

El proceso de manufactura consiste en vaciar por ex-

trusión una película de polímero fundido y luego recalentarla para permitir que ésta sea alargada.

La película se mantiene en ésta posición mientras cristaliza para dar un producto fuerte tenaz y dimensionalmente estable.

La película de poliéster presenta las siguientes características.

- Tiene un espesor de 0.00228 a 0.3030 mm.
- Presenta una amplia gama en cuanto a claridad óptica y opacidad.
- No es inflamable.
- Presenta buenas propiedades de barrera-
- Baja sellabilidad.
- Sus propiedades de barrera y sellabilidad se ven aumentadas cuando la película se lamina con un polímero sellable.

Se utiliza en envases al vacío de carnes procesadas.

#### 1.6 POLIESTIRENO ( PS )

El poliestireno se puede producir en tres formas:

- a) Se produce en volúmenes continuos.
- b) Por técnicas de polimerización por suspensión y dilución
- c) Por combinación de éstas técnicas.

Se produce por una reacción de polimerización altamente exotérmica, de radicales libres.

Características de homopolímero.

- Rígido

- Claro y brillante
- Fácil de procesar, sin embargo el polímero tiende a ser quebradizo.
- Sus propiedades de impacto son mejoradas por copolimerización ó injertando cadenas de PS a gomas insaturadas tales como polibutadieno ( en 3 a 12 % ).
- Modificado por impacto pierde su transparencia pero aumenta su rigidez.

Su proceso permite fabricar productos con amplia variedad de propiedades, dando lugar a productos con las siguientes características:

- Resistencia a temperaturas de 76.6 a 91.11 °C
- Tensión de elongación de 0 a 50 %.

Sus campos de aplicación son los siguientes:

- En placas.
- Laminación y Extrusión contorneada.
- Termoformado.
- Moldeo por inyección, extrusión, soplado.
- Extrusión en placas orientadas biaxialmente.
- Moldeo por inyección y extrusión de espumas estructurales.
- Moldeo rotacional.

Los copolímeros del estireno tienen gran aplicación en empaques de alimentos; como ejemplos de éstos se encuentra K-resin<sup>2</sup> (polímero de butadien estireno) el cual presenta gran rigidez y es utilizado en envases de gelatina.

No presentan resistencia a agrietarse en envases que contienen mayonesa, margarina, mantequilla.

### Ventajas del(PS)

- Más económicos que otros termoplásticos.

### Desventajas.

- Pierde claridad al impacto y su resistencia al calor y a la flama está limitada.

### Películas y placas de poliestireno orientado ( OPS)

El proceso de orientación biaxial controla el encogimiento en dos direcciones, e imparte fuerza a las películas y placas de (PS), haciendolas menos quebradizas.

### Propiedades.

- La placa está dada con medidas de 0.00063mm a 0.508mm
- Dimensionalmente estable de -80 a 175 °C
- Buena resistencia a aceites vegetales y a aceites lubricantes.
- Se ataca con ciertas bases de naftaleno.
- Es soluble en hidrocarburos aromáticos y clorados.
- Alta permeabilidad gaseosa.
- Rangos de transmisión de vapor de agua intermedia ( que la hacen apropiada para empaacar productos frescos.
- Ofrece alta, media y baja tensión para aplicaciones específicas como termoformado, formado en frío troquel y estampado.

Se utiliza en moldes para pay, charolas para dulces y galletas.

## 1.7 POLIETILENO

Son polímeros de etileno que generalmente se aprovechan con mezclas de polímeros, copolímeros y productos de cadenas entrecruzadas.

Propiedades.

- Propiedades dieléctricas sobresalientes.
- Excelente resistencia química a solventes y álcalis.
- Dureza
- Buenas propiedades de barrera.
- Relativa adaptabilidad a varios procesos técnicos.

Estas propiedades se pueden ajustar por incorporación de aditivos o por cambios en su estructura molecular, tales como:

- a) Grado de cristalinidad.
- b) Peso molecular medio.
- c) Distribución de peso molecular.

El grado de cristalinidad está en función de las cadenas ramificadas; a menor cantidad de ramificaciones mayor cristalinidad con lo que aumenta la rigidez, fuerza de tensión, dureza, resistencia química y opacidad.

Esto reduce la permeabilidad en líquidos y gases.

El grado de cristalinidad también depende del control de las condiciones del reactor, así como de la copolimerización con otros monómeros como acrilato de etilo.

El peso molecular medio se determina a partir de métodos analíticos, tales como el índice de fundición, el

cual indica a groso modo el peso molecular medio.

El Índice de Fundición es una medida de descarga del polímero fundido a través de un troquel específico a una temperatura y presión dadas. Este se relaciona inversamente con el peso molecular de tal forma que a mayor índice de fundición menor es el peso molecular.

En general el alto peso molecular y bajo índice de fundición, en polietilenos tienen mejores propiedades físicas que los de bajo peso molecular.

Los polietilenos de bajo índice de fundición son difíciles de procesar por su alta viscosidad.

La distribución de peso molecular indica el tamaño de las moléculas en el polietileno y está dada por la razón:  $M_w/M_n$  .

$M_w$  es el peso molecular promedio.

$M_n$  es el peso molecular.

Las resinas de pequeña distribución de peso molecular que presentan una baja concentración de especies con bajo peso molecular presentan una gran fuerza de impacto y una mejor resistencia a condiciones ambientales y a bajas temperaturas.

Las resinas de amplia distribución de peso molecular presentan mejores propiedades de proceso, tales como: Resistencia al flujo, gran importancia en el moldeado por extrusión, mejor proporción de arrastre que es importante en el proceso de películas.

Polietileno de baja densidad.

Es fabricado en autoclave ó en reactores tubulares que con el monómero de etileno y pequeñas cantidades de oxígeno u otros radicales libres da lugar a la polimerización.

La reacción requiere de una presión de 15000 a 45000 psi. Su grado de ramificación es alto y ocurre primariamente con grupos etil y butil (ramificaciones de cadena corta) de 10 a 20 ramificaciones/ 1000 átomos de carbono y algunas ramificaciones de cadena larga.

Propiedades.

- Densidad de 0.9 a 0.935.
- Mayor fuerza de impacto.
- Alta resistencia química.
- Baja permeabilidad de líquidos y gases.
- La razón Mw/Mn es 3:1 y 18:1 para resinas con pequeña y amplia distribución de peso molecular respectivamente.

Polietileno de alta Densidad.

Se produce en un proceso de sistemas de dispersiones en diluyentes hidrocarbonados.

Se obtiene como resultado de una polimerización del etileno a bajas presiones, menores a 1500 psi.

Presenta pocas cadenas ramificadas. Estas ramificaciones son incorporadas dentro de la estructura por adición



de varias cantidades de comonomeros tales como butano, hexano, durante la sintesis.

#### Propiedades.

- Densidad de 0.940 a 0.965
- Estructura lineal.
- Alto grado cristalino.
- Rígido
- Tenaz
- Resistente al impacto
- Alta resistencia química.
- Opaco
- Baja permeabilidad de líquidos y gases.

#### Películas y placas de polietileno.

La película de polietileno se produce por el proceso de película soplada o bien por el proceso de película plana.

En el proceso de película soplada, la resina fundida se extruye a través de un dado tubular y se infla por presión de aire para dar diámetro y posteriormente se enfría con aire, el cual se sopla contra la superficie externa formando una bomba.

En el proceso de película plana, el material fundido se extruye a través de un dado y se enfría por contacto con un tubo enrollador a temperatura controlada.

Se hacen combinaciones de polietileno de alta y baja densidad para obtener una mayor fuerza al impacto.

Se utilizan en envases de productos con alto contenido de humedad como cárnicos.

### 1.8 POLIPROPILENO (PP)

Es una poliolefina producida a partir de propileno, el cual se obtiene por cracking de productos del petróleo.

Presenta una reacción de polimerización que comprende una clasificación ordenada de unidades de propileno dentro de una configuración molecular que asemeja una cadena.

El copolímero de propileno contiene en su cadena molecular unidades monoméricas de propileno y etileno.

#### Propiedades.

- Mayor rigidez que el polietileno de alta densidad y mayor punto de reblandecimiento aproximadamente a 30 °C ó mayor temperatura.
- Transparente.
- Resistencia a la caída, limitada en especial a bajas temperaturas ya que el polipropileno se hace quebradizo alrededor de 0 °C.
- Baja transmisión de humedad.
- Buena hermeticidad respecto a gases, vapores, aromas etc.
- Muy buena estabilidad térmica.

- Propiedades mecánicas que por la introducción de fibras inorgánicas y materiales particulares, mejoran las propiedades de flexión; como asbestos, mica, fibra de vidrio etc.
- La resistencia a la ruptura por impacto puede mejorarse particularmente a bajas temperaturas por introducción de etileno a la estructura del polímero durante la polimerización.
- Los copolímeros del polipropileno tienen una resistencia al impacto superior a 330.6 m/kg a -28.8 °C.
- El mejoramiento en la rigidez se refleja por aumento de calor a temperaturas de deflexión.
- Presenta un gran retardo a la flama.
- Estructura inestable; se degrada cuando se expone a condiciones oxidativas y radiaciones ultravioleta.
- Tiempo de vida media de 3 a 5 años con exposiciones a temperaturas de 121.1 °C, pero debido a que la degradación del material aumenta con la temperatura; reduciendo ésta a 82.8 °C su tiempo de vida media es de 40 años.
- Presenta gran resistencia a la degradación en baños de detergentes calientes característicos de lava ropa y lava platos.
- No se ve afectado por soluciones acuosas de sales inorgánicas.
- Es atacado por halógenos, HNO<sub>3</sub> fumante y agentes oxidantes.
- Se hincha especialmente a elevadas temperaturas por efecto de hidrocarburos aromáticos y clorados.

- En condiciones ambientales no se quiebra.

Se procesa por:

- a) Inyección por moldeo
- b) Extrusión
- c) Transformación térmica ( Termoformado)
- d) Moldeo por soplado.

Películas de Polipropileno.

Comercialmente se aprovechan en tres tipos:

- a) Polipropileno fundible.
- b) Polipropileno orientado encogible ( Pero no estable al calor)
- c) Películas de polipropileno orientado que puesto al calor resiste el encogimiento térmico en el subsecuente proceso de orientación biaxial. ( BOPP).

Razgos básicos comunes a los tres tipos de películas:

- a) Bajo costo de material crudo.
- b) Alta fuerza y dureza por unidad de espesor.
- c) Buena barrera a la humedad.
- d) Excelente claridad.

- Propileno fundible.- Son películas producidas por extrusión, con propileno y pequeñas cantidades de etileno con un espesor de 1 a 2 mil.\*

- Películas de polipropileno orientado encogible.- Se producen a partir de polipropileno modificado, copolímeros

o combinaciones de resinas, utilizando un proceso de soplado con orientación y encogimiento balanceado.

Como resultado de su fuerza inerte y rigidez éstas películas son funcionales a bajo espesor, ( 0.75 mil)\*.

- Posee alta tensión de encogimiento.
- No se altera por corrosión.
- Son económicas.
- Películas de polipropileno orientado.- Se producen generalmente por soplado. También se pueden procesar por medio de operaciones convencionales de recubrimientos por extrusión y metalización.

La película de polopropileno orientada sin cubrir presenta las siguientes propiedades:

- Alta tensión.
- Fuerza de impacto.
- Baja WVTR.
- Optica excelente.
- Es económica.

La película de polipropileno laminada con glassine y celofán presenta las siguientes características:

- a) Mejora la barrera de humedad.
- b) Durabilidad y mejor apariencia del envase.

El polipropileno orientado no recubierto se sella al calor por:

- a) Coextrusión de cubiertas de bajo punto de fusión de po-

\* 1 mil = 1 milésima de pulgada

\*\* WVTR = Velocidad de transmisión de vapor de agua.

lietileno o copolímeros sobre el polipropileno orientado.

b) Modificación de aditivos de resinas de polipropileno.

Las películas de polipropileno orientado por coextrusión se utilizan en laminaciones para porciones de alimentos como reemplazo del celofán o para empacar porciones de pasteles, dulces etc.

La modificación con aditivos en el propileno orientado producen unión sellando al calor con algunas películas encogibles para obtener un cerrado hermético.

Cuando se requiere de una barrera alta de gas ( $O_2$ ) se usan algunas veces películas de polipropileno orientado tanto de un lado como de otro. En muchos casos éstas películas son producidas con cubiertas no sellables al calor para maximizar las propiedades de barrera; éstas cubiertas son usadas principalmente en laminaciones para porciones alimenticias con cubiertas de celofán, tales como queso, café, carne procesada. La película de polipropileno se utiliza satisfactoriamente como componente del envase flexible esterilizable.

#### 1.9 POLIVINILO.

Son polímeros de vinilo y copolímeros ; son aprovechados en una variedad de tipos químicos como cloruro de polivinilo (PVC) y copolímeros.

La polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo fácilmente y se obtiene con iniciadores de radicales libres a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

El peso molecular del PVC puede ser variado en una amplia gama, cambiando la temperatura de polimerización.

Existen tres procesos importantes para polimerizar PVC:

- Proceso de suspensión.- En donde se dispersan gotitas de monómero en agua y se polimerizan para dar partículas porosas de cerca de 100 micrones en diámetro.

- Proceso de masa.- Se usa una agitación especial para polimerizar el monómero líquido sin agua presente.

- El cloruro de vinilo polimeriza bien en un sistema de emulsión para dar una dispersión coloidal en agua o latex de partículas de PVC con cerca de medio micrón de diámetro.

Estas emulsiones se pueden adquirir como un latex o como resina en polvo fino de aerosol para usarlas principalmente en la fabricación de plastisoles y organosoles.

Los plastisoles son dispersiones de vinilo que contienen una pequeña cantidad de líquidos volátiles y por tanto son esencialmente 100 % sólidos.

Los organosoles son similares en composición a los plastisoles excepto por la presencia de líquidos volátiles los cuales extienden la fase líquida y reducen la viscosidad.

#### Características del PVC

- Puede ser rígido o flexible.

- Su densidad puede variar ampliamente.

- Dependiendo del uso final o del método de fabricación, se deben adicionar aditivos como:

- a) Estabilizadores
- b) Plastificantes
- c) Lubricantes
- d) Llenadores.
- e) Modificadores de impacto
- f) Auxiliares de proceso.

#### Tipos de PVC

- Vinilo rígido.- Es un material duro termoplástico que ofrece una amplia gama de propiedades estructurales y se puede modificar durante el proceso por una gran variedad de técnicas.

#### Propiedades.

- Resistencia a la corrosión.
- Aislante térmico y eléctrico.
- Resistencia al clima.
- Amplia gama de colores opacos
- Estabilidad dimensional.
- Inerte químicamente.
- Alta resistencia al impacto.
- Claridad excepcional
- Al aumentar el grado de coloración se mejora la densi-



dad y distorsión por calor.

- Vinilos flexibles.- Contienen plastificantes en suficiente cantidad ( 20 a 100 o más partes / 100 de resina para impartir flexibilidad). Los compuestos con bajos niveles de plastificantes ( 20 a 40 partes) se conocen frecuentemente como semirígidos.

Propiedades.

- Excelentes propiedades físicas y eléctricas
- Retardo a la flama
- Bajo costo.
- Flexibilidad en un amplio intervalo de temperatura.

Películas y placas de PVC

Película fundida.- Se fabrica por el proceso de extrusión ó por soplado.

Características.

- Ofrecen estabilidad dimensional.
- Excelente claridad
- Alto brillo de superficies.
- Son resistentes, elásticas, ( no se razgan)
- Se prestan para operaciones de estiramiento que dan lugar a productos biaxialmente orientados.

- Por su uniformidad se utilizan para envolver y empacar carnes y productos agrícolas. En muchos casos se usan como cubierta de charolas de espuma y papel.

Película extruída por soplado.- Tiene propiedades semejantes a las de la película fundida.

- Delgada
- Altamente orientada.
- Altamente estirables
- Suevo
- Tienen superficie adherible
- Transparentes
- Herméticas.

Se utilizan para empacar secciones grandes de carne, ya que la protege durante el embarque.

1.10 ALIMENTOS QUE SE PUEDEN ENVASAR EN ESTE TIPO DE ENVASES.

El grupo Continental ha probado cerca de 75 productos alimenticios en envases flexibles esterilizables, incluyendo:

- Beef
- Porcinos
- Pollo y en general carne de ave
- Comida marina
- Vegetales
- Frutas
- Salsas
- Aderezos
- Sopas
- Productos horneados

Cuyo potencial de mercado se dirige a:

- Comida por menudeo
  - a) Multiempaques de comida completa
- Aplicaciones Institucionales
  - a) Para control de comida en la armada
  - b) Para programas espaciales
  - c) En hospitales
- Porciones
  - a) Envases para productos nuevos
  - b) Para trozos de carne
- Espectro Internacional
  - a) Reduce el deterioro de alimentos en países subdesarro-

llados.

Por su parte Reynold's ofrece su centro de proceso de alimentos en latas flexibles como una planta piloto para desarrollo de alimentos en envases flexibles esterilizables.

#### 1.11 PROBLEMAS TECNICOS

- Los envases flexibles esterilizables necesitan ser manipulados con equipo especial que minimice el tiempo y temperatura de esterilización y proteja las uniones y sellos de abrirse bajo la alta presión desarrollada en las autoclaves.
- Las máquinas de cierre son caras y la línea de producción es de 30 a 60 unidades/ min comparado con 200 a 400 unidades por minuto en máquinas cerradoras de latas.
- El foil de aluminio impide el calentamiento en hornos de microondas; pero si se excluye la capa de aluminio, como en algunos productos europeos, se reduce grandemente la vida de anaquel.
- Después de 25 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente el producto envasado presenta notable deterioro en un 77 % para el total de aceptabilidad, comparado con productos congelados comerciales cuyo deterioro después de éste tiempo de almacenamiento es del 50 %.

