



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**“DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE AROMAS A TRAVÉS DE FILMS  
PLÁSTICOS UTILIZADOS PARA ENVASES DE ALIMENTOS”**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO EN ALIMENTOS**

**CECILIA ELIZABETH AGUILERA FLORES**

**PATROCINANTE**

Dr. Abel Guarda Moraga

*Departamento de Ciencia de los  
Alimentos y Tecnología Química*

**DIRECTORES**

Dr. Abel Guarda Moraga

*Departamento de Ciencia de los Alimentos y  
Tecnología Química*

Dra. María José Galotto López

*Departamento de Ciencia y Tecnología de los  
Alimentos, Universidad de Santiago de Chile.*

**Santiago- Chile  
Noviembre de 2007**

*“...Nadie sabe  
entregar en las manos lo que se lleva adentro,  
pero yo te doy mi alma, ánfora de mieles suaves,  
y todo te lo doy... Menos aquel recuerdo...”*

*Pablo Neruda*

## DEDICATORIA

*Dedicado a:  
La memoria de Leticia, a  
Vicente y Bastián por todo el tiempo  
que no estuve con ellos.*

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio de permeabilidad fue realizado en el Laboratorio de Envases (LABEN-CHILE) del Centro de Estudios de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CECTA) de la Universidad de Santiago de Chile (USACH), siendo financiado por este mismo.

Quiero agradecer en forma muy especial a mis directores de memoria, Dra. María José Galotto López y Dr. Abel Guarda Moraga por los conocimientos entregados, su constante dedicación, tiempo y disposición.

También quiero agradecer a quienes colaboraron con el desarrollo de esta memoria en la entrega de materiales plásticos a Cristian Ramírez, Ingeniero en Alimentos de plástico HyC SA y Bernardita Moyano, Ingeniero en Alimentos FULLPAK SA.

Finalmente quiero agradecer a quienes de una u otra forma colaboraron en la realización de mi carrera profesional:

- A Don Eduardo Castro por su paciencia y dedicación en formar a los futuros Ingenieros en Alimentos de la Universidad de Chile;
- A mis padres por formar a la persona que soy y por el infinito amor que me brindan;
- A Carolita, Vanesa, Constanza, Asbjörn por su incondicional apoyo y cariño;
- A Titi, Felipe y Priscila que hicieron de las eternas horas de estudio un momento agradable;
- A los cumpitas Sergio Anfossi (Don Pepe), Pablo Ulloa (el gringo Blopa) y Javiera Rubilar (La cosí) que me brindaron su amistad y cariño a pesar de ser su “competencia”.
- A Ximena Valenzuela, Cinthia Moreno y Fabiola Barahona por su amistad y apoyo durante mi estancia en el laboratorio de envases de la Universidad Santiago de Chile;
- A mis nenes Vicente y Bastián por toda la energía que me dan para seguir adelante con mis proyectos;

- A Bernardo por su apoyo incondicional, paciencia y el gran cariño que nos une.

A todos, y a tantos más, que de alguna u otra forma me entregaron su amistad y cariño, muchas gracias.

## INDICE GENERAL

<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>iv</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>x</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xi</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS PARA ENVASES DE ALIMENTOS</b> .....	<b>2</b>
I.1.1.    Poliiolefinas .....	2
I.1.2.    Copolimero Etileno vinil alcohol .....	3
I.1.3.    Poliamidas .....	4
<b>I.2. INTERACCIÓN ALIMENTO/ ENVASE</b> .....	<b>5</b>
I.2.1.    Mecanismos de permeabilidad .....	6
I.2.2.    Factores que influyen en la permeabilidad .....	11
<b>I.3 MEDIDA PARA LA DETERMINACIÓN DE PERMEABILIDAD DE FILMS PLÁSTICOS</b> .....	<b>13</b>
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
II.1.    GENERAL.....	16
II.2    ESPECÍFICOS.....	16
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>17</b>
<b>III.1. MATERIALES</b> .....	<b>17</b>
III.1.1.    Materiales poliméricos.....	17
III.1.2.    Reactivos químicos .....	17
III.1.3.    Insumos .....	17
<b>III.2. METODOS</b> .....	<b>18</b>
III.2.1.    Caracterización física de los materiales plásticos .....	18
III.2.2.    Preparación de la muestra .....	19
III.2.3    Determinación de la permeabilidad al naftaleno.....	20
III.2.4    Validación del método .....	21

III.2.5. Diseño experimental.....	22
III.2.6. Análisis estadístico.....	22
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>23</b>
IV.1. Caracterización física de los materiales plásticos. ....	23
IV.2. Validación del método.....	27
IV.3. Permeabilidad de los films en estudio .....	28
IV.4. Efecto de la temperatura en la permeabilidad de los films en estudio.....	39
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>VI. REFERENCIAS .....</b>	<b>43</b>
<b>VII. ANEXOS.....</b>	<b>47</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estructura molecular de etileno.....	<b>2</b>
<b>Figura 2.</b>	Estructura molecular de polipropileno.....	<b>3</b>
<b>Figura 3.</b>	Estructura molecular de tipos de nylon.....	<b>4</b>
<b>Figura 4.</b>	Transporte de moléculas a través de un film plástico.....	<b>6</b>
<b>Figura 5.</b>	Estructura molecular de polímeros.....	<b>11</b>
<b>Figura 6.</b>	Representación esquemática de una celda de permeabilidad utilizando flujo continuo, sistema isostático.....	<b>14</b>
<b>Figura 7.</b>	Curva obtenida en un experimento de permeación isostático.....	<b>14</b>
<b>Figura 8.</b>	Representación esquemática de una celda de permeabilidad utilizando flujo continuo, sistema cuasi-isostático.....	<b>15</b>
<b>Figura 9.</b>	Curva obtenida en un experimento de permeación cuasi-isostático.....	<b>15</b>
<b>Figura 10.</b>	Fotografía de la celda de permeabilidad utilizada en el análisis de permeabilidad a naftaleno.....	<b>19</b>
<b>Figura 11.</b>	Diagrama esquemático de la celda de permeabilidad usada en la evaluación de permeabilidad a naftaleno.....	<b>20</b>
<b>Figura 12.</b>	Micrografía de los film multicapa utilizados.....	<b>25</b>
<b>Figura 13.</b>	Micrografía del film PE/PA/EVOH/PA/PE, que evidencia la falta de homogeneidad en la estructura.....	<b>26</b>
<b>Figura 14.</b>	Curva de masa de naftaleno permeada a través de PE.....	<b>29</b>
<b>Figura 15.</b>	Curva de masa de naftaleno permeada a través de OPP a 40° C y 60° C.....	<b>29</b>
<b>Figura 16.</b>	Curva de masa de naftaleno permeada a través de OPP a 25° C.....	<b>29</b>
<b>Figura 17.</b>	Valores de coeficiente de permeabilidad para naftaleno a través de PE y OPP a distintas temperaturas.....	<b>30</b>
<b>Figura 18.</b>	Valores de coeficiente de difusión para naftaleno a través de PE y OPP a distintas temperaturas.....	<b>31</b>
<b>Figura 19.</b>	Valores de coeficiente de solubilidad para naftaleno a través de PE y OPP a distintas temperaturas.....	<b>29</b>
<b>Figura 20.</b>	Curva de masa permeada a través de Film 4(PE/PA/EVOH/PA/PE) a 40° C y 60° C.....	<b>33</b>
<b>Figura 21.</b>	Curva de masa permeada a través de Film 5 (PE/EVOH /PE) a 40° C y 60° C.....	<b>34</b>



<b>Figura 22.</b>	Curva de masa permeada a través de Film 3 (BOPA//PE) a 40° C y 60° C.....	<b>35</b>
<b>Figura 23.</b>	Valores de coeficiente de permeabilidad para naftaleno a través de BOPA//PE (Film3), PE/PA/EVOH/PA/PE (Film4) y PE/EVOH/PE (Film5).....	<b>36</b>
<b>Figura 24.</b>	Valores de coeficiente de difusión para naftaleno a través de Film 3 (BOPA//PE), Film 4 (PE/PA/EVOH/PA/PE) y Film 5 (PE/EVOH/PE).....	<b>37</b>
<b>Figura 25.</b>	Sorción de naftaleno a través de BOPA//PE.....	<b>38</b>
<b>Figura 26.</b>	Valores de coeficiente de solubilidad para naftaleno a través de Film 3 (BOPA//PE), Film 4 (PE/PA/EVOH/PA/PE) y Film 5 (PE/EVOH/PE).....	<b>38</b>

#### **INDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b>	Permeación al oxígeno de distintos film a distintas humedades.....	<b>5</b>
<b>Tabla 2.</b>	Características de los materiales poliméricos utilizados.....	<b>22</b>
<b>Tabla 3.</b>	Espesor por capa de los film multicapa.....	<b>24</b>
<b>Tabla 4.</b>	Evaluación Estadística de la linealidad de la curva de calibración.....	<b>27</b>
<b>Tabla 5.</b>	Determinación de la precisión del método de determinación de masa permeada en celda de permeabilidad.....	<b>28</b>
<b>Tabla 4.</b>	Valores de coeficiente de permeabilidad promedio a través de PE y OPP.....	<b>30</b>
<b>Tabla 5.</b>	Valores de coeficiente de permeabilidad promedio a través de Film 3 (BOPA//PE), Film 4 (PE/PA/EVOH/PA/PE) y Film 5 (PE/EVOH/PE).....	<b>36</b>

## RESUMEN

Uno de los importantes requisitos en la selección de un envase para alimentos, son las propiedades de barrera que presente, ya que estas determinan la calidad y vida útil del producto envasado. Si bien los aromas no contribuyen en las características nutricionales de un alimento, poseen un fuerte impacto en la calidad sensorial del mismo. Por lo general, la permeabilidad de compuestos desde el medio exterior al interior del envase, se basa en la determinación de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Sin embargo, es razonable pensar que otras moléculas, como el naftaleno, que forman parte de plaguicidas, insecticidas, pinturas, humos de combustión, entre otros, podrían permear a través de los films plásticos de uso generalizado en el envasado de alimentos. El objetivo de este estudio fue determinar la permeabilidad del contaminante ambiental naftaleno a temperaturas similares a las alcanzadas en un periodo de almacenamiento (25° C, 40° C y 60° C) a temperatura ambiente. La permeabilidad al naftaleno a través de matrices poliméricas utilizadas en contacto directo con alimentos, polietileno de baja densidad (LDPE), poliamida biorientada laminada con polietileno (PE/ BOPA6), polipropileno orientado (OPP) y film multicapa (PE/PA/EVOH/PA/PE), fue analizada a través del método de permeabilidad en celda cuasi-isostático acoplado a cromatografía de gases. Los resultados muestran que las poliolefinas (PE y OPP) presentan alta permeabilidad al naftaleno, alcanzado el estado de equilibrio con el medio saturado en al rededor de 2,5 h de exposición. Los otros films presentaron baja permeabilidad al naftaleno, atribuyéndose a la presencia de poliamida el efecto barrera, por ser considerada un polímero altamente selectivo. Finalmente, se comprobó que no existe una correlación entre los coeficientes de permeabilidad al oxígeno y al naftaleno.

## SUMMARY

Barrier properties of packaging materials are closely related to the shelf-life of food, therefore, they must be considered for food packaging design. Although aroma compounds do not contribute to nutritional facts of foodstuffs, they are highly involved in the food quality. In the most of cases O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and water vapor permeability in plastic structure has been studied and determined. Nevertheless, hazardous molecules as naphthalene, from insecticides, paints and/or smoke, could permeate through the packaging materials contaminating the food. The aim of the present study was to determine the naphthalene permeability of different plastic structure at different temperature (25, 40 and 60° C). The studied materials were: low-density polyethylene (LDPE), oriented polypropylene (OPP), bioriented polyamide laminated with polyethylene (BOPA//PE), EVOH co-extruded between polyethylene without adhesive (PE/EVOH/PE) and co-extruded multilayer film (PE/PA/EVOH/PA/PE). Naphthalene permeability determination was carried out with a quasi-isostatic cell coupled with a gas chromatograph.

Polyolefins (PE and OPP) shows high permeability values of naphthalene permeability, reaching the equilibrium with the saturated medium nearby to 2.5 h. The other plastic structures showed lower naphthalene permeability values, probably due to the well-known selectivity of this material.

Furthermore, a poor correlation was found between oxygen and naphthalene permeability coefficients. Therefore, oxygen permeability non-delivery information regarding the aroma permeability.

## ABREVIATURAS

<b>BOPA:</b>	Poliamida bi-orientada
<b>DSC:</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>EVA:</b>	Etileno vinil acetate
<b>EVOH:</b>	Etileno vinil alcohol. El número que lo acompaña es el % de etileno que posee en su estructura.
<b>OPP:</b>	Polipropileno mono-orientado.
<b>PA:</b>	Poliamida (Nylon)
<b>PE:</b>	Polietileno.
<b>PELD:</b>	Polietileno de baja densidad.
<b>PP:</b>	Polipropileno.
<b>Tg:</b>	Temperatura de transición vitrea.
<b>T<sub>m</sub>:</b>	Temperatura de fusión.
<b>ΔH<sub>f</sub>:</b>	Entalpía de fusión
<b>polimero/polimero</b>	Film coextruido.
<b>polimero//polimero</b>	Film laminado

## I. INTRODUCCIÓN

En Chile, gracias a los tratados internacionales, la exportación de productos industriales ha aumentado un 24,7% en el primer trimestre del año 2007 respecto al primer trimestre del año 2006 (Prochile, 2007), donde los alimentos ocupan el segundo lugar en volumen de exportación después de los productos de la minería. Con exportaciones de US \$ 9271 millones en el año 2006 (Chile Potencia Alimentaria, 2007), Chile se encamina a formar parte de los diez principales proveedores de alimentos a nivel mundial. Uno de los principales desafíos como país exportador es asegurar la calidad e inocuidad de los alimentos exportados.

La tecnología de film plásticos para el envasado de alimentos, evoluciona constantemente en busca de mejores materiales y combinaciones de estos, que permitan asegurar la calidad e inocuidad de los productos a envasar. Las matrices poliméricas presentan atractivas ventajas en sus propiedades químicas y físicas frente a otros materiales de envasado (vidrio y metal principalmente) como los son, su flexibilidad, versatilidad de forma que favorece el transporte y la percepción del consumidor por el producto (Hernández-Muñoz y Gavara, 1998).

La interacción dentro de un sistema alimento/envase se refiere al intercambio de masa y energía entre el alimento envasado, el envase y el medio ambiente. Esta interacción alimento/envase puede producir cambios en el alimento en el material de envase (Hotchkiss, 1997) principalmente asociados a su calidad, inocuidad y vida útil. En consecuencia, la principal función de un envase para alimento es protegerlo y preservar sus características físicas, químicas, nutricionales y funcionales hasta su consumo (Nielsen y Jägerstad, 1994). Un importante requisito en la selección del sistema de envasado para alimentos son las propiedades de barrera que presenta el material polimérico, ya que estas propiedades determinan la calidad y vida útil del producto envasado. Si bien los aromas no contribuyen en las características nutricionales de un alimento, poseen un fuerte impacto en la calidad sensorial del mismo. Varios estudios (Pretel y col., 1993; Hernández-Muñoz, 1998; Rubino y col., 2001) han determinado la permeabilidad de compuestos desde el medio exterior al interior del envase ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , tolueno, por ejemplo), sin embargo es razonable pensar que existen otras moléculas como el naftaleno, que forman parte de plaguicidas, insecticidas, pinturas, humos, entre otros (US Environmental Protection Agency, 2007), que forman parte del medio que

rodea a los productos envasados y que pueden permear a través del los films plástico, ocasionando deterioro en la inocuidad del producto terminado.