2.- SUSTANCIAS POTENCIALMENTE TOXICAS  
DE LOS ENVASES FLEXIBLES

Como generalidad se puede establecer que todas las pruebas realizadas en alimentos para animales han permitido aprobar el uso de nuevos polímeros y demostrar que compuestos de alto peso molecular no son afectados por el proceso digestivo, ya que éstos no se absorben pues pasan a través del sistema sin modificación y son completamente no tóxicos. Sin embargo, las películas producidas solamente de materiales de alto peso molecular puros son raros ya que los componentes de películas para empaque de alimentos generalmente son de bajo peso molecular; lo cual resulta de gran interés para los toxicólogos y empacadores de alimentos.

Estos componentes de bajo peso molecular se clasifican en 3 categorías:

- a) Aditivos intencionalmente añadidos a los polímeros para ayudar a su conversión en películas o modificar beneficiamente las características físicas de la película producida.
- b) Materias primas de bajo peso molecular ó productos del polímero en el proceso de manufactura que pueden presentarse inadvertidamente en el producto terminado.
- c) Materiales de bajo peso molecular no presentes en la película de empaque como productos originales, pero que son introducidos en la película de una placa adyacente que

no está en contacto directo con el alimento, tales como un adhesivo, lacas o tintas decorativas, que bajo condiciones especiales migran al alimento.

#### Aditivos Intencionales

Los aditivos que son intencionalmente agregados a los polímeros para ayudar en su conversión a la formación de películas, ó para modificar las propiedades físicas de las películas incluye compuestos como: agentes deslizantes, estabilizadores térmicos, plastificantes, etc.

Debido a que existe un gran número de películas y laminados que durante su manufactura utilizan éste tipo de aditivos, los cuales son completamente inapropiados para aplicaciones en envases alimenticios desde el punto de vista toxicológico, es necesario un control adecuado por parte de las autoridades sanitarias.

Por ejemplo, los compuestos de plomo empleados para estabilizar ciertas composiciones de vinilo usadas en aplicación industrial y muchos plastificantes resistentes a la combustión son altamente tóxicos.

#### Aditivos no Intencionales.

Este grupo es el más problemático ya que comprende los componentes menores de películas poliméricas los cuales son difíciles de detectar, aislar e identificar.

El Hecho de que existen pocos problemas con la mate-

ria prima de bajo peso molecular y con la manufactura de películas comerciales en los Estados Unidos de Norteamérica, se atribuye al control de los fabricantes así como a los requerimientos rigurosos de la FDA referentes a la aprobación de nuevos polímeros y a las regulaciones de calidad sobre los productos aprobados.

Los posibles problemas con éste grupo de aditivos no intencionales están bien ilustrados por el cloruro de vinilo y el monómero de estireno, los cuales se han utilizado en aplicaciones en contacto directo con alimentos por aproximadamente 40 años, pero que hasta ahora se ha demostrado son carcinogénicos.

Este nuevo conocimiento ha dado como resultado una gran atención en lo que se refiere a los controles de manufactura y regulaciones específicas de la FDA, las cuales aseguran que las películas que están en contacto directo con alimentos, basadas en cloruro de vinilo y estireno, son toxicológicamente aseguradas al ponerlas como materia de estudio. Sin embargo, como resultado de ésta experiencia se puede anticipar más aún el examen de nuevos polímeros antes de ser aprobados para su uso en contacto con alimentos.

Materiales de bajo peso molecular no presentes en la película.

El tercer grupo de componentes de bajo peso molecular, son compuestos no presentes en las películas poliméricas

que están en contacto con alimentos, sino que se encuentran en la capa adyacente, de donde migran bajo condiciones especiales al interior del alimento.

Naturalmente la posibilidad de tal secuencia de eventos demanda, que la siguiente placa adyacente ó la cubierta tienen compuestos de bajo peso molecular, que pueden ser solubles en la placa que está en contacto con alimentos y que el producto alimenticio tiene la capacidad de actuar como un extractor, bajo las condiciones de envase, proceso y / o almacenamiento.

La combinación de circunstancias puede ser extraordinaria, pero los acontecimientos se ven aumentados cuando la siguiente placa adyacente es un doble componente, (tal es el caso de una laminación en donde se utiliza adhesivo), el alimento es compuesto de una alta proporción de líquido y el empaque completo es expuesto a una temperatura elevada por un tiempo apreciable. Esta combinación, resulta cuando alimentos semifluidos (puré, sopas condensadas) son esterilizados a 121 ° C en envases flexibles esterilizables, los cuales emplean adhesivo de poliuretano entre la placa de sellado y el foil central de aluminio.



2.1 CONVERSIONES METABOLICAS DE SUSTANCIAS  
POTENCIALMENTE TOXICAS DE MATERIALES PLASTICOS

Muchos carcinógenos químicos han de sufrir conversiones metabólicas o activación antes de ejercer su influencia neoplásica.

Los productos activos se denominan carcinógenos proximos ó últimos.

Se ha comprobado que algunas sustancias usadas en materiales plásticos también sufren cierto tipo de activación a nivel local para transformarse en carcinógenos " próximos".

Dentro de éstas sustancias se incluyen:

- a) Aceites minerales y ceras enlistadas como aditivos particularmente aquellos que contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- b) Amidas y aminas secundarias y terciarias.
- c) Aminas aromáticas.
- d) Agentes alquilantes.
- e) Monómeros y otras sustancias iniciadoras.

Hidrocarburos Aromáticos policíclicos.

Fueron los primeros aislados y son algunos de los carcinógenos más poderosos que se conocen. Todos éstos son capaces de provocar in vitro transformación neoplásica de diversos tipos celulares obtenidos de varias especies, y causar cáncer in vivo en la mayor parte de animales de laboratorio. Tal constancia de acción es una característica

de los carcinógenos potentes.

Está comprobado que los hidrocarburos aromáticos policíclicos también sufren cierto tipo de activación a nivel local para transformarse en carcinógenos próximos.

La activación puede consistir en la oxidación de uno de sus dobles enlaces, formando un epóxido. Hay datos indicadores de que tales oxidaciones parecen ser efectuadas por enzimas microsómicas inducibles, que existen en el hígado y en otros varios tejidos.

Sea cual sea la conversión, los hidrocarburos se fijan a DNA, RNA y proteínas. Comparando diversos hidrocarburos policíclicos por su poder carcinógeno, se ha visto que la fijación al DNA (pero no al RNA y la proteína) guarda buena correlación con el poder carcinógeno.

Aunque todavía no se conoce la posición exacta del enlace carcinógeno - DNA, se sabe que es covalente.

Amidas y Aminas secundarias y terciarias.

Se usan en la manufactura de materiales plásticos y si éstas migran dentro del alimento en cantidades apreciables pueden reaccionar con cualquier nitrito presente para formar nitrosaminas.

Existe la probabilidad de que tales aminas se pueden convertir en nitrosaminas por nitritos presentes en el cuerpo después de la ingestión.

Las nitrosaminas se transforman en agentes que donan grupos metilo y etilo al RNA y DNA y probablemente también

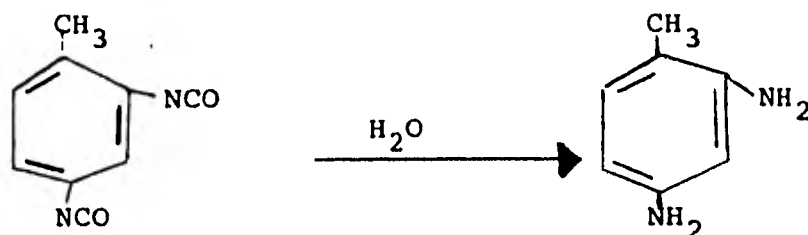
a la guanina.

Debido a que las nitrosaminas son carcinógenos' potentes es importante evitar el incremento de aminos en alimentos por migración a partir de materiales de empaque, ya que como se dijo anteriormente las aminos reaccionan con nitritos presentes en los alimentos para formar nitrosaminas.

#### Aminos aromáticas.

Algunas aminos aromáticas son también carcinógenos potentes. Estos agentes fueron los primeros en demostrar la necesidad de la conversión metabólica antes de volverse carcinógenos. Muchos datos favorecen actualmente la idea de que la actividad carcinógena de los metabolitos próximos de algunas aminos aromáticas guardan relación con su fijación covalente al carbono 8 de la desoxiguanosina, aunque también se fijan al RNA y a las proteínas. Por lo tanto, las aminos aromáticas, como los hidrocarburos policíclicos pueden alterar su estructura.

Cabe hacer notar que el adhesivo del tipo de poliuretano es formado por la hidrólisis de toluen diisocianato, la cual es incompleta dejando moléculas sin reaccionar que al migrar al alimento y estar en contacto con agua reaccionan con ésta formando 2,4 diamino tolueno, una amina aromática que el Instituto Nacional del Cáncer de los Estados Unidos de Norteamérica ha probado es carcinogénica.



2,4, diamino tolueno.

Se ha comprobado además, que los uretanos reaccionan con varios compuestos dentro del núcleo de la célula y provocan tumores.

#### Agentes Alquilantes.

Dentro de este grupo cabe mencionar a los epóxidos los cuales son carcinógenos potentes y también mutágenos.

A diferencia de otros carcinógenos, los agentes alquilantes no necesitan conversión metabólica, sino que se fijan directamente a los grupos nucleófilos en DNA, RNA y proteínas.

La posición N-7 de la desoxiguanosina parece ser el lugar preferido de la fijación. La guanina alquilada queda tan modificada que se une con la timina en lugar de la citosina. Tal apareamiento anormal constituye en esencia una mutación.

Se han identificado otras reacciones entre los agentes alquilantes y la guanina y otras bases de los ácidos nucleicos, indicando que éstos ácidos nucleicos probablemente sean un blanco crítico de tales agentes.

### Monómeros y otras sustancias Iniciadoras.

Un gran número de compuestos contienen dobles enlaces que pueden permitir la formación de radicales libres. Estos incluyen estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo, acrilatos, cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

### Monómero de cloruro de vinilo.

Durante 1973, se incrementó el interés acerca de la posible carcinogenicidad y otros efectos del cloruro de vinilo. Esto incluye la salud de operarios industriales expuestos al cloruro de vinilo durante la manufactura y proceso del PVC.

La migración de cloruro de vinilo en la atmósfera a partir del PVC es mucha aunque hay poca información al respecto.

En marzo de 1974, un grupo de toxicólogos europeos discutieron los datos disponibles sobre toxicología y migración de cloruro de vinilo con referencia especial a su potencial carcinogénico.

Los puntos esenciales sobre toxicidad y carcinogenicidad del cloruro de vinilo conocidos se resumen de la siguiente manera:

- 1) Estudios de inhalación con animales, los cuales muestran efectos carcinogénicos positivos, reportando tumores en la piel pulmones y huesos en ratas expuestas a una alta concentración de cloruro de vinilo ( 30 000 ppm ) en

el aire por 4 hrs diarias en 5 días / semana por 12 meses. Además de los angiosarcomas indicados en la tabla 2.1 algunas ratas también desarrollan tumores en glándulas y nefroblastomas.

En estudios comunes, la exposición de ratas al acetato de vinilo a niveles superiores a 2500 ppm no fueron seguidas de la aparición de ningún tumor.

TABLA 2.1

RESPUESTA CARCINOGENICA EN RATAS EXPUESTAS AL CLORURO DE VINILO EN EL AIRE ASPIRADO

Nivel de exposición ( ppm )	Angiosarcoma en el hígado	Número de ratas expuestas.
10 000	6	69
6 000	21	72
2 500	9	74
500	7	67
250	2	67
50	0	64

2) Estudios que muestran que la exposición al cloruro de vinilo da como resultado tumores en el hígado del hombre.

Un gran número de casos de angiosarcoma del hígado se han reportado en los Estados Unidos de Norteamérica en operadores expuestos al cloruro de vinilo. Aunque este

tumor es muy raro en el hombre la posible respuesta carcinogénica en el hombre a la exposición de cloruro de vinilo ha sido asociada con el síndrome clínico acro-osteolísis.

La ausencia de respuesta carcinogénica al acetato de vinilo indica que otros factores afectan su actividad biológica. Por eso mismo la reactividad del cloruro de vinilo con otros compuestos en el medio y en alimentos y su ruta metabólica en el cuerpo es de importancia considerable.

No existen datos que indiquen el grado para el cual el cloruro de vinilo actúe como un agente alquilante.

Sin embargo se sabe que el nivel de cloruro de vinilo que migra varía con algunas muestras en un intervalo de 10 a 20 ppm y como no hay indicaciones previas de que entre el PVC y el alimento hubiera como resultado migración de monómero éste intervalo resultó asombrosamente alto.

Algunos datos de migración fueron aprovechables en bebidas no alcohólicas, alimentos y otros materiales, pero como no es posible incluir todos los datos, lo siguiente indicará el orden de magnitud de la migración.

A partir de PVC en el cual el cloruro de vinilo se presenta a un nivel de 30 ppm como ejemplo, la migración en agua, bebidas suaves y sangre ( después de 40 días ) produce concentraciones de 0.02 - 0.05, 0.0002 y 0.014 a 0.08 ppm respectivamente.

La extensión de la migración depende del contenido

inicial de cloruro de vinilo en PVC y éste puede variar grandemente. Así en las botellas de PVC, el contenido de cloruro de vinilo puede ser tan bajo como 5 ppm y tan alto como 400 ppm y en el caso de películas de PVC tan alto como 800 ppm. La migración también depende del tiempo de almacenamiento, como se ilustra en una muestra de cerveza la cual contiene 2 ppm de cloruro de vinilo después de 6 años en botellas de PVC que contienen 70 ppm de monómero inicialmente.

Otros factores que pueden influenciar a la migración son:

- El tipo de proceso industrial usado, ya que la polimerización nunca es completa; esto se debe a que el polímero por sí mismo es insoluble en el monómero líquido por lo que precipita al producirse; siendo éste capaz de absorber altas proporciones de monómero ( 40 % por peso ) y en la medida en que la reacción de polimerización progresa y la precipitación del polímero aumenta, más monómero se absorbe hasta cerca de un 70 % de conversión, donde el monómero como fase líquida separada desaparece y el monómero restante se polimeriza en su estado disuelto dentro del polímero. Como ésta fase de polimerización prosigue, la concentración de monómero en el tanque de polimerización decrece considerablemente y la polimerización se detiene ya que de otra manera habría que esperarse indefinidamente si se deseara que todo el monómero se polimerice.

Generalmente la reacción se detiene cuando un 90 % de monómero ha sido polimerizado ya que la velocidad de



reacción se vuelve cada vez más lenta. Es por esto que las últimas trazas de monómero son difíciles de remover del polímero.

El polímero en la lechada después de ser despojado del reactor aún contiene alrededor de 500 ppm de cloruro de vinilo; ésta lechada se centrifuga para remover la fase de agua, y el polvo húmedo se seca en secadores continuos. Durante éste proceso el cloruro de vinilo se remueve en el secador de gases y el polvo finalmente seco contiene cerca de 50 ppm de monómero.

- Los efectos de los aditivos para las formulaciones de PVC, los cuales se adicionan para evitar que el polímero se degrade y libere cloruro de vinilo.

Se sabe que la información de éstos aspectos y otros han sido generados por la industria.

En base a los datos de migración, se estima que a --proximadamente 100  $\mu$ g de cloruro de vinilo se toman diariamente por el hombre por vía oral en Europa. Sin embargo se necesitan más datos para cuantificar esto y se debe considerar que también se deben de producir compuestos -- por la interacción de cloruro de vinilo con los constituyentes químicos de alimentos y bebidas, sobre los cuales no hay datos disponibles.

#### Monómero de Estireno.

En 1976 Que Choisir inicia una campaña contra el estireno debido a que uno de sus metabolitos, el óxido de

estireno, es mutagénico v carcinogénico.

La degradación térmica de monómero, así como el monómero residual que no reaccionó da lugar a la presencia de éste en productos plásticos de uso diario; encontrándose proporciones superiores a 0.5 ppm en productos alimenticios que se han envasado en poliestireno.

Al igual que el cloruro de vinilo, la exposición más extensa e intensa se presenta en la industria, tanto en la producción de monómero y en plantas de polimerización, como durante el transporte y manipulación del estireno liquido, donde más de 200 000 trabajadores están expuestos a una concentración de 20 a 300 ppm.

## 2.2 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS ACTUALES DEL CLORURO DE VINILO EN EUROPA

En enero de 1974, se confirmó la relación de unión entre la inhalación de monómero de cloruro de vinilo y an-giosarcoma en el hombre; y aunque no existía evidencia de los efectos toxicológicos referentes a la ingestión, los productores de PVC en Inglaterra tomaron acción inmediata para implementar programas para reducir las cantidades de monómero en polímeros, en envases para alimentos y en el alimento envasado.

Estas nuevas técnicas han dado facilidad a los trabajadores para producir botellas que contienen menos de 3 ppm de cloruro de vinilo y hojas de PVC rígido como base del envase con menos de 5 ppm. En la fabricación de pelícu-

las flexibles se ha logrado menos de 0.5 ppm.

Las reducciones en el contenido de monómero de cloruro de vinilo en los materiales de envase de PVC alcanzados de 1974 a 1976 se muestran en la tabla 2.2

Los estudios de extracción de monómero de envases de PVC por alimentos y alimentos simulantes se llevan a cabo por el método de cromatografía de gases empleando análisis de espacio de cabeza.