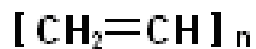
## **I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS PARA ENVASES DE ALIMENTOS**

### **I.1.1. Poliolefinas**

Los polímeros más usados en la aplicación de envases para alimentos son las poliolefinas. Estos materiales se usan en contacto directo con el alimento, ya que son químicamente inertes, termoestables y son excelentes barrera a la humedad. Estos polímeros, son usados ya sea como material único o bien formando parte de un sistema multilaminar (Hernández-Muñoz y col., 2001). Se denomina poliolefina a todo aquel polímero obtenido mediante la polimerización de olefinas o alquenos (nombrados según la nomenclatura "IUPAC").

#### **a) Polietileno**

Los polietilenos (PE) son polímeros termoplásticos, formados por la polimerización de etileno (Figura 1.). Son polímeros de estructura de cadena molecular regular y flexible.

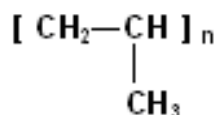


**Figura 1.** Estructura molecular de Etileno.

Se caracterizan por poseer una fase cristalina rígida y una fase amorfa elástica. Como la cristalinidad disminuye cuando se incrementa el grado de ramificación de la matriz polimérica y la densidad disminuye, el film comienza a ser más flexible y blando; la claridad y la dureza aumentan. Los PE generalmente se clasifican en base a la densidad del producto, por ejemplo; polietilenos de alta densidad (HDPE) con un porcentaje de cristalinidad entre 70-90% y densidades que van de 0,940-0,970 g/ml; polietilenos de baja cristalinidad y por consiguiente de baja densidad (LDPE) con un porcentaje de cristalinidad entre el 40-60% y densidades de 0,910 – 0,940 g/ml, entre otros.

## b) Polipropileno

El polipropileno (PP) es un termoplástico producido por la polimerización de propileno, su estructura química es muy similar al PE, sin embargo, posee un radical metilo en el segundo átomo de carbono (Figura 2). Este grupo metilo le confiere restricción a la rotación molecular y a la flexibilidad, resultando más rígido en comparación a los PE. Cuando todos los grupos metilo están del mismo lado de la cadena se habla de "polipropileno isotáctico"; cuando están alternados a uno u otro lado, de "polipropileno sindiotáctico"; cuando no tienen un orden aparente, de "polipropileno atáctico". Las propiedades del PP dependen enormemente de la tacticidad que presenten sus moléculas (Hernández y col, 2000).



**Figura 2.** Estructura molecular de Propileno.

Dentro de los tipos de PP se encuentran los homopolímeros producto de la polimerización de PP puro y el PP copolímero resultante de la polimerización con un 5-30% de etileno, dando lugar a un polímero resistente al impacto en comparación al homopolímero.

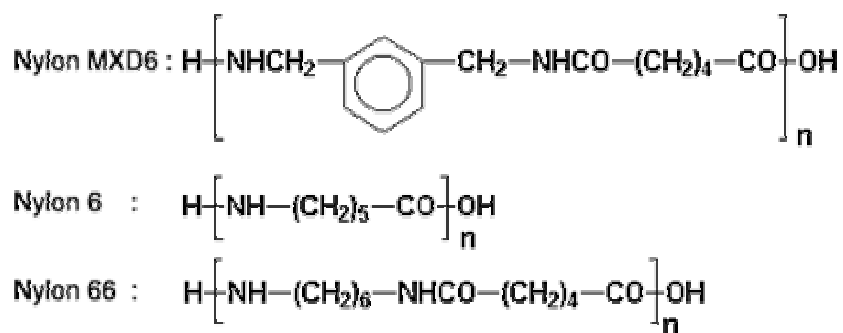
### I.1.2. Copolímero Etileno vinil alcohol

El etileno vinil alcohol (EVOH) se produce por la hidrólisis controlada del copolímero de etileno vinil acetato (EVA), transformando el grupo acetato de vinilo en alcohol vinílico. Es un polímero altamente cristalino. La más importante característica del EVOH es su propiedad de barrera al oxígeno y a los aromas (Hernández y col., 2000). También presentan alta resistencia a la permeación de aceites y vapores orgánicos. Esta propiedad disminuye en la medida que la polaridad del permeante aumenta. Los films con EVOH mejoran la capacidad de retención del sabor, y previenen la pérdida de calidad asociada con los proceso de oxidación de los productos.

Es un material higroscópico, por lo que en presencia de agua disminuye las propiedades barrera al oxígeno del material, por lo cual, el EVOH es incorporado en estructuras complejas como lámina intermedia entre polímeros que presenten buena barrera al vapor de agua. Las propiedades de EVOH dependen de la concentración de alcohol vinílico presente en la estructura, ya que la sensibilidad al vapor de agua depende de la presencia de este grupo (Sarantópoulos y col., 2002).

### I.1.3. Poliamidas

Las poliamidas (PA), también conocidas como Nylon, son polímeros que presentan dentro de su estructura enlaces de carbono-nitrógeno en su cadena. Las propiedades de estos materiales están asociadas a su estructura polimérica, que resulta de las materias primas utilizadas para su producción. En base a esto, las poliamidas son clasificadas en dos tipos. Un tipo de poliamida es obtenido por condensación de dos monómeros; una diamina y un ácido dicarboxílico. Este tipo es identificado por el número de carbonos de la diamina, seguido por el número de átomos de carbono del diácido. El otro grupo resulta de la condensación de aminoácidos heterofuncionales. La identificación de este tipo se representa por un número único, asociado al número total de átomos de carbono, así se encuentran distintos tipos de poliamidas (Figura 3).



**Figura 3.** Estructura molecular de tipos de nylon.

Por lo general las poliamidas son sensibles a la humedad, sin embargo existe una variante que es la poliamida MXD6 resultante de la policondensación de la diamina meta-xilileno (MXDA) con ácido adípico que le confiere menos sensibilidad a la humedad incluso en condiciones extremas de humedad relativa (Tabla 1).



**Tabla 1.** Permeación al oxígeno de distintos film a distintas humedades relativas

Films	Velocidad de transmisión de oxígeno (cc/m <sup>2</sup> dia atm), 20µm,23 °C		
	60%HR	80%HR	90%HR
Nylon-MXD6 (orientado)	2,8	3,5	5,5
Nylon-MXD6 ( no orientado)	4,3	7,5	20
EVOH-32	0,5	4,5	50
EVOH-44	2,0	8,5	43
Nylon-6 (orientado)	40	52	90
PET (orientado)	80	80	80
PP (orientado)	2500	2500	2500

Fuente: [www.gasbarriertechnologies.com/ds\\_gasbar.html](http://www.gasbarriertechnologies.com/ds_gasbar.html)

## I.2. INTERACCIÓN ALIMENTO/ ENVASE

La vida útil de los alimentos envasados en envases de materiales plásticos, está limitada básicamente por los fenómenos de transferencia de masa que pueden afectar la calidad y/o inocuidad del producto. La principal fuerza que dirige la transferencia de moléculas a través de un sistema de envasado es la tendencia del sistema al equilibrio de potencial químico (Hernández y Gavara, 1999).