A partir de ésta información es posible calcular la cantidad de monómero de cloruro de vinilo residual por extracción de alimentos.

TABLA 2.2.

	PPM		
	1974 enero	1975 marzo	1976 marzo
- Nivel en el polí- mero al tiempo de uso.	500 - 1000	100 - 250	50
- Nivel en el polvo fundido al tiempo de manufactura	típico 50 máximo 100	5 5	1 3
- Nivel en la pared de la botella	típico 50 máximo 100	3 5	1 3

HOJA DE MANUFACTURA INGLESA

- Nivel en el polí- mero al tiempo de uso	800 - 1500	100 - 250	200
- Nivel en la hoja	típico 80	8	3

PELICULA FLEXIBLE ( SOPLADO POR EXTRUSION )

- Nivel en el polímero al tiempo de uso	400 - 1000	50 - 150	50
- Nivel en la pelí- cula.	típico 1 máximo 1	1 1	1 1
- Línea de tapas para botellas.	típico no figura	0.1	0.1
- Monómero de clo- ruro de vinilo en bebidas.	0.1	0.01	-----

TABLA 2.2. Reducciones en el contenido de monómero de cloro de vinilo en los materiales de envase de PVC alcanzados de 1974 a 1976.

Los resultados de las pruebas de extracción de monómero de cloruro de vinilo con alimentos simulantes y agua se muestran en la tabla 2.3 y 2.4 respectivamente.

TABLA 2.3

PRUEBAS DE EXTRACCION CON ALIMENTOS SIMULANTES

* VCM en botellas (ppm)	Temperatura de almacenamiento.	Tiempo de almacenamiento.	* VCM en el extracto medido en ppm					Aceite de mafz	Jugo de Naranja
			Agua	Solución acuosa de ácido acético al 3 %	Solución acuosa de etanol al 15 %	Solución acuosa de etanol al 50 %			
15	23 °C	7 días	0.009	0.009	0.011	0.011	0.005	-----	
		42 días	0.044	0.037	0.042	0.050	0.018	0.011	
		3 meses	0.050	-----	0.055	0.075	0.060	0.015	
		12 meses	0.080	-----	0.070	0.210	0.060	0.022	
30	4 °C	7 días	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.001	
		21 días	0.003	0.006	0.008	0.006	0.005	0.002	
		3 meses	0.022	-----	0.024	0.025	0.025	0.010	
		6 meses	0.029	-----	0.040	0.002 ?	0.011	0.010	
30	23 °C	3 días	0.010	0.009	0.009	0.010	0.004	0.003	
		7 días	0.017	0.019	0.020	0.021	0.007	-----	
		21 días	0.036	0.027	0.050	0.050	0.017	-----	
		42 días	0.020	0.055	0.080	0.080	0.031	0.019	

TABLA 2.3

PRUEBAS DE EXTRACCION CON ALIMENTOS SIMULANTES

VCM en botellas ( ppm )	Temperatura de almacena- miento.	Tiempo de alma- cenamien- to	* VCM en el extracto medido en ppm					
			Agua	Solución acuosa de ácido acético al 3 %	Solución acuosa de etanol al 15 %	Solución acuosa de etanol al 50 %	Aceite de maíz	Jugo de Naranja
30	23 °C	3 meses	0.070	-----	0.095	0.120	0.100	0.045
		6 meses	0.100	-----	0.115	0.210	0.070	0.031
		12 meses	0.140	-----	0.100	0.340	0.100	0.032
30	49.5 °C	28 días	0.007	-----	-----	-----	-----	-----
		42 días	-----	-----	-----	0.365	0.019	-----
30	60 °C	3 días	0.115	0.125	0.105	0.240	0.065	0.080
		21 días	0.100	0.105	0.115	0.355	0.195	-----
86	23 °C	7 días	0.054	0.042	0.070	0.070	0.035	0.055
		42 días	0.060	0.180	0.222	0.330	0.010 ?	0.075

Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando botellas miniatura de peso aproximado de 9 gramos y de contenido de 50 ml. \* VCM se refiere al monómero de cloruro de vinilo.

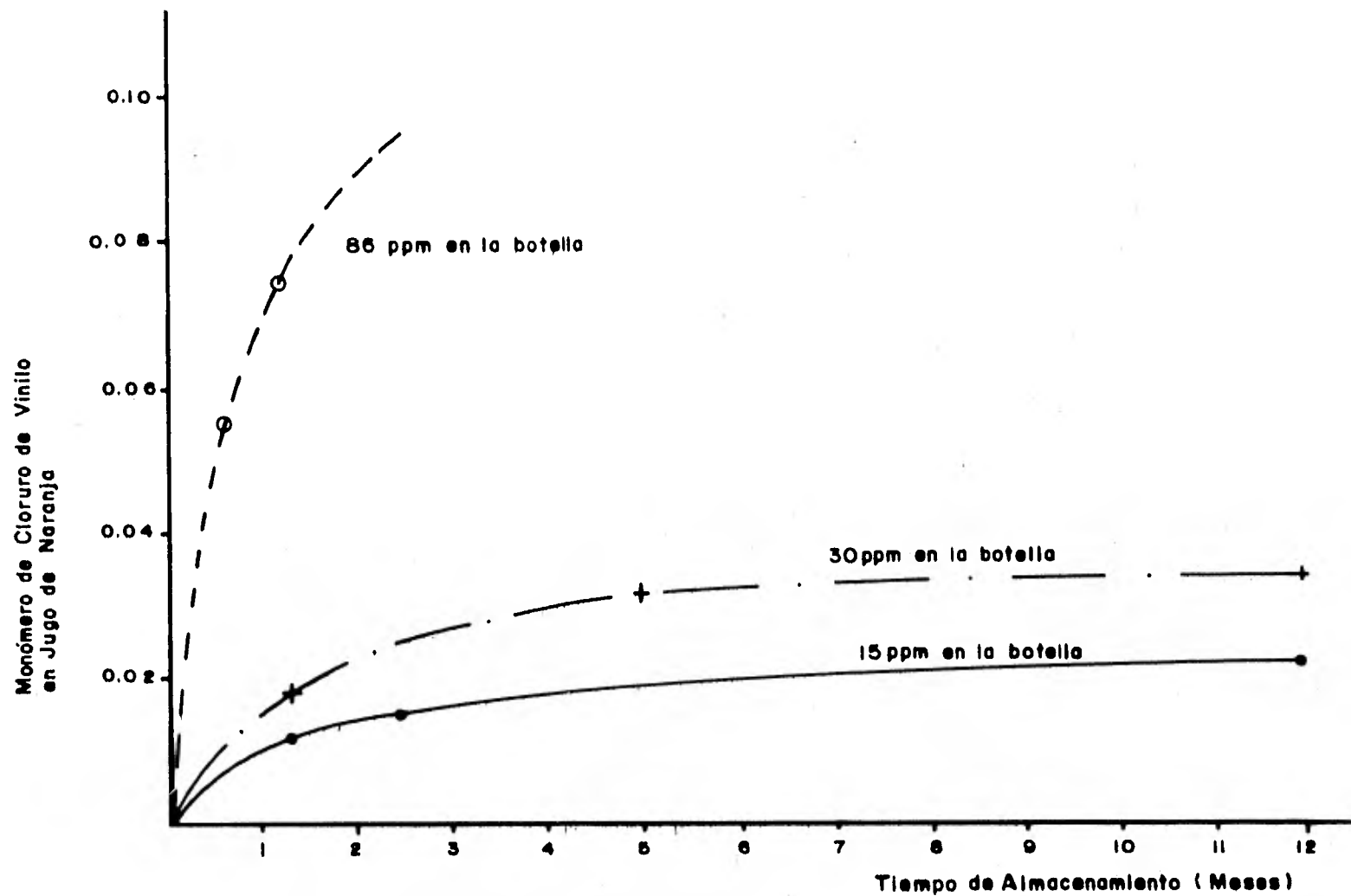
TABLA 2.4

Extracción de cloruro de vinilo por agua, de una botella de un litro que contiene aproximadamente 1 ppm de cloruro de vinilo.

Temperatura de almacenamiento ° C	Tiempo de almacenamiento	Monómero de cloruro de vinilo medido en agua ( ppm )
23	3 semanas	0.001
	7 semanas	0.001
	12 semanas	0.001
	24 semanas	0.001
	32 semanas	0.001
60	3 días	0.002
	7 días	0.002
	10 días	0.0015
	21 días	0.001

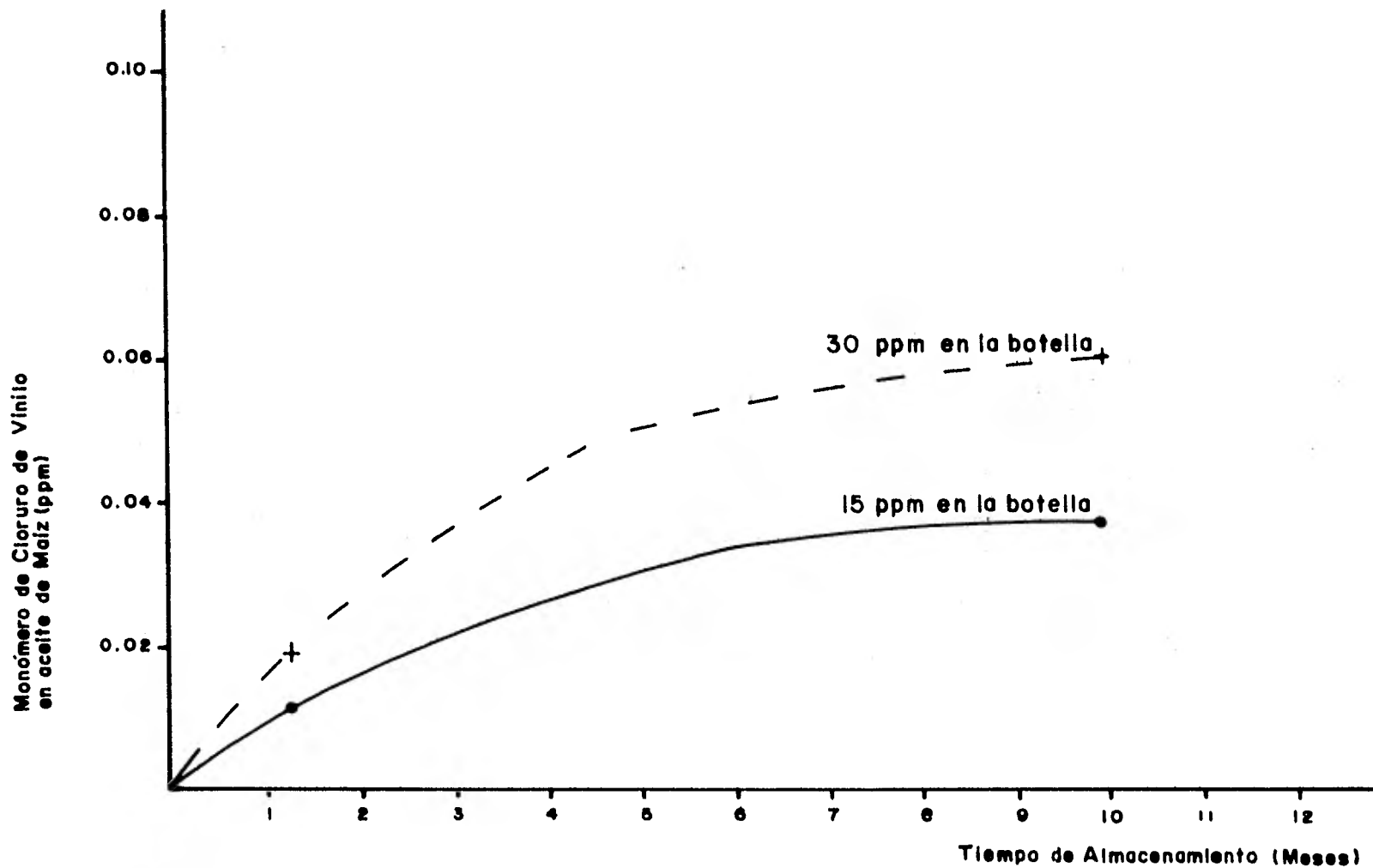
Las figuras 2.5, 2.6 y 2.7 muestran los resultados para 3 sistemas particulares.





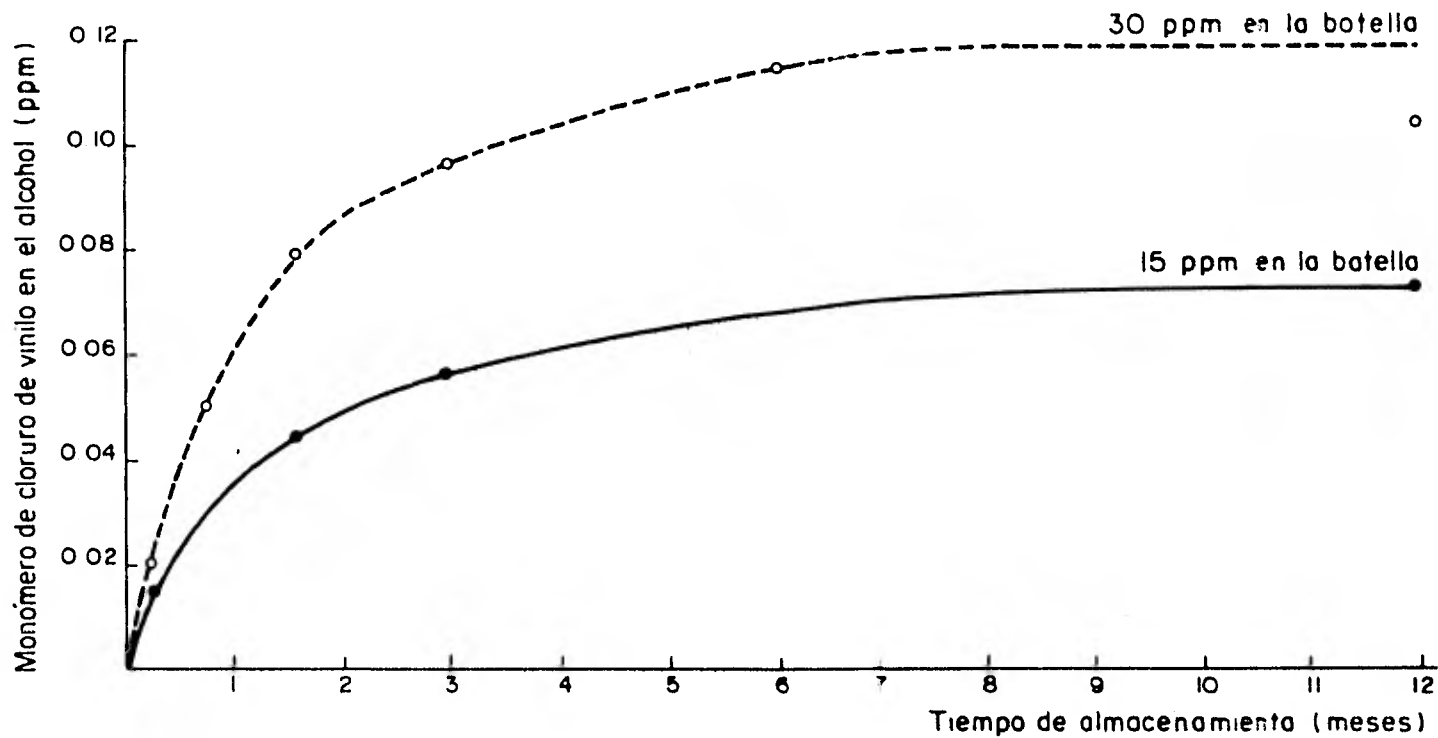
Extracción de Cloruro de Vinilo de Botellas de PVC por Jugo de Naranja a Temperatura de 23°C

FIGURA 2.5



Extracción de Monómero de Cloruro de Vinilo de PVC  
por Aceite de Maiz a Temperatura de 23° C

FIGURA 2.6



Extracción de monómero de cloruro de vinilo de botellas de PVC por una solución de alcohol al 15 % a temperatura 23 °c.

FIGURA 2.7

De acuerdo con los datos anteriores se puede ver que la velocidad de extracción depende de la naturaleza del medio de extracción y ésta se ve aumentada con incremento de la temperatura para todos los sistemas estudiados.

Bajo condiciones dadas el nivel de extracción es directamente proporcional al nivel presente inicialmente en el envase.

En base a ésta información la industria de cloruro de vinilo trabaja intensamente para reducir más aún los niveles de monómero en el PVC tanto en envases como en películas; esperando que envases de PVC con 5 ppm o menos de monómero de cloruro de vinilo residual reduzcan su contenido hasta un intervalo de 0.001 a 0.01 ppm. Para ello se han utilizado plastificantes en películas delgadas de PVC ya que facilita la difusión del monómero residual fuera del plástico durante el proceso además que por tratarse de películas delgadas el monómero sólo necesita migrar una pequeña distancia para escapar del plástico.

En lo que se refiere a los niveles de exposición atmosférica para los trabajadores en la polimerización entre 1940 y 1970 es de los siguientes órdenes:

1945 -1955	_____	aproximadamente	1000 ppm
1955 -1960	_____	aproximadamente	400 - 500 ppm
1960 -1970	_____	aproximadamente	300 - 400 ppm
mediados de 1973	_____	aproximadamente	150 ppm
1975	_____	aproximadamente	5 ppm

Existen variaciones a través del mundo alrededor de éstos datos por las diferencias de diseño en la planta y la operación del proceso además de la forma en como el trabajo era desempeñado y organizado.

Los resultados del progreso hecho por la industria - de PVC en Inglaterra en cuanto a la reducción de las concentraciones en la atmosfera desde que las enfermedades - carcinogénicas del cloruro de vinilo se conocieron se muestran en la tabla 2.8.

TABLA 2.8

NIVELES DE MONOMERO DE CLORURO DE VINILO EN LA INDUSTRIA INGLESA

	ppm Enero 1974	ppm Julio 1975
- <u>Polimerización</u> Monómero de cloruro de vinilo en la atmosfera de la planta ( promedio semanal ).	aprox 150	aprox 5
- Emisiones de número de cloruro de vinilo.	200 - 500	50
- <u>Fabricación y uso</u> Monómero de cloruro de vinilo en la atmosfera de la planta	2 - 15	2

Con el progreso en éste trabajo la atmosfera en la planta de polimerización se acerca al valor límite de 2 a 5 ppm.

Finalmente la tabla 2.9 muestra las dosis diarias de monómero de cloruro de vinilo que el cuerpo absorbe a diversos niveles de exposición.

TABLA 2.9

DOSIS DIARIA  
( g/kg de peso del cuerpo )

---

- Operador en la planta de polimerización a 1000 ppm	0.36
- Operador en la planta de polimerización a 500 ppm	0.18
- Operador en la planta de polimerización a 5 ppm	0.0018
- Operador en la planta de fabricación a 1 ppm	0.0004
- Promedio de ingestión en alimentos en ciudadanos ingleses.	0.000 000 004

---

Como se ve hoy en día nadie está expuesto a los niveles de monómero de cloruro de vinilo.

### 2.3 MIGRACION DE SUSTANCIAS TOXICAS HACIA ALIMENTOS

En ésta sección se describen los mecanismos que controlan la transferencia de componentes del material de empaque al contenido. El sistema sobre el cual operan éstos mecanismos se describe de la siguiente manera.

" Material de empaque - Contenido - Medio ambiente "

TABLA 2.10

Sistema "Material de empaque - Contenido - Medio ambiente "

PRINCIPALES	COMPONENTES	EN
CONTENIDO	MATERIAL DE EMPAQUE	MEDIO AMBIENTE
Componentes volátiles	Polímeros Agentes	Vapores, gases, odorizantes
Componentes no volátiles	Componentes volátiles	Micro-organismos.
	Componentes no volátiles.	Macro-organismos.
		Radiación.

Naturalmente la clasificación anterior es una configuración simplificada de la realidad. Sin embargo, ésta es

aplicable a diferentes materiales en cada componente ya que pueden ser tratados en la misma forma en lo que a ésto se refiere.

Los componentes se definen de la siguiente manera:

En el contenido:

- Componentes volátiles.- son aquellos que, bajo condiciones dadas, tienen la habilidad de moverse a través ó del contenido.
- Componentes no - volátiles.- forman el resto del contenido

En el material de empaque.

- Polímero.- Es la parte de alto peso molecular del plástico.
- Agentes.- son los componentes no- polimoleculares de los plásticos, que se adicionan al material de empaque para dar ciertas características. Estos pueden ser plastificantes, estabilizadores etc.
- Componentes volátiles.- Se definen de la misma manera que en el contenido.
- Residuos de reacción no- volátiles.- Pueden estar hechos de monómeros, excesos de reactivos ó agentes catalíticos.

En el medio Ambiente.

- Vapores-gases.- Incluyen todos los componentes de olor los cuales pueden difundirse dentro ó a través del plástico, y son principalmente nitrogeno, oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua.



- Odorizantes, son aquellos que emiten olor al plástico o al contenido.
- Micro-organismos.- Incluyen bacterias, virus y hongos.
- Macro-organismos.- Son principalmente todos los animales e insectos.
- Radiación.- Incluye todas las radiaciones electromagnéticas naturales. La más importante es la que tiene un gran efecto en lo que se refiere a éste contexto; La parte ultravioleta de la luz del sol.

Un sistema no solamente está compuesto de éstos componentes sino también de la interacción entre los mismos componentes.

A continuación se presenta una lista de interacciones que son teóricamente posibles:

TABLA 2.11

Interacciones en el sistema " Material de Empaque-Contenido - Medio ambiente "

No.	Componente	de	a	Efecto sobre el contenido.
1.-	No volátil	Contenido	Plástico	Pérdida de Calidad.
2.-	No volátil	Contenido	Medio ambiente	Efecto insignificante.
3.-	Volátil	Contenido	Plástico	Pérdida de Calidad.
4.-	Volátil	Contenido	Medio ambiente	Pérdida de Calidad.

SISTEMA

" Material de Empaque- Contenido- Medio ambiente"

No.	Componente	de	a	Efecto sobre el contenido
5.-	Polímero	Plástico	Contenido	Riesgo Tóxico.
6.-	Polímero	Plástico	Medio ambiente	Ningún efecto
7.-	Volátil	Plástico	Contenido	Riesgo tóxico, Pérdida de Calidad.
8.-	Volátil	Plástico	Medio ambiente	Ningún efecto
9.-	Agente	Plástico	Contenido	Riesgo tóxico
10.-	Agente	Plástico	Medio ambiente	Ningún efecto directo.
11.-	Residuos de reacción	Plástico	Contenido	Riesgo tóxico.
12.-	Residuos de reacción	Plástico	Medio ambiente	Ningún efecto.
13.-	Vapores-gases.	Medio ambiente	Plástico	Ningún efecto directo.
14.-	Vapores,gases.	Medio ambiente	Contenido	Pérdida de Calidad.
15.-	Odorizantes	Medio ambiente	Plástico	Transferencia indirecta de olor.
16.-	Odorizantes	Medio ambiente	Contenido	Pérdida de calidad.
17.-	Microorganismos	Medio ambiente	Plástico	Ningún efecto directo.
18.-	Microorganismos	Medio ambiente	Contenido	Descomposición
19.-	Macroorganismos	Medio ambiente	Plástico	Ningún efecto directo.
20.-	Macroorganismos	Medio ambiente	Contenido	Descomposición Riesgo tóxico

SISTEMA

" Material de Empaque- Contenido- Medio ambiente "

No.	Componente	de	a	Efecto sobre el contenido
21.-	Radiación	Medio ambiente	Plástico	Ningún efecto directo.
22.-	Radiación	Medio ambiente	Contenido	Pérdida de Calidad, Riesgo tóxico.

La contaminación química es el resultado de las interacciones 5,7,9 y 11.

En lo que a esto se refiere se debe mencionar que las interacciones 14 y 16 se consideran como problema de permeabilidad, mientras que la interacción No. 18 es un problema sanitario.

De aquí en adelante solamente se discutirá la contaminación química o transporte de masa del material de empaque al contenido.

Para comenzar debe puntualizarse que la migración no es una propiedad del componente migratorio. Puesto que un componente migra o no, dependiendo del sistema entero, Contenido- Plástico- Medio ambiente.

Las propiedades más importantes del medio ambiente son temperatura y movimiento tales como agitación.

Los sistemas de migración se clasifican en tres clases:

1.- Sistemas no migratorios.

2.- Componentes independientes de la migración; en donde la migración tiene lugar sin considerar si hay o no solvente.

No existen límites bien definidos entre éstas clases ya que si por ejemplo la teoría de la difusión es aplicable; conociendo que de acuerdo con la primera ley de Fick, la masa fluye por unidad de superficie y por unidad de tiempo ( J ) es proporcional al gradiente de concentración.

$$J = - D \frac{C}{X}$$

J es la relación masa/superficie por tiempo ( g/cm<sup>2</sup> seg )

C es la concentración ( g/cm<sup>3</sup> )

X es la distancia ( cm )

D es el factor de proporcionalidad llamado coeficiente de difusión ( cm<sup>2</sup>/seg ).

Los sistemas con coeficientes de difusión más bajos que 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup> seg<sup>-1</sup> quedan dentro de la clase 1.

Los sistemas con coeficientes de difusión más altos que 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> seg<sup>-1</sup> quedan dentro de la clase 2.

Los sistemas, que en ausencia de solventes tienen coeficientes de difusión más bajos que 10<sup>-12</sup> y en presencia de solventes, más altos que 10<sup>-9</sup> son colocados en la tercera categoría.

Cuando un sistema tiene coeficientes entre 10<sup>-9</sup> y 10<sup>-12</sup> se clasifican en parte por los límites de detección práctica y en parte por las propiedades tóxicas de los componentes.

Los parámetros fisicoquímicos que se consideran en la clasificación del sistema son los siguientes;

- 1.- Solubilidad del componente en el plástico.
- 2.- Migración independiente, por ejemplo si el componente en estudio puede migrar a la superficie del plástico en ausencia de solventes.
- 3.- Si no, el componente puede migrar en presencia de un solvente apropiado.
- 4.- La movilidad del componente en el contenido. Es obvio que si el componente no tiene movilidad en el contenido, éste no alcanzará más allá que la superficie del plástico o la fase de vapor en el empaque.

Hay que hacer notar que no todos los componentes en el material de empaque se transfieren al contenido. Algunos componentes migran en mayor cantidad a alimentos grasos que alimentos acuosos, o viceversa. Tampoco debe asumirse que la sustancia que migra al alimento es idéntica al componente incorporado dentro del plástico; ya que mientras esto es verdadero para muchos monómeros y aditivos esto no es tanto para todos los agentes químicos usados para formular plásticos.

Considerando la seguridad de los materiales de envase, la toxicidad de las sustancias que migran deben ser sometidas a asesoría mientras éste constituya un riesgo al consumidor del alimento.

De igual manera se debe determinar la identidad del agente o agentes químicos que migran al alimento, así como las cantidades promedio dentro de la dieta diaria y el

espectro total de la actividad toxicológica de cada agente químico. Sin embargo dado que las cantidades de migrantes en la dieta diaria no puede ser determinada a partir de análisis de alimentos éstos se estiman incluyendo:

- a) Que la cantidad de migrante químico dentro del alimento bajo condiciones normales de contacto, es la misma dentro de solventes bajo las condiciones de prueba impuestas.
- b) Que el componente es incorporado dentro de los plásticos a la máxima concentración.
- c) Que los alimentos son siempre envasados en el mismo tipo de material de empaque.

#### 2.4 ESTUDIOS TOXICOLOGICOS BASICOS

El Consejo Europeo , establecido el 5 de mayo de 1949, integrado actualmente por 20 naciones ( Austria, Belgica, Chipre, España, Dinamarca, Francia, Grecia Islandia, Irlanda, Italia, Luxemburgo, Los países bajos, Malta, Norway, Portugal, Suecia, Suiza, Turquía, Inglaterra, Irlanda del Norte, El Reino Unido.) propone necesario para el estudio toxicológico de un agente químico cumplir con las siguientes pruebas;

##### 1.- Identificación de materiales de Prueba.

Es necesario especificar el material utilizado en pruebas toxicológicas; para indicar sus propiedades de composición, grado de pureza, método de manufactura y establecer de ésta manera la identidad y cantidades de las principales impurezas y / o productos secundarios.

## 2.- Toxicidad Aguda

Debe establecerse la dosis toxicológica con un valor aproximado  $LD_{50}$  para al menos dos especies comunes de animales de laboratorio tales como ratas y ratones. Estos datos necesitan ser suplementados para pruebas en otras especies indicando el curso del tiempo y las características de envenenamiento, así como cambios en el comportamiento y cambios patológicos a post-mortis.

Los estudios deben dar a conocer el modo de acción aparente; tales como irritaciones gastrointestinales, estimulantes metabólicos o agentes dañinos al riñón.

También es de valor hacer comparaciones con agentes químicos bien conocidos y agentes químicos nuevos que caen dentro de la misma categoría general.

## 3.- Efectos acumulativos sobre un periodo corto.

Es necesario realizar la investigación del efecto de dosis repetidas por fracciones dadas de  $LD_{50}$  diariamente por administración oral a animales, sobre un periodo de 2 a 4 semanas, para evaluar las actividades biológicas de las cuales el compuesto es capaz.

También es de valor la determinación de efectos biológicos causados por cantidades de componentes que se suministran a animales en estudio durante largos periodos.

## 4.- Toxicidad a Término Corto.

Este estudio se realiza administrando a los animales, diversos niveles de dosis de compuestos por administración oral, por cerca de  $1/10$  de su vida.

Estos estudios deben incluir pruebas sobre la posible

acumulación del compuesto y / o sus metabolitos en tejidos; anotando los cambios patológicos y de envenenamiento producidos por los componentes.

El objeto de éstos experimentos es encontrar el máximo nivel de dosis que no cause efecto toxicológico en las especies examinadas.

5.- Reversibilidad de lesiones producidas por agentes químicos.

Estos estudios se realizan para determinar la proporción y extensión a la cual las lesiones producidas son reversibles.

6.- Toxicidad a largo término y Carcinogenicidad.

Esto se requiere cuando datos previos sobre la estructura química del componente dan alguna sospecha de que éste sea carcinogénico o tenga otros efectos que pueden aparecer solamente después de su administración.

También debe determinarse la naturaleza de los efectos dañinos producidos, así como el máximo nivel de dosis al cual las anomalías no se presentan extensamente, es decir que los efectos dañinos sean mínimos, pero definidos en animales.

7.- Estudios referentes a la reproducción.

El campo de la investigación toxicológica requiere estudios para probar que la reproducción puede ser afectada; Estos estudios se continúan por tres generaciones.

8.- Teratogenicidad.

Es necesario incluir pruebas para actividad teratogénica; las cuales deben ser discutidas con las autoridades res



ponsables.

Aún no es posible predecir para una estructura química si es que el desarrollo fetal es factible de ser afectado; pero sí hay razón para sospechar ésto, a partir de resultados de estudios previos; para ésto se requiere de un experimento específicamente diseñado.

Los efectos teratogénicos son evaluados en dos especies (rata ó ratón y conejo ).

Se debe tener cuidado para distinguir entre efectos directos del compuesto sobre el feto y los que son efectos tóxicos no específicos secundarios sobre la madre.

9.- Mutagenicidad.

10.- Metabolismo, Adaptación, Distribución, Almacenamiento y Excreción.

Los resultados de estudios sobre la adaptación de agentes químicos en el cuerpo, intervalos de excreción, así como los efectos de sus metabolitos, son de valor para la interpretación de efectos toxicológicos en animales en términos similares a daños a la salud pública.

En algunos casos éstos agentes se pueden juzgar a partir de su estructura, pero cuando ésto no es posible, se debe consultar con la autoridad responsable para advertir sobre la necesidad de nuevos estudios.

11.- Acción irritante sobre piel y membranas mucosas

Este punto se refiere al efecto irritante del componente en un intervalo de concentraciones, sobre membranas mucosas y piel.

12.- Sensitización Alérgica.

Esta posibilidad requiere de investigación cuando se tienen encuentros experimentales previos, una vez que se está en contacto con agentes químicos.

## 2.5 FOOD AND DRUG ADMINISTRATION

( FDA )

La Food & Drug Administration representa en los Estados-  
Unidos de Norte America la autoridad reguladora encarga-  
da de controlar los aspectos sanitarios referentes a - -  
alimentos con el objeto de preservar la salud pública.

Con respecto al intento de uso de cualquier tipo de mate-  
rial y/o sustancias que se encuentren en contacto direc-  
to o indirecto con los alimentos empacados, cualquier --  
persona puede enviar un memorandum con el Secretario-  
del Departamento de Salud Bienestar y Educación.

En dicho memorandum debe proponerse la impresión de una -  
regulación describiendo las condiciones bajo las cuales -  
un material o sustancia puede ser usado con seguridad.

El memorandum debe contener varios datos relacionados con:

- La identidad química.
- Condiciones de uso propuestos
- Datos relacionados con efecto físicos y técnicos pa-  
ra producir el material y/o sustancia y metodos pa-  
ra determinar la cantidad en alimentos.

Así como reportes completos de investigaciones hechas con respecto a la seguridad de uso incluyendo información completa sobre los métodos y controles usados en la elaboración de tales investigaciones.

También la FDA requiere adicionalmente descripción completa de métodos y controles usados para la producción del material así como la determinación de sustancias y niveles de todos los componentes que migran al alimento, tanto en altas como en bajas concentraciones y métodos de extracción en que se basan.

Esta referencia está establecida claramente en la guía 1966 que solicita datos tanto en materia prima como en reacción por productos.

La FDA hace notar que hay esencialmente dos áreas problema en lo que se refiere a materiales de envases flexibles esterilizables.

1. Adhesivos y primers usados en la laminación de poliolefinas para foils y otras películas elásticas.
2. Películas utilizadas en contacto directo con alimentos.

En lo que se refiere al primer punto. La FDA ha sido informada por la industria del gobierno que hay un problema de migración de adhesivos al alimentos en los envases flexibles durante el proceso de esterilización, pero no se han detallado datos analíticos, tales como la identi-dad y niveles de estos migrantes de adhesivos.

Existen reportes donde aparacen datos referentes a nivel de migración de 6 a 10 ppm de adhesivos.

Estos adhesivos han sido principalmente caracterizados; - como tipos de poliuretanos los cuales se sabe son carcinogénicos.

En base a ésta información la FDA solamente aprueba el uso de un laminado para uso comercial después de una serie de evaluaciones por el departamento químico y toxicológico - dentro de las cuales se requiere se cumpla con lo siguiente.

En lo que se refiere al aspecto toxicológico.

Los componentes de la laminación no deben tocar el alimen-to; pero de no ser así sólo se permite un mínimo de migra-

ción de componentes del adhesivo, lejos de los niveles de toxicidad.

En lo que se refiere a la integridad del envase, el envase final debe resistir tanto el calor del proceso como -- la subsecuente manipulación durante el almacenamiento y - distribución.