Los procesos de transferencia de masa en sistemas de envasado con materiales poliméricos, hacen referencia a los procesos de migración, sorción y permeabilidad. La migración es el paso de compuestos propios del material plástico (agentes residuales de la polimerización, de aditivos y de tinta de la impresión principalmente) al interior del producto. La sorción, o scalping, es la incorporación de compuestos presentes en el producto envasado al material de envase. Por lo general estos componentes pueden penetrar en la estructura del film polimérico causando pérdidas de aromas, o bien un cambio en las propiedades de barrera y/o mecánicas, dando como resultado una disminución en la percepción del consumidor de la calidad del producto. La permeación es el proceso resultante de dos mecanismos: difusión de las moléculas permeantes a través del material polimérico, y absorción/desorción desde/entre la atmósfera interna/externa.

### I.2.1. Mecanismos de Permeabilidad

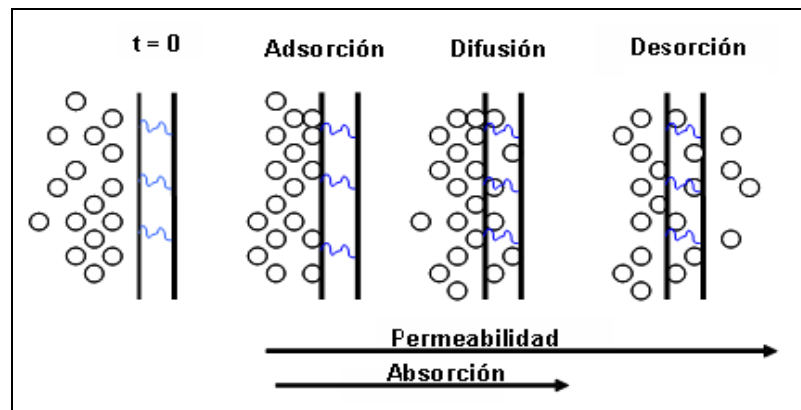
Permeabilidad es el proceso de transferencia de masa y/o energía en el cual se produce el paso de moléculas a través del material polimérico. Este proceso por tanto puede ser descrito por dos mecanismos, por un lado el flujo capilar, que implica el paso de moléculas a través de poros o bien defectos propios del material de envase, y el proceso de permeabilidad por difusión (Guarda y Galotto, 2001). La difusión por su parte, es el proceso resultante de tres mecanismos (Van Willige, 2002) (Figura 4):

- Adsorción de las moléculas permeantes desde/entre la atmósfera interna/externa;
- difusión de las moléculas permeadas a través del material plástico;
- y desorción de las moléculas permeadas desde/entre la atmósfera interna/externa.

El coeficiente de permeabilidad (P) de una molécula a través de un material polimérico se define como el producto de los coeficientes de solubilidad (S) y de difusión (D) (Ecuación 1):

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

donde D y S son independientes de la concentración.



**Figura 4.** Transporte de masa de moléculas a través de un film plástico

El movimiento de partículas a través del material plástico es producido por un gradiente de potencial químico que tiende al estado de equilibrio, por lo cual una molécula puede ser adsorbida, difundida y desorbida con el fin de lograr un estado estacionario (equilibrio).

La difusión del permeante se produce a favor de un gradiente de concentración a través de los espacios libres, o zonas amorfas, entre las cadenas macromoleculares. Los procesos de adsorción y desorción dependen principalmente de la solubilidad del permeante en el polímero, es decir, de la compatibilidad termodinámica y química, regida por las fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno (Varsani, 1986).

La permeabilidad se ve afectada por las propiedades intrínsecas al polímero como son: la estructura química del polímero, el método de la preparación de los polímeros, el volumen libre del polímero, el porcentaje de cristalinidad, polaridad, la reticulación e impresión, orientación, presencia de aditivos (Jasse y col, 1994)

En estudios anteriores, (Crack y Park, 1968; Hopfenberg y Stannettl., 1973; Boersma y cols., 2003) han descrito que la solubilidad y el movimiento de partículas en polímeros cristalinos dependen del volumen libre presentes en estos. Las moléculas podrían ser más fácilmente absorbidas y tener más movilidad en la matriz polimérica mientras más volumen libre tenga el polímero. El volumen libre de un polímero depende de la naturaleza del polímero y también del estado físico en el que se encuentre, incluyendo la orientación molecular.

#### **I.2.1.1. Difusión**

La difusión es el transporte neto de la materia en un sistema por medio de movimiento molecular al azar e implica tres mecanismos adsorción del permeante, difusión a través del film y la desorción del permeante.

Los procesos de adsorción y desorción se rigen según la ley de Henry (Ecuación 2):

$$C = S \cdot p \quad (2)$$

donde C es la concentración del permeante en el medio en que se está absorbiendo, p es la presión parcial del gas al exterior y S es el coeficiente de solubilidad. El coeficiente de solubilidad depende de la temperatura y puede depender de la presión parcial o de la concentración del permeante.

El proceso de difusión que tiene lugar a favor a la gradiente de concentración se rige según la ley de Fick (Ecuación 3), que regula la ley general del transporte de un soluto causado por gradiente de concentración (Treybal, 1980).

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

donde F es la cantidad de sustancia transportada por unidad de superficie permeada y por el tiempo;  $\partial c / \partial x$  es el gradiente de concentración en dirección al flujo y D es el coeficiente de difusión, que es independiente de la superficie, de la concentración y del tiempo. Para sistemas, por ejemplo gases sobre su temperatura crítica, el coeficiente de difusión a menudo no depende de la concentración, en tal caso se puede aplicar la segunda ley de Fick (Ecuación 4) para determinar la dependencia de la concentración en el tiempo.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

Tomando las leyes de Fick como base teórica y resolviéndolas para las diferentes condiciones experimentales, se obtienen las expresiones que habitualmente se utilizan para la evaluación de la permeabilidad en envases y materiales de envase (Gavara y col., 1996).

### I.2.1.2. Permeabilidad en estado estacionario

La permeabilidad en estado estacionario, es el flujo por unidad de gradiente de presión a través de una membrana polimérica, esta condición ocurre cuando la difusión y la solubilidad son constantes.

$$F = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (5)$$

donde Q es la cantidad de masa permeada, A la superficie de contacto y t el tiempo. La ley de Henry indica que la concentración del permeante es directamente proporcional a la presión en el polímero. Para un material polimérico de espesor fijo L, a temperatura constante y con concentraciones de gas x que varían linealmente ( $x_1 > x_2$ ), la ecuación 5 puede ser integrada a través de un espesor para calcular la cantidad de masa permeada (Q), obteniendo (Ecuación 6):

$$F = D \frac{x_1 - x_2}{L} \quad (6)$$

Expresando la concentración en términos de presión, asumiendo que se cumple la ley de Henry, se llega a la ecuación 7 que describe la permeabilidad en estado estacionario en términos de diferencia de presión:

$$F = DS \frac{p_1 - p_2}{L} \quad (7)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones 1 y 5, y reemplazando los términos en la ecuación 7 se llega a la siguiente expresión (Ecuación 8):

$$P = \frac{L \cdot Q}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta la ecuación 7 permeabilidad (P) la define como la cantidad de una sustancia (masa o volumen, Q) que atraviesa una membrana de espesor (L), por unidad de área (A), de tiempo (t) y de gradiente de presión o concentración ( $\Delta p$ ).

Además del coeficiente de permeabilidad, también se utilizan otros parámetros para expresar las propiedades barrera de los materiales plásticos, tales como la permeanza (R) y la velocidad de transmisión (VT).

La permeanza se define como la cantidad de sustancia (en peso o volumen) que atraviesa una película de área A, por unidad de tiempo y unidad de diferencia de concentración ( $\Delta p$ ) (Ecuación 9):

$$R = \frac{Q}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (9)$$

La relación de la permeanza con la permeabilidad es (Ecuación 10):

$$P = L \cdot R \quad (10)$$

La velocidad de transmisión se define como la cantidad de una sustancia (en masa o volumen) que atraviesa una película de área A por unidad de tiempo.

$$VT = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (11)$$

La relación de la velocidad de transmisión con la permeabilidad es (Ecuación 12):

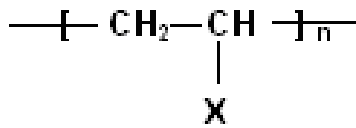
$$P = \frac{VT \cdot L}{\Delta P} \quad (12)$$

## I.2.2. Factores que influyen en la permeabilidad

### I.2.2.1. Propiedades intrínsecas del polímero

#### a) Estructura química del polímero

La estructura química del polímero (Figura 5) tiene una fuerte influencia en la capacidad de barrera del film. El grupo sustituyente X presente en el polímero, tiene un efecto significativo en la variación del coeficiente de permeabilidad, porque influye en el volumen libre y movilidad molecular, y afecta la afinidad entre el permeante y el polímero.



**Figura 5.** Estructura molecular de polímeros.

#### b) Volumen libre

El volumen libre es una medida del espacio libre entre las moléculas del polímero. La absorción y la difusión de moléculas a través de los films plásticos dependerán considerablemente del volumen libre dentro del polímero. En la medida que el volumen libre aumente, la movilidad y la capacidad de absorción aumentarán dentro de la matriz. El volumen depende de la densidad y las propiedades físicas del polímero. En estudios anteriores se ha precisado que la adición de plastificantes aumenta el volumen libre y modifica la temperatura de transición vítrea de los polímeros (Maeda y Paul, 1987).

#### c) Cristalinidad

La cristalinidad es una medida del grado de ordenamiento molecular en el polímero. La absorción y la difusión de moléculas a través de los films plásticos dependerán considerablemente del grado de cristalinidad del polímero. En la medida que el grado de cristalinidad aumente, la movilidad y la capacidad de absorción disminuirán dentro de la matriz.

#### **d) Orientación molecular**

La orientación se refiere a la alteración mecánica y realineamiento de la estructura molecular del film. Esta orientación, puede aumentar la cristalinidad y, por lo tanto, disminuir el volumen libre del polímero mejorando sus propiedades de barrera.

#### **I.2.2.2. Propiedades del permeante**

El tamaño de la molécula del permeante, como también la afinidad del permeante con la matriz polimérica, influyen en el proceso de permeabilidad disminuyendo la difusividad. Los polímeros pueden actuar como filtros de membrana, permitiendo el paso de algunas moléculas rápidamente y retardando el paso de otras.

La polaridad del permeante y del film polimérico es un importante factor en el proceso de absorción. El permeante es absorbido mas fácilmente en un film polimérico que presente una polaridad similar (Quezada y col., 1999). Por ejemplo, las poliolefinas son altamente lipofílicas y puede ser un material no apto para envasar productos con sustancias no polares tales como grasas, aceites, aromas, etcétera, las que pueden ser absorbidas por el material polimérico (Hernández-Muñoz y col., 2001).

#### **I.2.2.3. Propiedades externas**

##### **a) Composición del alimento contenido**

La composición química del alimento puede afectar el transporte de permeantes a través del film polimérico. La proteínas, los carbohidratos las grasas y la humedad de producto, pueden ser absorbidas por el polímero afectando las propiedades mecánicas y de barrera del polímero (Hirose y col., 1998).

##### **b) Temperatura**

La permeabilidad a los gases y a los líquidos en el polímero aumenta con la temperatura de acuerdo a la relación descrita por Arrhenius. Dentro de los posibles razones en la cual la temperatura afecta la permeabilidad están el incremento de la



movilidad molecular; cambio en la estructura del polímero (disminución de la cristalinidad); cambio en la solubilidad (Duncan y col., 2005).

### c) Humedad relativa

Para algunos polímeros, la exposición a la humedad influye en sus propiedades de barrera. El vapor de agua acelera la difusión de los gases y vapores en polímeros que presentan alta afinidad por el agua, ya que actúa como un agente plastificante del polímero incrementando la movilidad molecular. Por lo general, el efecto plastificante del agua se produce en film hidrofílicos, tales como el copolímero etileno vinil alcohol (EVOH) y algunas poliamidas.

## 1.3 MEDIDA PARA LA DETERMINACIÓN DE PERMEABILIDAD DE FILMS PLÁSTICOS

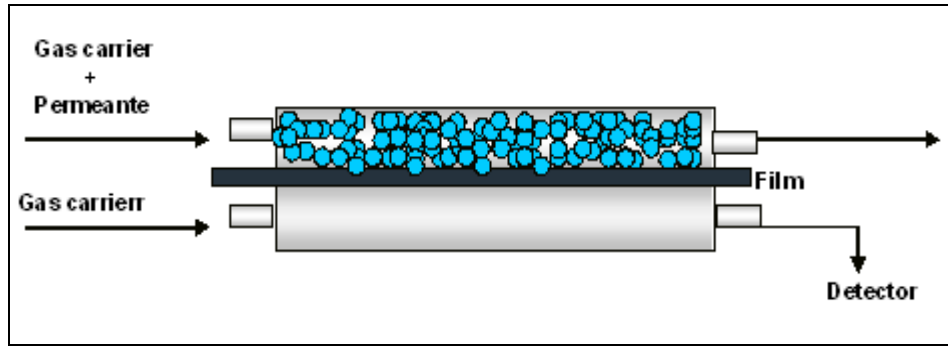
Los métodos de determinación de las propiedades barreras de los film plásticos, pueden dividirse en dos clases generales, los que determinan la masa transportada dentro del material plástico (sorción/desorción) por gravimetría clásica; y los que determinan el transporte de masa a través de la tasa en la cual las moléculas permeantes atraviesan el material polimérico (permeación).

Básicamente existen dos mecanismos de determinación, isostático y cuasi-isostático. Ambos métodos se realizan a temperatura constante. En el método isostático se utiliza un flujo continuo de gas en ambos lados del film para mantener una concentración constante de permeante (Figura 6). El cálculo de los coeficientes de permeabilidad y difusión ilustrados en la Figura 7, se calculan de la siguiente manera:

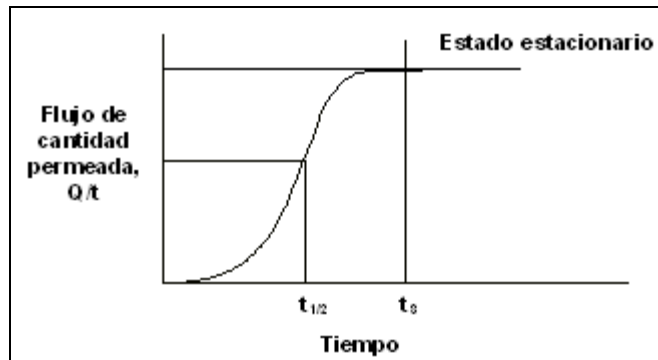
$$P = \frac{F(\infty) \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (13)$$

$$D = \frac{L^2}{7,205 \cdot t_{1/2}} \quad (14)$$

Donde  $F(\infty)$  es el la velocidad de flujo en estado estacionario en cantidad/tiempo, y  $t_{1/2}$  es tiempo para alcanzar la mitad de la velocidad de flujo en estado estacionario.