- Sus cualidades técnicas de sellado por calor deben ser tales que permitan una fuerza de tensión hasta de 7 lb. y debe resistir como mínimo  $351.5 \text{ g/cm}^2$  durante 30 seg.
- La fuerza de unión de materiales laminados deben resistir el proceso térmico sin delaminación ( 121 °C por 30 min.)
- Deben resistir una presión interna de 15 psi. por -- 30 seg. (prueba de explosión).
- Debe proteger al producto contra el medio ambiente.
- No debe impartir ni olor ni sabor al producto.

- El envase debe contener 15 oz. como máximo y se recomiendan cubiertas de cartón como protección durante la distribución.

La FDA sin embargo, reconoció que es imposible utilizar alimentos para determinar la migración de los componentes del envase porque la naturaleza compleja de los alimentos interfiere con la determinación de cantidades traza que hay dentro. Para solucionar este problema una serie de solventes que simulan alimentos se idearon con la esperanza de cubrir una amplia gama de alimentos envasados, facilitando de ésta manera las pruebas de migración a alimentos de trazas.

Con respecto a las películas utilizadas en contacto directo con alimentos. En 1951 y 1956 la FDA escribe artículos referentes a empaques alimenticios en donde se enlistan varias resinas que se consideran aceptables como superficies en contacto directo con alimentos. Estas aprobaciones se basaron en que las resinas eran insolubles en alimentos simulados por solventes.

El PVC se incluyó en esta lista, basandose en datos analíticos adecuados que no indicaron migración de la resina al alimentos bajo condiciones de uso, ya que la presencia de

monómero de cloruro de vinilo en alimentos se pensó poco probable por ser éste un gas.

La aprobación de la FDA para el uso de PVC forma la base para una sanción posterior a ésta resina.

En 1968 El Bureau de Alcohol, Tabaco y Armas de fuego autoriza un experimento de alcohol en botellas de PVC.

En 1973 se notan diferencias organolépticas significativas entre varias bebidas alcoholicas envasadas en PVC y vidrio.

La causa de éstas diferencias se investigaron encontrando se como agente causante al monómero de cloruro de vinilo.

Más tarde la FDA confirma la presencia de éste monómero - en concentraciones de 10 a 20 ppm. en licores.

En mayo de 1973 la FDA expide la sanción para el uso de la resina de PVC; en donde se define la identidad de éste plástico y se excluye su uso en contacto con alimentos alcoholicos debido al conocimiento de la migración de cloruro de vinilo.



En diciembre de 1973, la FDA realiza análisis de varios alimentos y demuestra que el cloruro de vinilo también migra en alimentos no alcohólicos.

En enero de 1974 un trabajador de resinas de PVC notifica la muerte de tres trabajadores por angiosarcoma en el hígado, en una de sus plantas.

En febrero de 1974 el Dr. Maltoni de OSHA (Occupational-Safety and Health Administration), da a conocer los resultados de sus investigaciones sobre el cloruro de vinilo, mostrando la presencia de angiosarcoma del hígado y otros tipos de tumores en ratas a niveles tan bajos como 250ppm por inhalación.

Como respuesta a este problema la FDA coordina nuevas actividades y en abril de 1974, envía alrededor de 4400 cartas a fabricantes de medicamentos y productos aerosoles - anulando el uso de productos de cloruro de vinilo.

Sin embargo, la FDA no prohíbe el uso de PVC para la fabricación de envases para productos alimenticios sino que sólo suspende el uso provisional hasta nuevas pruebas.

En marzo de 1975 Maltoni da parte a los representantes de

la FDA de sus resultados provisionales relativos a la ingestión del monómero de cloruro de vinilo y muestra además la presencia de angiosarcoma en el hígado en ratones a - niveles de exposición por inhalación aún menores de 50ppm en adición a muchos otros tipos de tumores. La FDA decide pues esperar la culminación de los trabajos de Maltoni para emitir una reglamentación.

El primero de julio de 1975, la reglamentación no se ha - publicado y una asociación de consumidores "Health Research Group" dirige a la FDA una petición solicitando la prohibición pura y simple de PVC para el envasado de productos alimenticios.

El dos de julio de 1975, la FDA publica un comunicado, - asegurando a la opinión pública que la petición no tiene ningún fundamento y que está en estudio una reglamenta - ción.

El tres de septiembre de 1975, la FDA publica en el Diario Oficial Norteamericano sus proposiciones de reglamentación en tres puntos:

- La reglamentación actual será mantenida para algunos productos (Películas Plásticas).

- Una reglamentación provisional será aplicada a los tubos de PVC para la conducción de agua; el contenido de ésta reglamentación dependerá de los análisis efectuados.
  
- La autorización para comercializar las películas delgadas, semi-rígidas y de botellas, será suspendida y deberá ser solicitada una autorización especial para cualquier aplicación. El solicitante deberá - pues demostrar que no hay "ninguna previsión razonable" para que el monómero del cloruro de vinilo se convierta en uno de los componentes del producto alimenticio.

Es importante hacer notar que toda legislación norteamericana sobre los productos químicos alimenticios, está regida por la clausula denominada "Clausula Delaney" de la enmienda de 1958 al documento de base llamado "Food Drug and Cosmetic Act". Esta clausula estipula que "Ningún aditivo podrá ser considerado como seguro, si se ha demostrado que su ingestión puede causar el desarrollo de cáncer en el hombre o en el animal, o bién si se encuentra por medio de pruebas apropiadas para juzgar la inocuidad, que el aditivo es capaz de producir cáncer en el hombre o en el animal."

## 2.6 REGLAMENTACIONES DE LA SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA

( SSA )

En lo que se refiere a este punto, la Dirección de Alimentos Bebidas y Medicamentos, no abarca nada en lo que se refiere al control toxicológico de envases y materiales plásticos que se encuentran en contacto directo con los alimentos y es por esto que el Código Sanitario se encuentra deficiente en cuanto a la toxicología de dichos materiales. Sin embargo cuando se requiere de éste tipo de información ( la cual generalmente los industriales no solicitan), La Secretaría de Salubridad y Asistencia se basa en el CFR (Code of Federal Regulations) (Código Federal de Regulaciones) Capítulo 21 referente a Food and Drugs) (Alimentos y Drogas ), donde se encuentran las regulaciones referentes a algunos materiales plásticos, las cuales son expedidas por la FDA. Departamento de Salud, Educación y Bienestar.

NEOPLASIAS

Una neoplasia es una masa anormal de tejido cuyo crecimiento excede del de los tejidos normales y que no está coordinado con estos mismos y que persiste en la misma manera excesiva después de cesar el estímulo que desencadenó el cambio.

A esta definición pudieramos añadir que la masa anormal - carece de finalidad, hace presa del huésped y es prácticamente autónoma.

Hace presa del huésped en la medida en que el crecimiento del tejido neoplásico establece, competencia con las células y los tejidos, normales en cuanto a suministro de energía y sustratos nutritivos.

Considerando que estas masas pueden florecer en un paciente que está agotándose, en cierta medida son autónomas.

Más adelante se tornará evidente que ésta autonomía no es completa.

Todas las neoplasias dependen en ultima instancia del huésped en cuanto a la nutrición, la respiración, y en realidad el riego sanguineo, muchas formas de neoplasia necesitan incluso sostén endocrino.

Debe aclararse la palabra tumor y cáncer.

En realidad, tumor denota sencillamente la tumefacción que es de hecho, uno de los signos cardinales de la inflamación.

En sí no todos los tumores son neoplásicos y pueden ser producidos por hemorragia o edema .

Sin embargo la larga historia ha hecho sinónimos tumor y neoplásia.

Cáncer es el nombre común para todos los tumores malignos.

Los calificativos benigno y maligno, según se aplican a neoplásias, tienen deducciones clínicas.

La designación benigna significa que la lesión no amenaza la vida, es de crecimiento comparativamente lento no se diseminará por el cuerpo (no dará metástasis) y es susceptible

ble de extirpación, con cura del paciente.

En cambio casi todas las neoplásias malignas tienen las -  
potencialidades desagradables de crecimiento rápido, invau  
sión y destrucción de tejidos adyacentes y diseminación -  
en todo el cuerpo que origina la muerte.

#### Hemangioendoteliosarcoma

(Angiosarcoma)

Como su nombre lo indica, éste tumor es una neoplásia maligu  
na de origen vascular, caracterizada por masas de celulas  
endoteliales que presentan la atípia y la anaplásia celuu  
lares características de los tumores malignos. Ocurre en  
varones y mujeres de todas las edades, algo mas frecuente  
en jovenes. Puede presentarse en cualquier sitio del cueru  
po por lo regular en piel, hígado, bazo, pulmón, huesos y  
a veces tejido retroperitoneal, Macroscopicamente el tuu  
mor suele ser una masa carnosa, voluminosa, de tejido enu  
cefaloide, blando, de color gris blanquecino pálido, que a  
veces alcanza 15 a 20 cm de diámetro.

El contorno no es definido, a causa del caracter invasor -  
y se mezcla imperceptiblemente con los tejidos adyacentes.

Con frecuencia se observan áreas centrales de reblandecimiento, necrosis y hemorragia. En uno que otro caso se presentan lesiones menores (3a4 cm de diametro) que tienen aspecto benigno engañoso con contornos mas o menos precisos.

Microscopicamente, pueden observarse todos los grados de diferenciación de estos tumores, desde los cuales principalmente vascularizados con celulas endoteliales hinchadas anaplásticas, pero que pueden reconocer hasta neoplasias muy diferenciadas que no producen vasos sanguineos precisos y son muy atípicas.

En ésta variante mas maligna, es característico observar, pleomorfismo, celulas gigantes tumores y mitosis. En ocasiones es difícil precisar en estos sarcomas la célula o tejido que les dió origen, y se necesita estudio cuidadoso de las zonas mejor diferenciadas para identificar el origen endotelial y vascular. A menudo es útil la observación de celulas endoteliales algo atípicas que parecen revestir un conducto vascular, o que produzcan masas apiladas de celulas que invaden la luz de un vaso. Desde el punto de vista clínico el tumor suele tener la importancia corriente, de una neoplasia maligna, con invasión local y



metástasis, la deseminación característica, es por vía -  
sanguínea pero puede ocurrir por la linfática.

Algunos pacientes sobreviven solo semanas a meses y otros  
viven muchos años.

#### ACRO - OSTEOLISIS

Esta enfermedad es una pérdida de sustancia ósea, que apa-  
rece esencialmente en los extremos de las falanges de los  
dedos este puede o no acompañarse de desordenes circulatorio  
s o cutáneos de las extremidades.

El estudio de la carcinogénesis química ha contribuido -  
más a la comprensión del cancer que ningún otro en enfoque  
experimental por lo tanto puede ser útil considerar aquí  
los hechos biológicos más importantes que han aparecido -  
con el empleo experimental de carcinógenos.

Como se ha señalado recientemente, los puntos siguientes --  
son básicos para la biología de la carcinogénesis.

1. Los efectos de los carcinógenos dependen de la dosis  
y son aditivos e irreversibles.

2. La carcinogénesis no ocurre inmediatamente sino al cabo de un tiempo.
3. Sean cuales sean los cambios provocados en la carcinogénesis, se transmiten a células hijas.
4. La creación última de un cáncer puede estar influida por factores que en sí no son carcinógenos.
5. Los carcinógenos químicos requieren la proliferación celular.

## 2.8 ENFERMEDADES Y PADECIMIENTOS CAUSADOS POR CLORURO DE VINILO

En 1966 se diagnostica por primera vez una enfermedad conocida como acro-osteolisis, en trabajadores encargados de la polimerización de monómero de cloruro de vinilo; sin embargo ésta enfermedad no describe adecuadamente la forma en que puede afectar a los trabajadores el cloruro de vinilo.

El síndrome para el cual se sugiere el nombre de enfermedad de cloruro de vinilo, incluye cambios escleróticos en la piel, osteolisis, disturbios circulatorios, trombocitopenia, fibrosis portal y perjuicios en la función hepática y pulmonar.

No obstante del considerable esfuerzo en muchos países, poco se comprende acerca del origen y patogénesis de las enfermedades de cloruro de vinilo. Por eso mismo se hacen investigaciones en 58 trabajadores de una planta de polimerización.

Los pacientes se clasifican en cuatro grupos:

GRUPO I .- Este grupo consta de 9 pacientes, los cuales se presentan inválidos por dolor en miembros inferiores y superiores además de disnea.

Todos presentan el fenómeno sintomático de Raynaud's fenómeno que se demuestra clínicamente en 5 de éstos pacientes; los otros 4 presentan esclerodermia de cara y manos; además de deformaciones en los miembros. Dentro de éste grupo, se muestra la evidencia de acro-osteolisis.

GRUPO II .- Este grupo consta de 19 pacientes, los cuales presentan como padecimientos más comunes; exceso de fatiga, dolor en los miembros y parestesia. Aunque algunos pacientes presentan insensibilidad en manos y / o pies y esclerodermia de la cara, no se observan anomalías radiológicas.

GRUPO III.- En éste grupo se encuentran 25 pacientes con - síntomas no confirmados por anomalías visibles o signos - clínicos.

GRUPO IV.- Este grupo incluye 5 pacientes los cuales se - presentan asintomáticos.

El intervalo de edad de éste grupo de pacientes es de 23 a 59 años.

La duración de la exposición al cloruro de vinilo varía de 6 a 75 meses.

50 de los pacientes ( 86 % ) trabajan en el reactor, ó en la planta de secado; de éstos, 46 pacientes ( 79% ) admiten haber sufrido de narcosis por cloruro de vinilo; la cual tiende a decrecer con disminución severa de la enfermedad.

## 2.9 RIESGOS GENETICOS OCASIONADOS POR EL CLORURO DE VINILO

Un estudio de embarazos de esposas de trabajadores expuestos al monómero de cloruro de vinilo, indican que en comparación con controles hay una pérdida significativa de fetos en el grupo en que los maridos tienen una exposición previa al cloruro de vinilo mientras que no hay diferencias

entre los grupos de trabajadores antes de la exposición.

Muchos reportes indican que el monómero de cloruro de vinilo es mutagénico, en sistemas de pruebas microbianas, así mismo que sus metabolitos inducen mutaciones en células de mamíferos.

También se ha reportado un exceso de aberraciones cromosómicas en linfocitos de trabajadores expuestos al monómero de cloruro de vinilo. Sin embargo los efectos mutagénicos de monómero de cloruro de vinilo, expresados como aberraciones cromosómicas en linfocitos en humanos, no ocurren en células germinativas de ratones; lo que lleva a la conclusión de que el daño potencial de efectos mutagénicos sobre el esperma vía del feto parece existir de otro modo.

Para desarrollar éste estudio se tomó una población significativa de trabajadores de monómero para compararlos con el mismo número de trabajadores de goma y PVC seleccionando éstos dos últimos grupos de áreas de trabajo, libres de materiales tóxicos.

Los resultados del presente estudio, en conjunción con la previa demostración de una respuesta mutagénica ( sistema de pruebas microbianas ) y con las observaciones de un exceso significativo de aberraciones cromosómicas en trabajadores expuestos al monómero, conducen a la posibilidad de daño celular en las células germinativas del padre a través de dicha exposición.

Por otro lado se debe considerar la toxicidad fetal ó mutagenesis celular en la madre a través de la exposición -

indirecta al monómero de cloruro de vinilo causada por parte del padre.

El incremento de la mortalidad fetal en las esposas de los trabajadores sometidos a subsecuentes exposiciones al monómero ahora promueve serias referencias científicas y de salud pública, de los riesgos genéticos del cloruro de vinilo al hombre.

#### 2.10 PADECIMIENTOS Y ENFERMEDADES CAUSADAS POR EL MONOMERO DE ESTIRENO

Los resultados de análisis de muestras de sangre y orina en 491 trabajadores en una planta de polimerización de estireno en los Estados Unidos de Norteamérica, reportan - que aún a exposiciones menores a 10 ppm hay presencia de estireno y sus metabolitos en sangre y orina respectivamente de más del 50 % de los trabajadores cuando éstos se exponen por un periodo de 4 hs diarias.

Para determinar las cantidades y porcentajes de los metabolitos excretados en la orina, se expusieron 5 mujeres bajo condiciones controladas al estireno durante 8 horas, a una concentración de 206 y 103 ppm, demostrandose con esto que cerca del 92 % de estireno se metaboliza en el cuerpo y de ésta cantidad, el 54 % se elimina en la orina como ácido fenilglioxílico y el 37 % como ácido mandélico. El 8 % se acumula en el tejido adiposo y en las vías respiratorias.

También se han reportado 5 casos adicionales de muerte por leucemia y 4 por linfoma.\*

\* linfoma: se refiere a un grupo de trastornos neoplásicos, primariamente en el tejido linfoide, que provienen de diversos tipos celulares originados en el tejido linfoide, o sea linfocitos histiocitos y sus precursores comunes, las células madres reticulares.

#### 2.11 PADECIMIENTOS Y ENFERMEDADES CAUSADAS POR DIISOCIANATOS.

Los diisocianatos se usan extensivamente en varias industrias para la preparación de espuma de poliuretano.

Dos de los más importantes agentes comerciales son toluendiisocianato (TDI) y hexametilendiisocianato (HDI).

Estos compuestos son volátiles y contienen isocianatos reactivos que pueden ser tóxicos a las membranas mucosas especialmente a la conjuntiva y al tracto respiratorio; además producen reacciones tipo asma y neumonitis hipersensitiva que pueden ocurrir en trabajadores después de exposición a pequeñas cantidades de varios compuestos de isocianatos.