**Figura 6.** Representación esquemática de una celda de permeabilidad utilizando flujo continuo, sistema isostático.



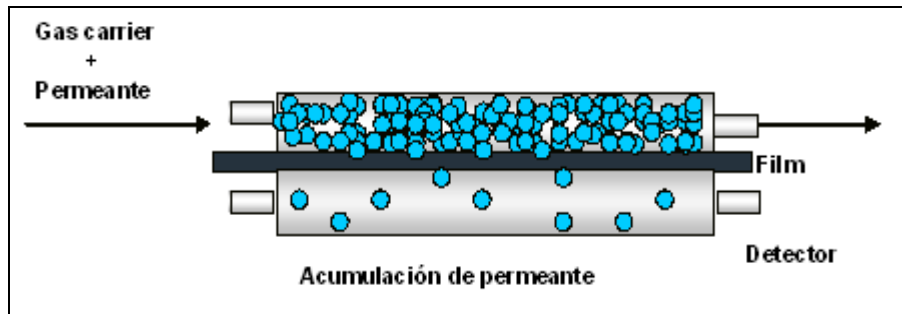
**Figura 7.** Curva obtenida en un experimento de permeación con flujo continuo (Hernández y col, 2000)

En el método cuasi-isostático (Figura 8) las moléculas comienzan a difundir a través del film y se acumulan en la cámara de baja concentración (inicialmente cero). A diferentes tiempos, se toma una muestra de la cámara de baja concentración, se cuantifica y se representa la cantidad de gas permeado ( $Q$ ) como una función del tiempo (Figura 9) donde se observa el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario. Una vez alcanzado este estado, la pendiente de la curva permite obtener los valores de  $P$  y  $D$  de la siguiente forma:

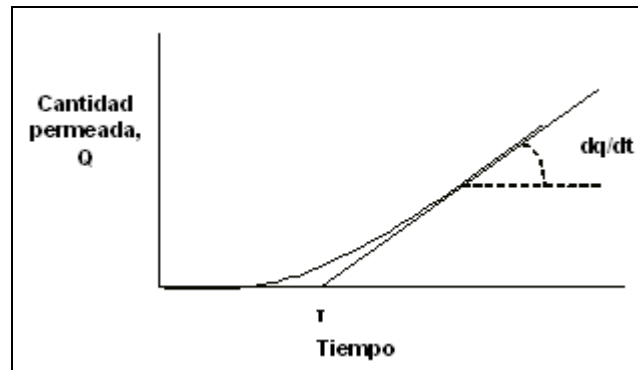
$$P = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{L}{A \cdot \Delta P} \quad (15)$$

$$D = \frac{L^2}{6 \cdot \tau} \quad (16)$$

Donde  $\tau$  es el valor del tiempo lag estimado desde la intersección de la línea recta del estado estacionario con el tiempo (Figura 9).



**Figura 8.** Representación esquemática de una celda de permeabilidad utilizando flujo continuo, sistema cuasi-isostático.



**Figura 9.** Curva obtenida en un experimento de permeación cuasi-isostático (Hernández y col, 2000)

## **II. OBJETIVOS**

### **II.1. GENERAL**

- Implementar una metodología de análisis de permeabilidad de naftaleno mediante celda de permeabilidad, determinando la masa permeada de diferentes matrices poliméricas expuestas en un medio saturado de naftaleno.

### **II.2 ESPECÍFICO**

- Validar el método en celda de permeabilidad para naftaleno.
- Determinar en la celda de permeabilidad, la masa de naftaleno permeada a través de diferentes matrices poliméricas (estructuras simples y complejas)
- Evaluar la dependencia de la permeabilidad con la temperatura del sistema.

### **III. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **III.1. MATERIALES**

##### **III.1.1. Materiales poliméricos**

Los materiales poliméricos utilizados en el análisis fueron:

**Film 1:** Polietileno de baja densidad (LDPE) FULLPAK S.A., Chile.

**Film 2:** Polipropileno orientado (OPP) Plásticos H y C SA, Chile.

**Film 3:** Poliamida biorientada laminada con polietileno (BOPA6/PE) Plásticos H y C SA, Chile.

**Film 4:** Film multicapas (PE/PAMXD6/EVOH/PAMXD6/PE) FULLPAK S.A, Chile.

**Film 5 :** Film multicapa (PE/EVOH/PE) FULLPAK S.A, Chile.

##### **III.1.2. Reactivos químicos**

- Naftaleno 99% pureza MERCK (Hohenbrunn, Germany)
- Metanol 100% JTBAKER (USA).

##### **III.1.3. Insumos**

- Placa metálica
- Tintura de yodo
- Porta objetos

## **III.2. METODOS**

### **III.2.1. Caracterización física de los materiales plásticos**

#### **a. Determinación de espesor**

La medición del espesor de los materiales plásticos se llevó a cabo utilizando un micrómetro digital (Mitutoyo ID-C112, Japón) con sensibilidad de 0,001 mm. El procedimiento de medición se realizó en conformidad al manual de operación del Laboratorio de Envases LABEN-CHILE (POE-008). Para ello se realizaron medidas en 10 puntos al azar de cada muestra, calculando posteriormente el valor medio, la desviación estándar y el coeficiente de variación en cada caso.

En el caso de las estructuras complejas como BOPA/PE, PE/EVOH/PE y PE/PAMXD6/EVOH/PAMXD6/PE, se determinó por microscopía óptica el espesor de cada una de las capas que forman la estructura. Para ello, se cortó una sección de 3 mm de ancho, que fue puesta entre dos portaobjetos en forma perpendicular y se visualizaron directamente en un microscopio (Carl Zeiss Modelo Standard 25 ICs). La determinación del espesor de cada capa se realizó con un ocular graduado.

#### **b. Determinación de tasa de transmisión al oxígeno**

La tasa de transmisión del oxígeno se realizó en conformidad con la norma ASTM D3985-95 (Oxygen gas transmission rate through plastic films and sheeting using a coulometric sensor”), utilizando el equipo OXTRAN MS-2/20 de la casa Mocon Inc, dotado con un sensor coulométrico. El ensayo se llevó a cabo a 23° C y 0% de humedad relativa.

#### **c. Determinación de propiedades térmicas**

Las propiedades térmicas ( $T_m$  y  $\Delta H_f$ ) de los materiales plásticos se determinaron con un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) marca Mettler Toledo Modelo DSC 822e (Switzerland), equipado con Intracooler EK90/MT, de acuerdo a la norma ASTM D-1238, y previamente calibrado con Indio ( $T_m$ : 256° C). Las muestras se dispusieron en cápsulas de aluminio selladas herméticamente con capacidad de 40  $\mu$ L. La cantidad de muestra puesta en cada cápsula varió entre un rango de 4 a 7 mg, utilizando una balanza electrónica (Mettler Toledo Modelo AG 135, Switzerland). El programa de barrido de

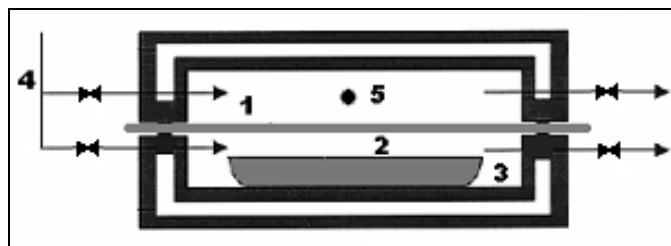
temperatura utilizado fue de 20° C a 300° C a una velocidad de barrido de 10° C/min. Se realizaron dos corridas sucesivas de las cuales la segunda corrida fue integrada identificando los peaks correspondientes a la fusión de los distintos materiales.

### III.2.2. Preparación de la muestra

La celda de permeabilidad consiste en una cámara de acero inoxidable (Figura 10) la que se puede abrir creando dos subcámaras una superior o de baja concentración (LCC), y una inferior o de alta concentración (HCC), separadas por el film analizado. Se cortaron muestras de 20x20 cm (Figura 11). En la cámara HCC, se pusieron para cada medición, 5 gramos de naftaleno en una placa metálica. La celda se selló herméticamente y se purgó con nitrógeno durante 3 minutos en la cámara LCC y 30 segundos en la HCC, luego pasado el proceso de purga las válvulas de entrada y salida de gas se cerraron en forma simultánea. El sistema se mantuvo a temperatura controlada (25 ,40 y 60° C) en una estufa WTC BINDER 78532 TUTTLINGEN, Germany.