En 1973 el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional, reporta que cerca del 5 % de trabajadores expuestos a compuestos volátiles de isocianatos, desarrollan síntomas respiratorios agudos crónicos y cerca del 10 % de trabajadores afectados experimentan un síndrome asmático.

El período relativamente largo entre la exposición inicial y el desarrollo de signos y síntomas después de la exposición, a bajas concentraciones de isocianatos sugiere-

ren una respuesta inmune adaptable.

Si el concepto de hipersensitividad es correcto, se presume que los isocianatos se combinan covalentemente con el cuerpo de las proteínas al azar.

El valor límite del umbral para el TDI es 0.02 ppm, pero algunos individuos sensitivos responden a concentraciones tan bajas como 0.005 ppm.

Mientras numerosos investigadores estudian la toxicidad de isocianatos aromáticos, tales como TDI, pocos examinan los efectos de isocianatos alifáticos, como es el caso de HDI.

Se han demostrado que inhalaciones simples y repetidas de HDI en ratones, ratas y conejos, causan inflamación de conjuntiva y membranas de mucosas respiratorias.

En otros experimentos se observa eosinofilia, linfopenia y neutrofilia, en la sangre de animales sensitizados.

Aunque ambos TDI y HDI son alergénicos, cuando se aplican a la piel de animales de experimentación, el HDI ofrece un potencial de sensitización fuerte.

En éstos experimentos, la sensitización de la piel está también acompañada por un cambio en la cantidad de seroalbúmina.

Otro reporte hizo notar que la piel en contacto con HDI bajo condiciones industriales causan dermatitis de contacto alérgica en algunos trabajadores.

El grupo isocianato (NCO) de varias moléculas alifáticas y aromáticas es responsable de la unión covalente a proteínas las cuales pueden inducir entonces los efectos



biológicos citados arriba.

A condiciones fisiológicas los isocianatos reaccionan con aminas para formar ureas sustituidas o con alcohol para formar uretanos.

Aún después, de que la mitad de isocianatos está unido a la proteína, ellos pueden hidrolizarse para formar una amina y dióxido de carbono.

Sin embargo aún cuando la reacción inicial con grupos amino es mucho más rápida que con otros agentes químicos a pH alcalino, el CNO presume de ser el derivado más probable que produce efecto biológico.

Cabe hacer notar que el mecanismo de sensitización de isocianatos no es claro.

### 3.- CONDICIONES DE OPERACION

#### 3.1 CONDICIONES ASEPTICAS DEL ENVASADO.

En cuanto a éste punto se considera la posible toxicidad de alimentos por compuestos de bajo peso molecular en materiales de envases flexibles, ya que éstos compuestos pueden introducirse en el material de empaque después de la fabricación por algunos procesos intermedios, antes del llenado y sellado; por ejemplo, debido a que el envasador utiliza un proceso de llenado y sellado aséptico, el material de empaque se tiene que preesterilizar; y es en ésta operación donde se introducen compuestos que más adelante se absorben dentro del alimento.

Es bien conocido, que en el empaquete aséptico en latas vacías, las latas vacías son generalmente preesterilizadas en línea de vapor. En éste caso la cubierta interna de la lata no presenta ruptura térmica a lo largo, por efecto de la alta temperatura y presión de vapor y por tanto no hay posibilidad de introducción de sustancias tóxicas. Sin embargo, cuando los envases flexibles se llenan asepticamente, la preesterilización con vapor de las superficies que se encuentran en contacto con el alimento, no es frecuente, ya que se prefieren métodos de preesterilización química o por radiación, en los cuales sí existe la posibilidad de introducción de sustancias tóxicas.

Hay dos procedimientos completamente diferentes a seguir cuando se pretende llenar asépticamente los envases -

flexibles.

En uno primeramente se sella la bolsa completamente, luego se esteriliza y al final se llena en una terminal - con ambiente estéril por una aguja hipodérmica. El segundo sellado se hace, en el punto donde la aguja entra justo antes de que ésta se retire y finalmente el apéndice - extra se adorna.

Este sistema es verdaderamente aséptico, pero se puede usar únicamente para productos fluidos, ya sea líquidos ó polvos finos.

El segundo procedimiento aséptico que se usa en empaques flexibles, se conoce con el nombre de " Ultra Clean", mejor que aséptico, en donde la película y / o el laminado se esteriliza en línea; ésta se lleva a cabo en el equipo de llenado de rollo a través de un baño de esterilización ( generalmente una solución de peróxido). En éste caso la esterilización y secado se realizan en el sellador - junto con el equipo de formado, llenado y sellado. Sin embargo en éste proceso "Ultra Clean" aún cuando se logra la esterilidad; existe la posibilidad de un removimiento incompleto del medio de esterilización en el laminado antes de la formación y llenado del empaque, por lo cual, para seleccionar el medio de esterilización se requiere que éste no tenga efecto químico sobre la capa sellada y que además que la toxicidad del mismo sea muy baja.

Dependiendo de la composición del envase; éste se puede esterilizar térmicamente, utilizando óxido de etileno, ó preferentemente por irradiación.

Si la estructura del envase es físicamente capaz de soportar condiciones de esterilización, éste se puede esterilizar introduciendo una pequeña cantidad de humedad dentro del empaque justo antes del sellado; pero en ésta opción es importante asegurar que la extracción a través de la capa de sellado, de cualquier componente de bajo peso molecular de adhesivos, esté dentro de los límites de tolerancia; ( éste puede determinarse por análisis de una pequeña cantidad de extractante ).

La esterilización con óxido de etileno es posible para muchas estructuras de envases que no contienen foil. Sin embargo se debe establecer claramente si el óxido de etileno es removido o no de los interiores del envase, en el ciclo normal de esterilización, ya que de no ser así se deben mantener vacíos unas horas (para permitir la completa difusión del gas ) ya que el óxido de etileno residual se absorbe al interior del alimento y al final es hidrolizado a etilenglicol.

En muchos de los casos éste puede oxidarse a ácido oxálico.

Ninguno de éstos agentes químicos puede ser clasificado como altamente tóxico, pero ambos son indeseables aún en cantidades traza.

Se debe evitar la esterilización con óxido de etileno de envases flexibles con compuestos clorados tales como cloruro de polivinilo, ya que hay interacción entre el gas y la película produciéndose etilen clorhidrina la cual es definitivamente tóxica e indeseable en cualquier producto

alimenticio.

Todas las estructuras del envase flexible son susceptibles a la esterilización cuando se utilizan tanto rayos gama como emisión de electrones, pues la excesiva radiación gama puede causar ruptura de algunos polímeros generando componentes de bajo peso molecular que pueden ser extraídos al interior del alimento. Sin embargo, los envases flexibles prefabricados se pueden esterilizar rápida y económicamente por un AS de electrones\*, técnica que no produce ningún daño a la estructura y que no genera ninguna extracción de compuestos de bajo peso molecular.

La alternativa se basa además en la economía y en la seguridad operacional.

Posterior a ésta operación de preesterilización, como en las latas, el alimento se calienta para lograr una completa esterilización.

### 3.2 PROCESO DE ESTERILIZACION

En éste proceso el alimento se coloca dentro del envase flexible, éste se sella herméticamente y se calienta a temperatura de esterilización de 100 °C ó más.

En la actualidad los japoneses desarrollan materiales para envases, los cuales resisten temperaturas arriba de 135 °C y 150°C durante éste proceso.

Los envases llenos se colocan en charolas horizontales que son automáticamente colocadas en un sistema acarreador.

\* AS de electrones = paquete de electrones.

Este sistema asegura que cada envase reciba un calentamiento uniforme y que además permanezca en posición horizontal a través del ciclo del proceso.

Si el alimento se esteriliza a temperatura mayor de 100 °C se desarrolla una presión dentro del envase debido al aire residual en el sellado y expansión de su contenido dando lugar finalmente a la explosión del envase.

Para prevenir ésto, la esterilización y enfriamiento deben llevarse a cabo con presión de aire apropiada en todo el proceso.

La aplicación de la presión de aire debe comenzar cuando el interior del envase se calienta de 70 °C a 95°C. Si éste se calienta prematuramente; la introducción del medio de calentamiento antes de la descarga de aire del autoclave, da como resultado una mala distribución de temperatura y el envase puede estallar por retardo en la aplicación de la presión.

En la parte inicial del proceso de enfriamiento se aplica una excesiva presión en el agua de enfriamiento hasta que ésta se descarga completamente.

El proceso de esterilización y enfriamiento se muestran en la figura 3.1.

#### Medio de calentamiento.

En la producción de alimentos esterilizados, se utiliza como medio de calentamiento una mezcla de aire y vapor. Cuando éste medio se emplea se debe tener cuidado

**PRESION DE ESTERILIZACION-PRESION DE ENFRIAMIENTO  
( ESTERILIZACION A 120° C, 1.5 Kg/cm<sup>2</sup> )**

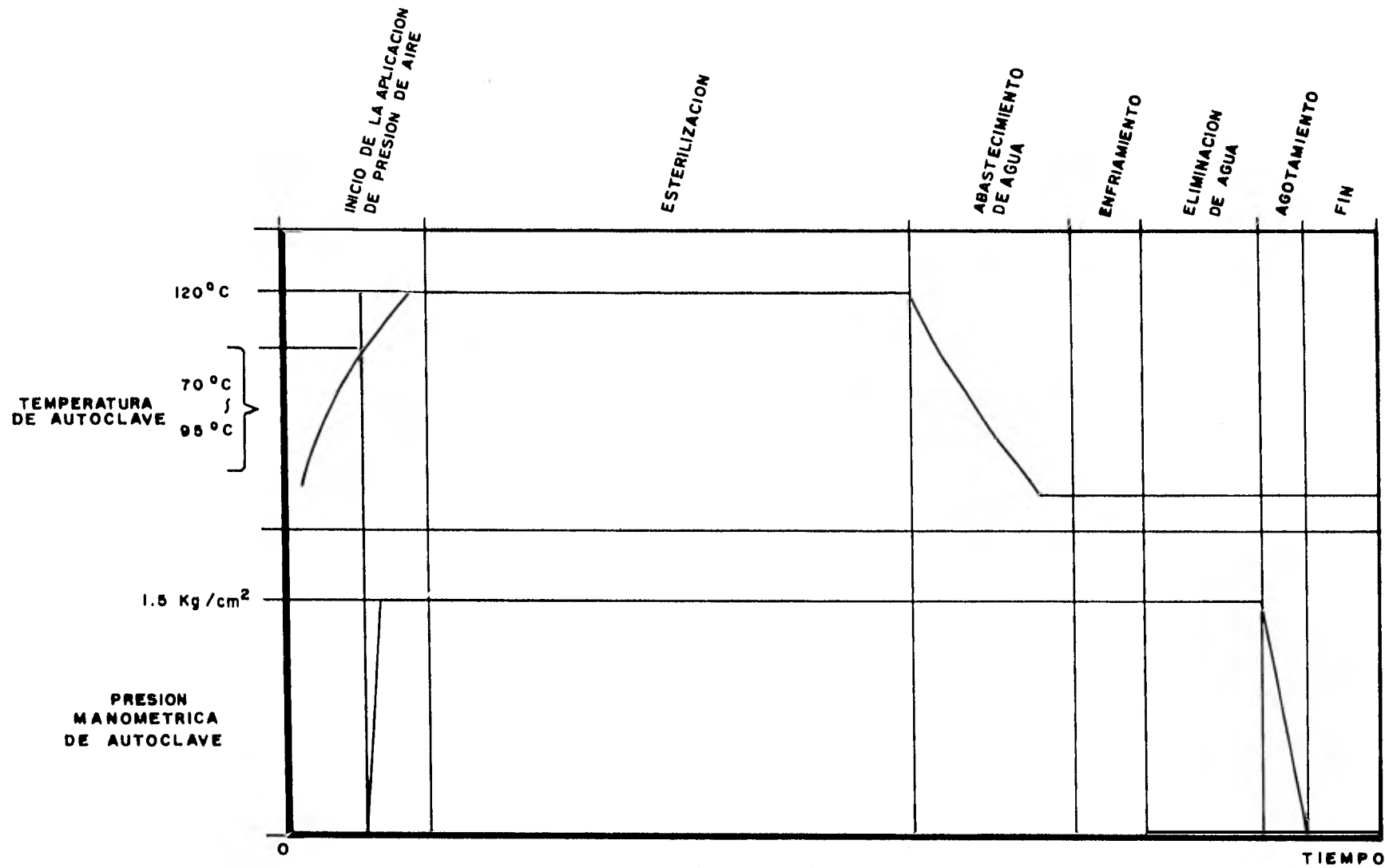


FIGURA 3.1

en lo que respecta a la relación vapor - aire, ya que un exceso de aire afectará la transmisión de calor al contenido del envase y una cantidad insuficiente de aire dará lugar a que el envase explote.

La figura 3.2 muestra la relación entre la proporción de vapor al volumen total en el autoclave y el valor representativo de la transmisión de calor al centro del envase. Como se puede ver de ésta gráfica, la velocidad con que la temperatura se eleva es marcadamente baja cuando la proporción de vapor al volumen total alcanza 60 % ó más.

La figura 3.3, muestra la relación entre la proporción de vapor al volumen total y explosión.

Esta relación varía con el tamaño del envase, la cantidad del contenido del envase, la cantidad de aire residual, la temperatura de esterilización y otros factores.

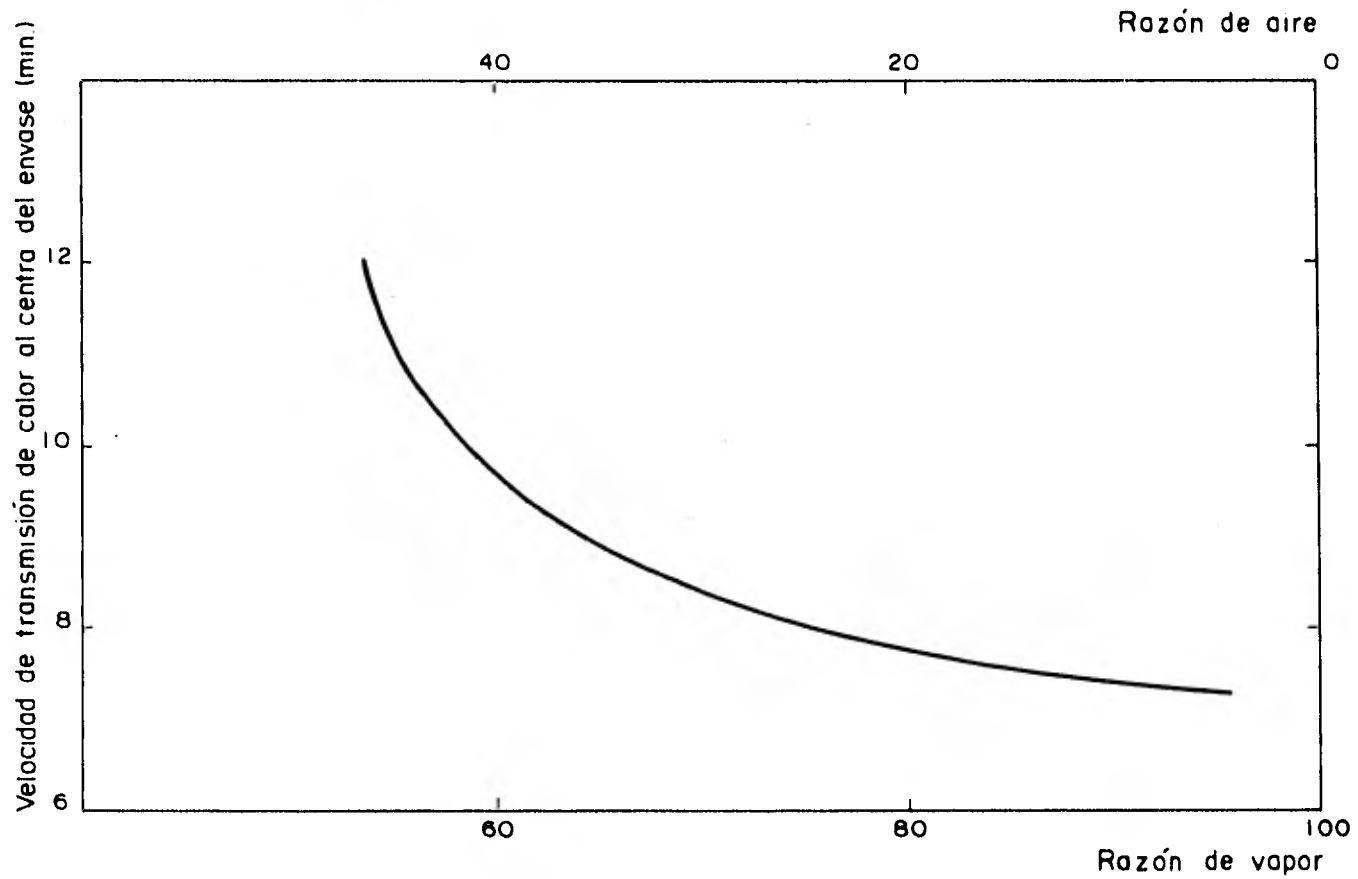
En ésta gráfica, el límite más bajo de la proporción de vapor para el volumen total es 85 % y el valor límite más bajo de la proporción de aire para el volumen total es 15 %.

#### Llenado y Sellado.

En el proceso de llenado hay dos puntos importantes a considerar.