**Fig 10.** Fotografía de la celda de permeabilidad utilizada en el análisis de permeabilidad a naftaleno.



**Fig 11.** Diagrama esquemático de la celda de permeabilidad usada en la evaluación de permeabilidad a naftaleno a través del film analizado: (1) film de prueba; (2) Naftaleno; (3) Placa metálica; (4) Gas N<sub>2</sub> de purga; (5) Toma de muestra.

### III.2.3 Determinación a permeabilidad a naftaleno

La permeabilidad al naftaleno se determinó por el método de aumento de concentración usando una celda de permeabilidad junto con análisis por cromatografía de gases del gas transportado.

De la celda de permeabilidad se tomaron 40 µl de la cámara de baja concentración con una jeringa de cromatografía gaseosa (Pressure-Lok series A-2 syringe 50µl, Supelco) a través de la toma de muestra de la celda y se llevó al cromatógrafo de gases (modelo Clarus 500 PerkinElmer). El cromatógrafo de gases está equipado con un sistema de inyección en columna, control de presión y detector de ionización de llama (FID). Los análisis se realizaron con una columna capilar de sílice fundida de equity<sup>TM</sup>-5 Supelco (30m x 0.32mm x 0.25µm). La temperatura del inyector y la del detector se mantuvieron en 250° C y 270° C respectivamente. El programa de temperatura fue; 50° C temperatura inicial, la temperatura se incrementó a una tasa de 5° C/min hasta 150° C y luego 40° C/min hasta los 200° C donde se mantiene por 2 minutos. El gas de arrastre fue Helio, el que circula a un flujo constante de 2 ml/min

Previamente se realizó una curva de calibración donde se graficó masa de naftaleno (ng) vs Area peak de detección (µV · sec) detallado en el Anexo VII.1 donde se obtuvo que:



$$m = \frac{\text{Area\_peak} - 49,486}{653,32} \quad (15)$$

donde  $m$  es la masa de naftaleno en nanogramos.

Se graficó la masa permeada versus tiempo siguiendo el modelo cuasi-isostático (Figura 9), a partir del cual se obtuvo  $\frac{\partial Q}{\partial t}$ .

El coeficiente de permeabilidad, difusión y solubilidad fueron determinados considerando que la ley de Henry y la de Fick son aplicables (Crack, 1975). El valor de coeficiente de permeabilidad,  $P$ , se obtuvo a través de la ecuación 15:

$$P = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{L}{A \cdot \Delta P} \quad (16)$$

Donde  $L$  es el espesor de film,  $A$  es el área de contacto y  $\Delta P$  es la diferencia de presión entre las cámara donde la presión de la LCC se consideró igual a cero durante el experimento. Por lo tanto  $\Delta P$  es constante. La concentración de permeante se midió a través de cromatografía de gases, donde el valor es convertido a presión parcial basado en la ley de gases ideales.

#### III.2.4 Validación del Método

La validación del método se realizó a través de los siguientes parámetros:

- Linealidad;
- Determinación de los límites de detección y cuantificación instrumental;
- Determinación de la precisión del método;
- Repetibilidad del método.

### **III.2.5. Diseño experimental**

Se realizó un diseño factorial del tipo  $5^1 \times 3^1$  en triplicado, donde los factores estudiados fueron el tipo de material y la temperatura. El tipo de material fue tratado como una variable discreta con 5 niveles (OPP, BOPA//PE, LDPE, PE/EVOH/PE y Film multicapas) y la temperatura fue estudiada en 3 niveles (25°, 40° y 60° C). Se consideró como respuesta la permeabilidad al naftaleno presentada para cada temperatura por cada uno de los materiales estudiados.

### **III.2.6. Análisis estadístico**

Los resultados obtenidos de permeabilidad de las muestras a distintas temperaturas se analizaron mediante Software Statgraphics 5.0, en el cual se obtuvieron análisis de varianza (ANOVA) y pruebas de F para determinar si existe diferencias significativas a nivel de significancia del 5%.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

Considerando que los alimentos se encuentran en contacto directo con los film plásticos, los procesos de transferencia de masa que ocurren a través de estos últimos podrían reflejarse en un deterioro no solo a nivel organoléptico, sino también en la inocuidad de los productos alimentarios envasados.

Antecedentes recientes sobre la detección de naftaleno en vino a granel envasado en film plásticos de alta barrera al oxígeno, llevaron al desarrollo de este trabajo en el cuál, el principal objetivo fue implementar una metodología de análisis de permeabilidad a naftaleno mediante celda de permeabilidad. Esta tesis es uno de los pocos estudios a la fecha, en el cuál se pesquisa al naftaleno como aroma permeante en polímeros para envases.

##### IV.1. Caracterización física de los materiales plásticos.

Los resultados obtenidos en la caracterización física de los materiales poliméricos de las estructuras simples (PE y OPP) y de las estructuras complejas (BOPA//PE; PE/PA/EVOH/PA/PE; PE/EVOH/PE), se resumen en la tabla 2 (espesor total, permeabilidad al oxígeno y propiedades térmicas).

**Tabla 2.** Características de materiales poliméricos utilizados

Parametros	PE	OPP	BOPA//PE	PE/PA/EVOH/PA/PE	PE/EVOH/PE
Espesor total (mm)	0,094±0,002	0,022 ± 0,002	0,106 ±0,002	0,142 ± 0,002	0,112 ± 0,002
Permeabilidad O <sub>2</sub> (cc/m <sup>2</sup> día)	1410 ±17	2046 ±12	49,4± 1,2	0,51 ± 0,2	2,2 ± 0,1
Permeabilidad O <sub>2</sub> (as =10 <sup>-18</sup> kg·m/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)	2,16	0,73	0,085	9,31x10 <sup>-4</sup>	5,09x10 <sup>-3</sup>
Temperatura de fusión (° C)	108,29	163,14	206,04 (PA6) 123,46 (PE)	114,82 (PE) 179,18 (EVOH) 235,14(PAMXD6)	114,82 (PE) 179,18(EVOH)
Tg (°C) *	-35 (PE)	-35 (PE)	50 (PA6) -35 (PE)	-35 (PE) 70 (EVOH 32%) 85 (PAMXD6)	-35 (PE) 70 (EVOH 32%)

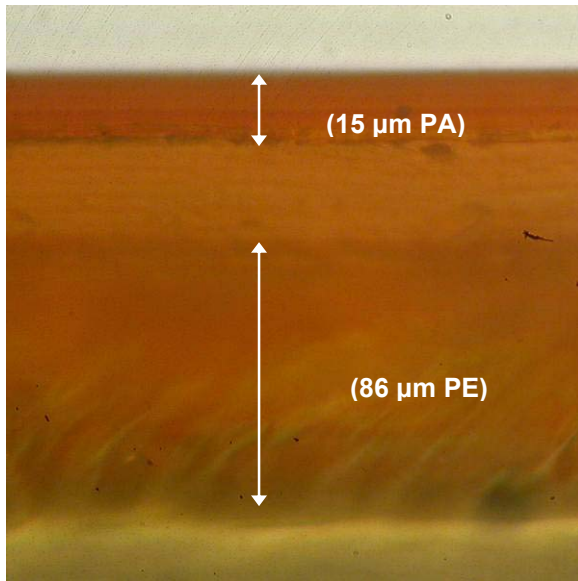
\* Valores obtenidos de bibliografía

El análisis térmico de los materiales plásticos determinados con un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), permitió identificar las transiciones de fases de los films poliméricos utilizados e identificar cada material según su  $T_m$  y  $\Delta H_f$ . Así también, se pudo diferenciar y cuantificar los tipos de polímeros presentes en las estructuras multilaminares de acuerdo a los puntos de fusión de cada polímero (anexo VII.4), se identificó el tipo de poliamidas presente en los films multicapas según su punto de fusión (PA6: 206° C y PAMXD6: 235° C); el porcentaje de etilen-vinil alcohol presente (32%); y la densidad de polietileno de los film utilizados.