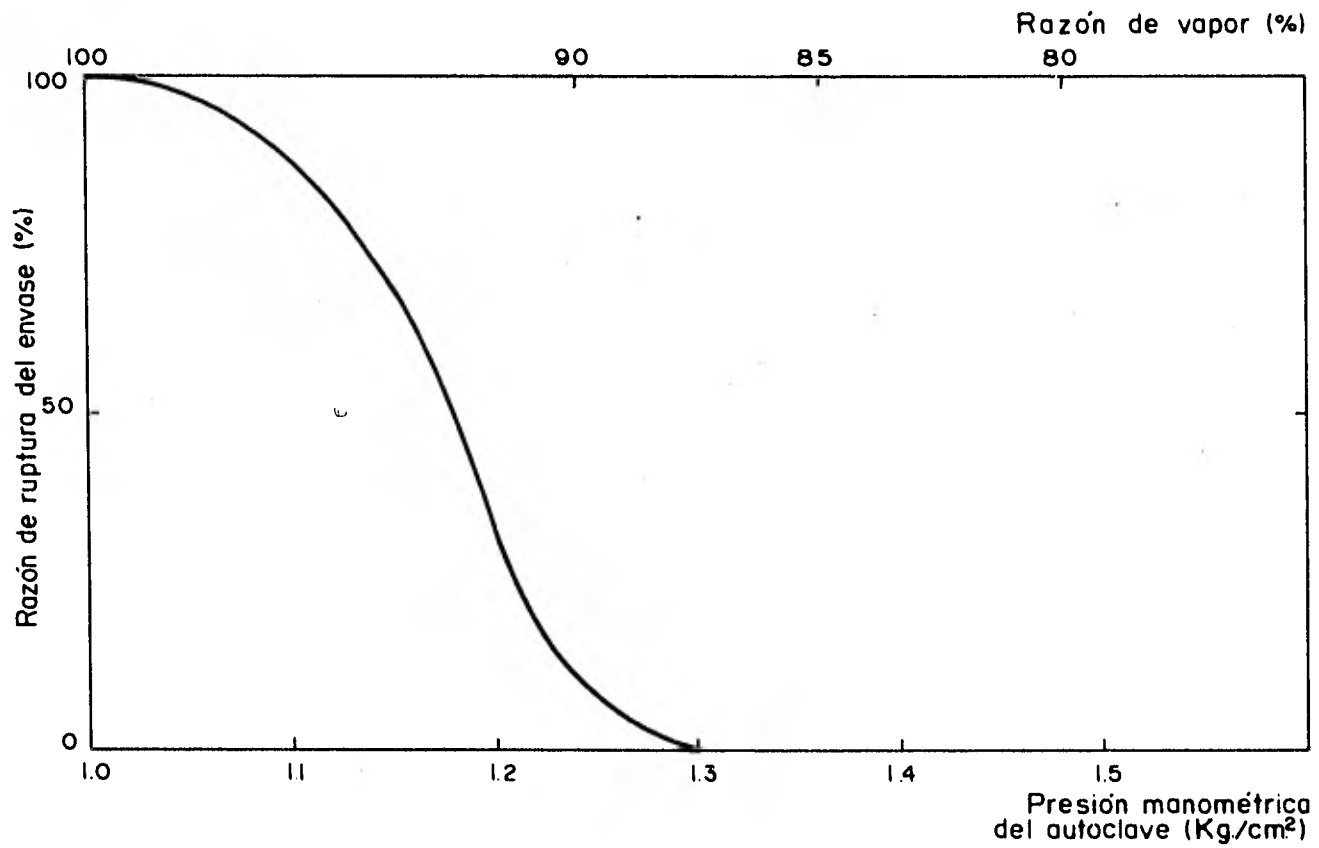
Primeramente, se debe prevenir el depósito de líquido o gotas de agua sobre la superficie de sellado.





**Relación entre la razón de vapor en el autoclave y la velocidad de transmisión de calor al centro del envase, en la esterilización con una mezcla vapor-aire.**

FIGURA 3.2



**Relación entre la razón de vapor y ruptura del envase**

FIGURA 3.3

En segundo lugar se debe minimizar el aire residual en el envase.

Estas consideraciones se hacen en virtud de los defectos que se producen por calentamiento de las gotitas de agua en la superficie de sellado, lo que conduce al desarrollo de una presión de vapor dentro de ésta área, de tal manera que al momento en que la presión de sellado se remueve, se forman burbujas, las cuales al expandirse dan lugar a un sellado incompleto en casos extremos.

Para solucionar éste problema, se ha desarrollado un nuevo método de sellado el cual comprende dos calentamientos y un proceso de enfriamiento.

Después del primer calentamiento, se forman grandes burbujas en la superficie del sellado. Estas burbujas se dispersan y reducen su tamaño por efecto del segundo calentamiento y son completamente eliminados por un proceso de enfriamiento, para asegurar un sellado completo.

En lo que se refiere al aire residual, un exceso de aire residual afecta la velocidad de penetración de calor deteriora la calidad del alimento después de la esterilización.

La tabla 3.4 muestra la relación entre la cantidad residual de vitamina C en un sistema de alimentos simulantes que contienen esa vitamina y el volumen de aire residual en los envases.

Como se puede ver en ésta tabla, entre mayor es el volumen de aire residual, menor es la cantidad de vitamina C que se retiene.

Se ha encontrado que no hay cambio considerable en lo que se refiere a la calidad del producto si el aire residual se limita a 10 cc, lo cual se logra estirando el envase.

TABLA 3.4

Efecto del contenido de aire en el espacio de cabeza sobre la reducción de vitamina " C " .

CONTENIDO DE AIRE ( cc )	VITAMINA " C " QUE PERMANECE ( % )
0	95.5
5	92.8
10	83.7
20	75.5

3.3 PROCESO DE ESTERILIZACION HTST  
( High Temperature - Short Time )  
( Alta Temperatura - Tiempo Corto )

El proceso de esterilización normal de alimentos en envases flexibles requiere sólo de la mitad ó la tercera parte del tiempo de esterilización que los alimentos enlatados, ya que mientras el alimento enlatado requiere de un tiempo de esterilización de 40 a 90 minutos a una temperatura de 100 a 120 °C, el alimento empacado en envases flexibles se procesa en un intervalo de tiempo de 20 a 30 minutos a una temperatura de 115 a 120 °C.

Sin embargo en el proceso de HTST el tiempo de esterilización se reduce aún más cuando el alimento se somete a un tratamiento térmico a temperaturas mayores a 120 °C, proporcionándole a éste último mejor calidad que cuando se trata térmicamente a temperaturas bajas por un periodo largo de tiempo.

Este método se aplicó inicialmente para alimentos fluidos y / o cuya fase es uniforme; además presenta grandes ventajas ya que el envase no se deforma por efecto de la presión externa.

Actualmente se está desarrollando un sistema de esterilización en un tiempo de 8 minutos a 135 °C conocido como " Hi-retort-system", el cual ofrece mayor calidad al alimento después del proceso.

La figura 3.5 muestra como el tiempo de esterilización se acorta marcadamente a 130 °C y temperaturas más elevadas.

## REDUCCION EN EL TIEMPO DE PROCESO POR EFECTO DE HTST

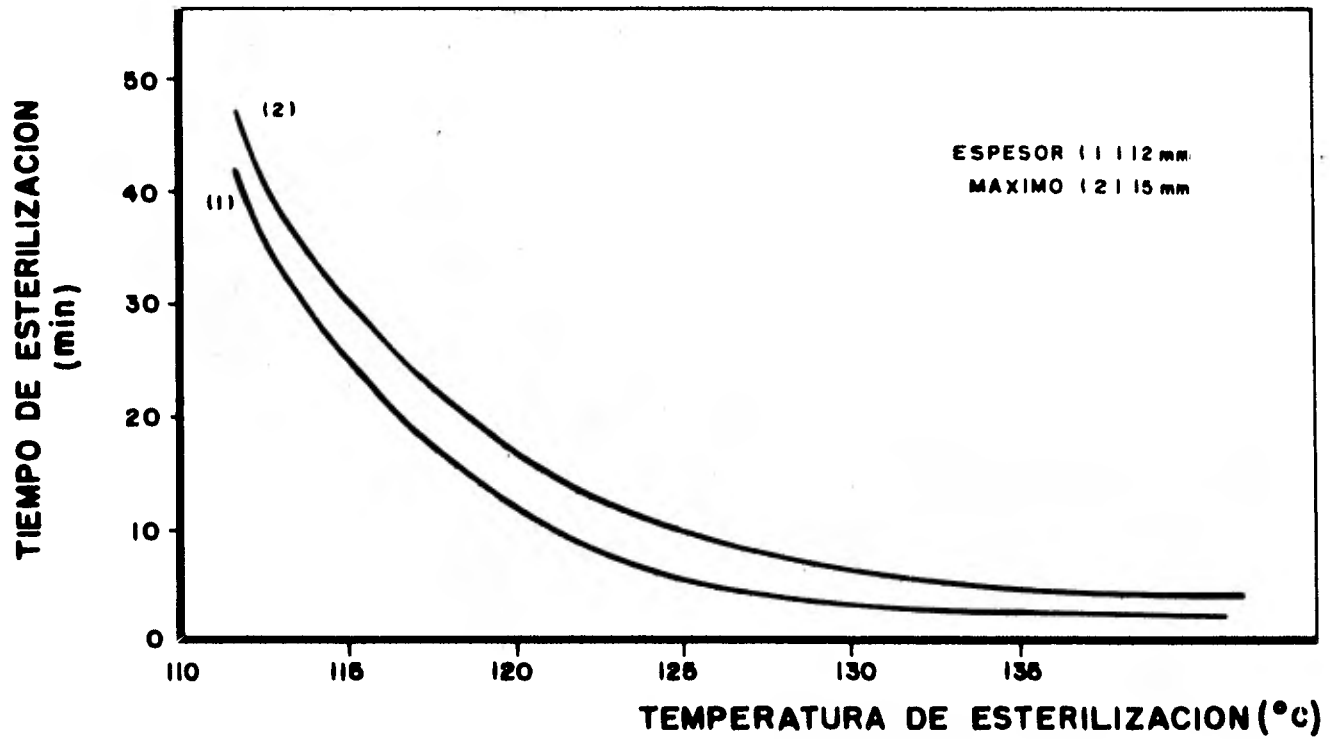


FIGURA 3.5

La figura 3.6, muestra las diferencias de calidad en lo que se refiere a cambios en la textura y de vitamina - B<sub>1</sub> en un alimento Japonés, procesado a diferentes temperaturas.

Este método puede incrementar marcadamente la velocidad de operación del equipo y produce eficiencia en la producción.

En la figura 3.7, se puede ver que el tiempo que tarda en efectuarse el proceso normal de esterilización a 120 °C es suficiente para realizar tres procesos "Hi-retort".

**DIFERENCIAS DE CALIDAD EN LO QUE SE REFIERE  
A CAMBIOS EN LA TEXTURA Y DE VITAMINA B<sub>1</sub> EN UN  
ALIMENTO JAPONES PROCESADO A DIFERENTES TEMPERATURAS**

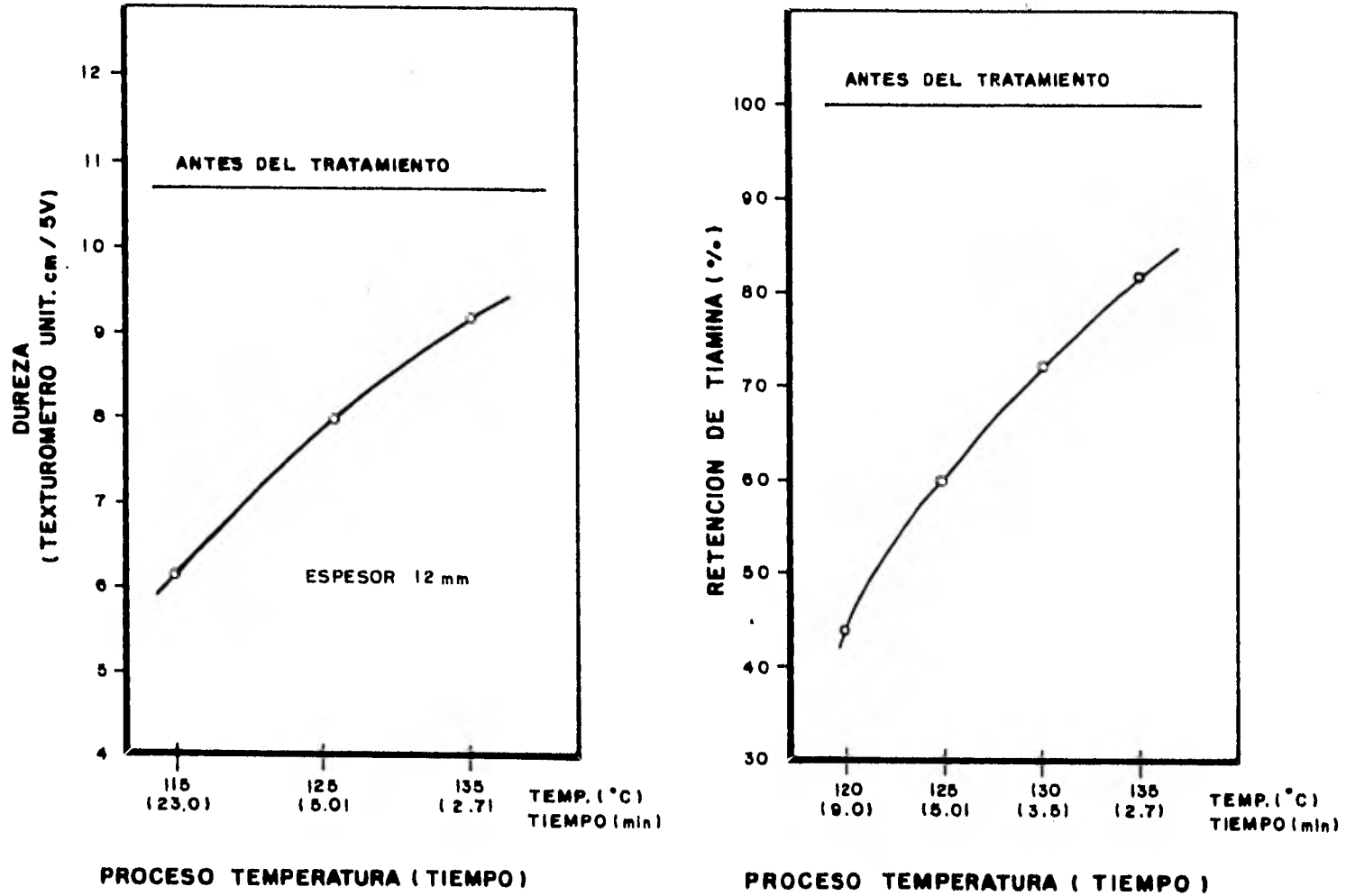
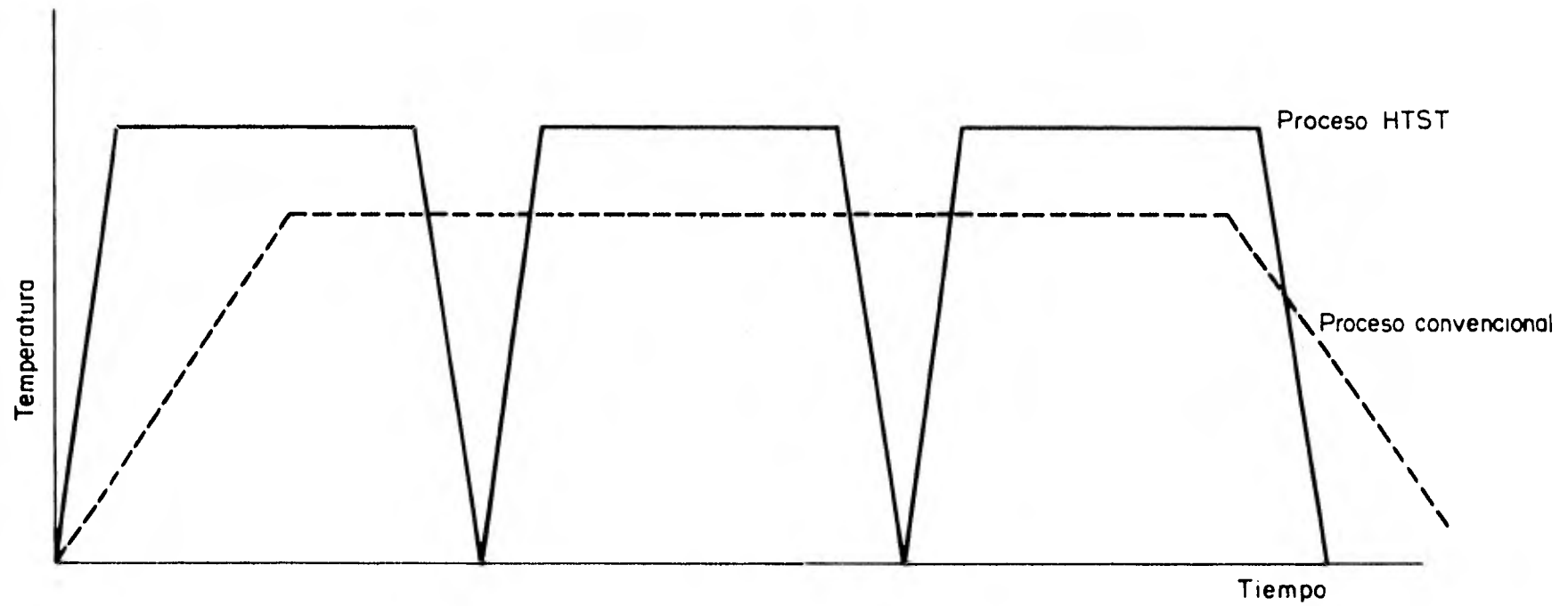


FIGURA 3.6





### Ciclo de procesos

FIGURA 3.7

### 3.4 VIDA DE ANAQUEL ESTIMADA DE LOS PRODUCTOS

La prosperidad en la preservación de alimentos depende de la inhibición de la actividad microbiana, de la activación enzimática, y de la selección adecuada de un empaque.

Los métodos de preservación se dividen en dos clases principales:

#### Clase I

Preservación a largo término, la cual comprende técnicas físicas tales como congelación, proceso térmico, deshidratación, irradiación ó combinación de éstas técnicas como: congelación desecado y técnicas químicas tales como encurtidos, salado etc.

#### Clase II

Preservación a término corto, la cual comprende almacenamiento a atmósfera controlada ó modificada, refrigeración y aditivos que son adicionados al alimento para incrementar la vida de anaquel del producto fresco.

En la actualidad existe la introducción de nuevos métodos de empaque así como nuevos procesos que desplazan a los métodos existentes de preservación; esto es ejemplificado por los cambios en los materiales de empaque que se utilizan en el proceso térmico de alimentos, tal es el ca

so del envase flexible esterilizabile en donde se utiliza el plástico laminado.;

Los envases flexibles se esterilizan en autoclave y se colocan en cajas de cartón, las cuales los protegen del abuso físico.

Para efectuar las pruebas de almacenamiento los envases flexibles experimentales se colocan a una temperatura de almacenamiento de 2, 22, y 35 °C durante 6, 12 y 25 semanas; se asegura la integridad del envase y después se efectúan las pruebas de aceptación con consumidores, comparando el producto con alimentos congelados comerciales, los cuales se almacenaron a - 15 °C y / o con alimentos enlatados.

Las pruebas sensoriales se efectúan con un grupo de panelistas experimentados que evalúan las características organolépticas del producto alimenticio, tales como color, uniformidad del color olor, sabor, textura y apariencia, utilizando una escala de cero a 100 en donde el cero clasifica el producto como de mala calidad y el 100 como de calidad excelente.

Los resultados finales de ésta prueba de aceptación se someten a un análisis de varianza.

Las evaluaciones de calidad de los productos empacados en envases flexibles han indicado que éstos son, en cuanto a calidad, comparables con alimentos congelados y mejores que los enlatados.

Se estima una vida de anaquel para los productos empacados en envases flexibles esterilizables de 2 años.

La tabla 3.8 muestra la comparación de diferentes productos empacados en envases flexibles y en envases de hoja lata.

TABLA 3.8

	ENVASES FLEXIBLES		HOJALATA	
	Frío	Caliente	Frío	Caliente
Entremeses de Carne	7.5	7.8	6.3	7.0
Frutas	7.3	----	7.8	----
Productos horneados	7.2	----	5.2	----

Cabe hacer notar que la comparación para productos horneados y frutas no es exacta porque los productos no fueron los mismos.

En ésta evaluación se utilizaron panelistas de 15 a 18 años de edad y se calificó con escala hedónica.

1 = Disgusta extremadamente.

9 = Gusta extremadamente.

#### 4.- CONCLUSIONES Y PROPUESTAS

A continuación se detallan los objetivos original - mente propuestos con sus correspondientes conclusiones.

1) Estudiar los materiales que constituyen los envases flexibles, así como las características de éste tipo de envase.

Se enlistaron una serie de materiales que constituyen los envases flexibles, así como las características de éstos. Dentro de los cuales se pueden mencionar: celofán, nylon, películas de nylon, poliéster, poliestireno, polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo.

2) Dar atención a las sustancias que se utilizan en materiales plásticos que se encuentran en contacto directo con el alimento.

Se dio especial atención a las sustancias que se utilizan en materiales plásticos que se encuentran en contacto directo con el alimento, y que presentan peligro para la salud pública desde el punto de vista toxicológico, entre las más importantes destacan.

- Aceites minerales y ceras enlistadas como aditivos, particularmente aquellos que contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos.

- Aminas aromáticas.

- Amidas y aminas secundarias y terciarias.

- Agentes alquilantes.

- Monómeros y sustancias iniciadoras particularmente monómero de cloruro de vinilo y monómero de estireno.

- Adhesivos del tipo de poliuretanos.

3) Estudiar brevemente, las conversiones metabólicas de las sustancias potencialmente tóxicas de materiales plásticos.

Se estudiaron en forma resumida, las conversiones metabólicas de las sustancias potencialmente tóxicas de materiales plásticos, las cuales sufren cierto tipo de activación a nivel local para transformarse en carcinógenos " próximos", es decir en productos que más tarde han de ejercer su influencia neoplásica.

4) Investigar algunas de las enfermedades y padecimientos causados por dichas sustancias.

También se investigaron algunas de las enfermedades y padecimientos causados por estas sustancias potencialmente tóxicas, tales como hemangioendoteliosarcoma, leucemia, acro-osteólisis, además de ciertos cambios genéticos en las células germinativas del hombre.

5) Analizar las regulaciones de la Food & Drug Administration y de la Secretaría de Salubridad y Asistencia.

Se analizaron las regulaciones de la FDA ( Food & Drug Administration ) y la SSA ( Secretaria de Salubridad y Asistencia ).

En lo que se refiere a las regulaciones de la FDA es importante hacer notar que toda la legislación norteamericana sobre productos químicos alimenticios está regida por la cláusula denominada " Cláusula Delaney" de la enmienda de 1958 al documento de base llamado " Food Drug and Cosmetic Act", donde se estipula que ningún aditivo podrá

ser considerado como seguro si se ha demostrado que su ingestión puede causar el desarrollo de cáncer en el hombre o en el animal.

En cuanto a las regulaciones de la SSA, la Dirección de Alimentos Bebidas y Medicamentos no tiene contemplado ningún párrafo en lo que se refiere al control toxicológico de envases y materiales plásticos que se encuentran en contacto directo con los alimentos y es por esto que el Código Sanitario, se encuentra deficiente en cuanto a éste punto. Sin embargo cuando se requiere de éste tipo de información ( la cual generalmente los industriales no solicitan), La Secretaría de Salubridad y Asistencia se basa en el CFR ( Code of Federal Regulations ), ( Código Federal de Regulaciones ) Capítulo 21 referente a Food and - Drugs ( Alimentos y Drogas ), donde se encuentran las regulaciones referentes a algunos materiales plásticos, las cuales son expedidas por la FDA, Departamento de Salud, Educación y Bienestar.

4.1

COMENTARIOS

- El aspecto de contaminación de alimentos por cloruro de vinilo y monómero de estireno es uno de los problemas más importantes en nuestro país, debido a la falta de información en lo que se refiere al control toxicológico de éstos materiales y por otra parte de carecer de equipor y técnicas de medición del nivel de concentración de éstas sustancias.

- En base a los resultados que se encuentren se verá la necesidad o no de investigar los métodos para reducir el cloruro de vinilo y monómero de estireno residual urgentemente.

Esto es de importancia particular en envases de bebidas y alimentos así como de envolturas donde se usa PVC.

- En lo que se refiere a la aplicación del envase flexible esterilizable en México éste tiene gran aplicación si se logran implementar controles estrictos desde el punto de vista toxicológico por parte de las autoridades sanitarias.

#### 4.2

#### PROYECCIONES A FUTURO

Es deseable que para tener un aspecto más amplio del tema se puedan desarrollar temas como:

- Estudios epidemiológicos en el hombre referentes al cloruro de vinilo y estireno.

- Niveles de exposición Industrial y ambiental.

- Efectos de dosis orales de cloruro de vinilo y estireno en animales.

- Investigaciones referentes a la inducción de tumores en hígado por cloruro de vinilo, precedidas de mal funcionamiento del hígado y cirrosis, o por el comportamiento con nitrosaminas.

- Estudios sobre los cambios metabólicos del cloruro de vinilo y estireno.

- Estudios sobre la migración percutánea del cloru-



ro de vinilo y monómero de estireno.

- Determinación de los niveles de cloruro de vinilo y monómero de estireno con componentes de alimentos y be bid as.

- Determinación de niveles de cloruro de vinilo y monómero de estireno en productos tales como placas, pelí cul as envases etc.

- Determinación de los niveles de cloruro de vinilo en agua potable y tubos de PVC.

Una vez balanceados prácticamente y en función de los resultados se pondrán primero, como una estrategia tentativa una serie de recomendaciones al industrial para que disminuya las cantidades que potencialmente puedan migrar hacia los alimentos y hacer de su conocimiento los riesgos potenciales de que son objeto, segundo, dar un enfoque de selección de materiales menos reactivos y tercero proveer laboratorios que puedan controlar las concentraciones sobre bases continuas para ayuda al industrial y protección al público consumidor.

Desde luego, la situación es compleja y requiere de un estudio cuidadoso de como enfocarlos, lo que sale del campo de estudio de éste trabajo, el cual únicamente tiene una mera misión informativa en el área de la toxicología de sustancias plásticas en contacto con productos ingeribles y el de generar inquietudes en éste aspecto.

BIBLIOGRAFIA

- Barnes A.W.: Vinyl chloride and the production of PVC.  
Proc. roy. Soc. Med. Vol 69 April 1976. pp.277-281.
- Caperds J.R., Humbert B., Droz P.O. : Styrene exposure II  
percentage studies of absorption, excretion, and  
metabolism by human subjects. Int. Arch. Occup.  
Environ. Health. V.42 No. 3-4., 1979. (Germany, West).
- Chivers C.P., Lawrence C., Et Al: Lung function in workers  
exposed to polyvinyl chloride dust. Brit. J. of  
Ind. Med. V.37 1980 pp. 147-151.
- Dalderup L.M., Freni S.C. Et. Al. : Angiosarcoma of the liver  
The Lancet. V.31 January 1976.
- Davis. R.B.: Regulatory aspects of migration of indirect  
additives to food. Food Techn., April 1979.
- Engstrom J. Bjurstrom R. Et. Al.: Uptake, distribution and  
elimination of styrene in man. Concentration in  
subcutaneous adipose tissue. Scand J. Work Envi-  
ron. Health. V.4., No.4., (Finland) 1978 (315-323).
- Fazio T.: FDA's view of extraction testing methods for  
evaluation of food packaging Materials., Food  
Techn., April 1979 pp 61-62.
- Fernandez J.G., Caperds J.R.: Styrene exposure and experimen-  
tal study of pulmonary absorption and excretion.  
Int. Arch. Occup. Env. Health., V. 40 No. 1  
(Germany, West) 1977 pp. 1-12.
- Gilbert. S.G. : Modeling the migration of indirect additives  
to food., Food Techn. April 1979 pp 63-65.
- Gilbert. S.G. : A scientific basis for regulation of indirect  
food additives from packaging materials., V.2  
No. 4, December 1979 pag 251-256.
- Guillemin M.P., Brauer J. Human exposure to styrene III  
elimination kinetics of urinary mandelic and  
phenylglyoxylic acids., Int. Arch. Occup. Environ.  
Health. V.44 No. 4 (Germany, West) 1979.
- Harries M.G., Burge S.P. Et. Al.: Isocyanate asthma: respi-  
ratory symptoms due to 1,5-Naphthylene diisocyanate.,  
Thorax V.34 1979 pp. 762-766.

- Infante P.F., Mc.Michael A.J. Et.Al.: Genetic risks of vinyl chloride. The Lancet V.3. April 1976.
- Lorimer W.V., Lilis R.: Health status of styrene-polystyrene polymerization workers., Scand. J. Work Environ. Health.V.4 No. 2 (Finland) 1978 suppl 220-226.
- Nicholson W.J., Selikoff I.J. Et.Al.: Mortality experience of styrene polystyrene polymerization workers., Scand J. Work Environ. Health., V.4 No. 2 (Finland) 1978 suppl 247-252.
- Purchase I.F.H., C.R.Richardson: Chromosomal and dominant lethal effects of vinyl chloride. The Lancet V.30 August 1975.
- Peters J.W./ Associate Editor.:Retail debut of retort-pouch earns consumer acceptance. Food Product Development. March 1975.
- Ramsey J.C., Gehring P.J.: Application of pharmacokinetic principles in practice., Fed.Proc. V.39 No.1 (USA) 1981 pp 60-65.
- Ramsey J.C., Karbowski P. J., Et.Al.: Pharmacokinetics of inhaled styrene in human volunteers., Toxicol.Appl pharmacol. V,53 No. 1980 (USA) pp 54-63.
- Robbins S.L.: Patologia estructural y funcional.,Ed Inter-americana S.A. de C.V. México 1975.
- Schaffner R.M., Lombardo P. The food and Drug Administration and the vinyl Chloride problem - an overview.,AOAC Journal V. 58 No. 6 November 1975.
- Schaw F.B.: Toxicological considerations in the selection of flexible packaging materials for foodstuffs., Journal of Food Protection. V. 40 No.1 January 1977 pp 65 - 68.
- Srebro Jakub and Dehigren Lena.: Migration of substances from packaging materials to foods.,Part I Method for styrene analysis., Swedish Packaging Research Institute. Publication No. 38 ID-No. 110902.
- Ted Tse C.S.,Pesce A.G.,: Chemical characterization of isocyanate protein conjugates., Toxicology and Applied Farmacology V.51 1979 pp 39-46.
- Tester D.A.: The extraction of vinyl chloride from PVC containers., J. Soc. Cosmet. Chem. V. 49 (Great Britain) 1976 pp 459-466.

- Thomas L.B., Popper H., Et.Al.: Vinyl-chloride-induced liver disease. The New England Journal of Med. V. 292 No. 1. January 2, 1975.
- Tossavainen A.: Styrene use and occupational exposure in the plastics industry., Scand. J. Work Environ. Health. V. 4 No. 2 (Finland) 1978 suppl 7-13.
- Tung. M.A., Garland M.R.Et.Al.: High quality heat processed vegetable products prepared in flexible pouches. Food Product Development, September 1977.
- Van Esch J.G., Van Logten M.J.:Vinyl chloride: a report of a european assessment. Toxicology V.4 1975 pp 1-4.
- Von Meysenbug C.M.,: Tecnología de Plásticos para Ingenieros. Manual del Ingeniero Técnico, Vol IV Ed. Urmo (España).
- Ward M.A., Udnoon S. Et.Al.: Immunological mechanisms in the pathogenesis of vinyl chloride disease., British Medical Journal V.1 April 1976. pp 936-938.
- Wolff M.S., Lorimer W.V. Et.Al. : Blood styrene and urine metabolites in styrene polymerisation.Br.J. Ind. Med (England) V.35 No.4 1978 pp 318-329.
- Yamaguchy K. : Technical aspects of retort-pouch production in Japan., Seminar on sterile flexible packaging 1979 (Brazil), Held April 23-25. pp 82-102.

- A hard look at retortable pouches.: Food production/ management,. June 1978. pp 8,9.
- Army set to buy retort, pouch for rations., Food and Drug packaging, February 8, 1979 pp 16.
- Army to can the can; Full- scale switch to retort pouches awaits only FDA OK., Food Engineering. February 1976 pp 6.
- ASTM forms adjunct to study retort pouch., Food and Drug packaging, V. 40 No. 2 January 25, 1979.
- Development in preservation., Food Manufacture, V. 59 No. 9 September 1979 pp 21-27.
- FDA, approves retortable pouches., Modern Packaging, June 1977 pp 22-23.
- FDA asks retort pouch manufacturers for more data on urethane adhesive., Food and Drug Packaging, V. 41 No. 6 September 20, 1979.
- FDA evaluating Morton Chemical adhesive: approval of retortable food pouch nears., Food Engineering, March 1976 pp 15.
- FDA gives the pouch a push pilot line facility starts up., Food Engineering November 1975 pp 23.
- FDA issues retort pouch regs., Food and Drug Packaging. V. 32 No. 4 February 21, 1980.
- FDA sets retort pouch test., Modern Packaging, V.48 No. 7 July 1975 USA pp 6.
- FDA studies retort pouch problems, Commercial use appears delayed. Food Engineering, June 1975 p 17.
- FDA, USDA clear retort pouches from continental group, Reynolds Metals., Food and Drug Packaging, June 9, 1977 p 131.
- FDA ruling on retort pouches, Packaging V. XLVII No. 557 August 1976.
- Flexible Packaging moves into new levels of performance., Package Engineering, January 1978. V. 23 No. 1 pp 39-42.

Getting into retort pouched foods?, Here's how to get federal approval., Food and Drug Packaging., May 4, 1978 pp 3, 51.

Getting ready for the pouch., Food Engineering, November 1975.

Instituto Argentino del Envase.:Materias primas en la Industria del Envase, Buenos Aires, Argentina, 1973.

Los Envases de PVC para productos alimenticios: Plasti-Noticias, Diciembre 1980 pp 10-16, 33-42.

Modern Packaging. Encyclopedia, V. 41, Julio 1968.

Modern Packaging Encyclopedia, USA 1973 - 1974.

Modern Plastics Encyclopedia. V. 57,1980 - 1981.

Retests retort pouch adhesive., Food and Drug Packaging, V. 41 No. 8 October 1979.

Set back for retortable pouch program., Packager Engineering August 1976 p 15.

75 Speakers look at vital industry issues., Food and Drug Packaging V. 41 number 6 September 20, 1979.

2 Suppliers in spotlight, others waiting in wings., Food and Drug Packaging., August 25, 1977 pp 10,12.

The council of Europe's: Substances used in plastics materials coming into contact with food, Strasbourg-August 1978.

The retort- sterilizable- flexible pouch, Now a Canadian commercial reality., Food in Canada., V. 35 part 2 pp 37-40 1975.

U.S.- suspends retort- pouch program pending new tests, News and interpretation Food Engineering May 1975 pag 5.