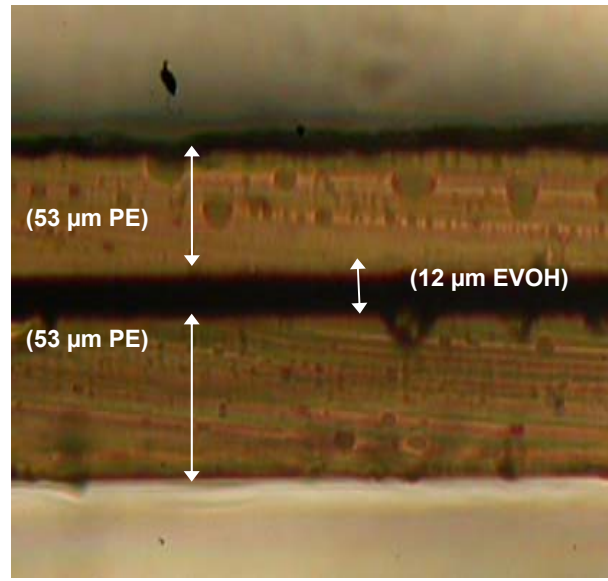
En las estructuras complejas, la determinación del espesor de las capas, se realizó por el método de tinción con yodo. La Figura 12 muestra las micrografías de los distintos films complejos estudiados, donde se observa claramente el número de capas presentes en el film y el espesor de cada una de ellas.

**Tabla 3.** Tabla resumen de los espesores por capas de los film multicapas.

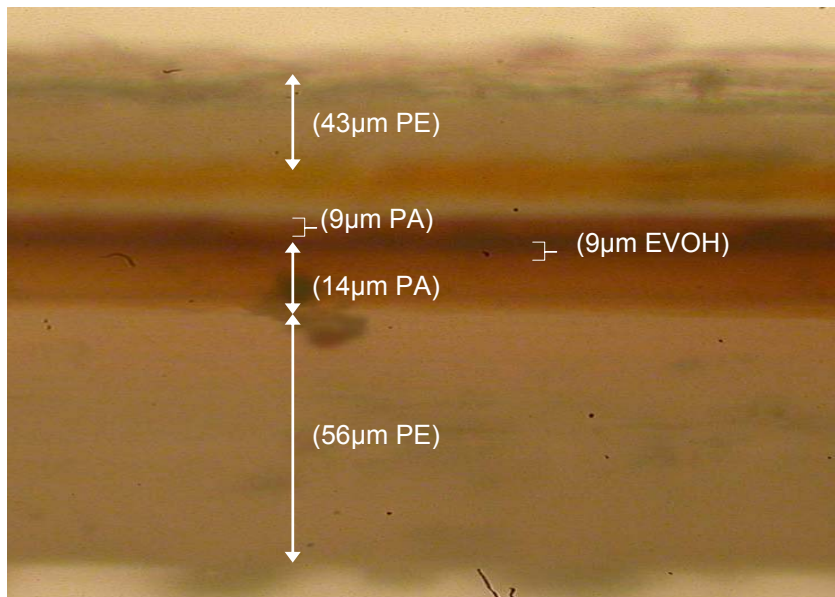
<b>Variable</b>	<b>BOPA//PE</b>	<b>PE/PAMXD67/EVOH/PAMXD6/PE</b>	<b>PE/EVOH/PE</b>
<b>Espesor por capa (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>15//86</b>	<b>56/14/9/9/43</b>	<b>53/12/53</b>



**A. BOPA//PE**



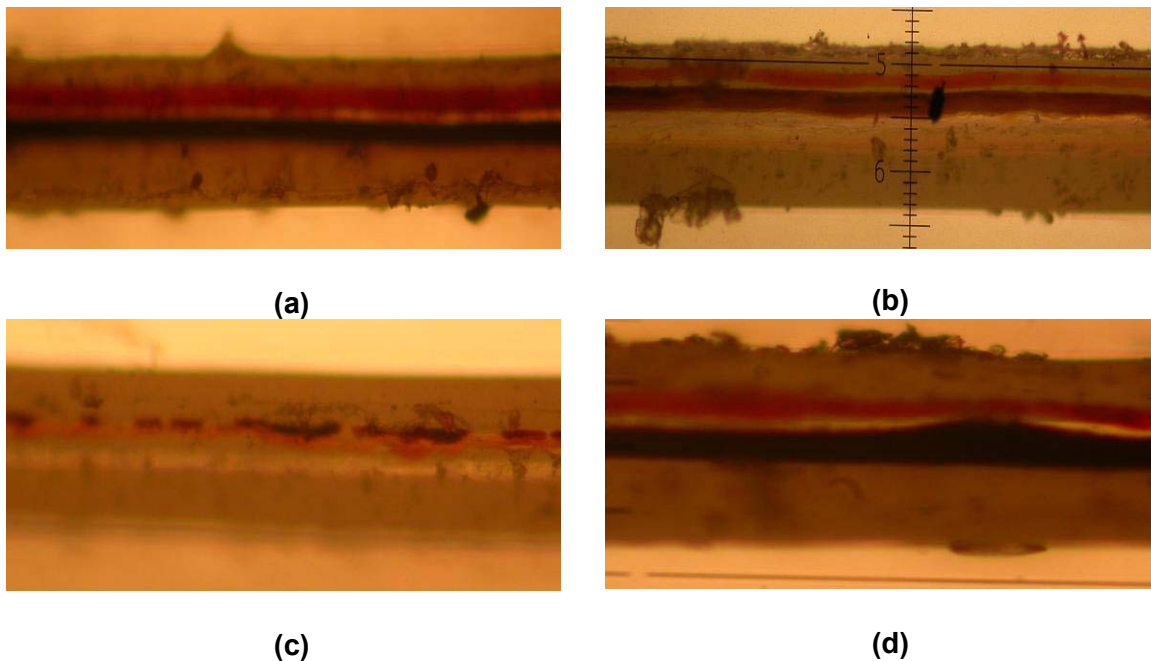
**B. PE/EVOH/PE**



**C. PE/PAMXD6/EVOH/PAMXD6/PE**

**Figura 12** Micrografías (aumento 40x) de los film multicapas utilizados: **A** – BOPA//PE; **B** – PE/EVOH/PE; **C** – PE/PA/EVOH/PA/PE.

Las micrografías realizadas al film de PE/PA/EVOH/PA/PE, permitieron observar la falta de homogeneidad en la capa de EVOH (banda oscura) (Figura 13). Por lo general, se han observado discontinuidades en la capa de EVOH en film que presentan este polímero dentro de su estructura, debido principalmente a la elevada cinética de cristalización que presenta este polímero (Chou y Lee, 1997). Esta falta de homogeneidad afecta directamente las propiedades barrera del polímero, sin embargo, al contrario de lo esperado, los análisis de permeabilidad al oxígeno en el equipo Oxtran MS 2/20, presentaron una baja desviación estándar en los resultados obtenidos, lo que puede deberse a que la propiedad barrera al oxígeno, que presenta este material plástico, se debe principalmente a la presencia de la poliamida (PAMXD6) ya que el área de medida de permeabilidad es suficientemente grande como para mitigar la falta de homogeneidad del EVOH.



**Figura 13.** Micrografía de distintos cortes del film de PE/PA/EVOH/PA/PE en aumento de 40x.

## IV.2. Validación del método

Con el objetivo de validar el método de medida que se puso a punto, se hicieron las siguientes actividades:

- Evaluar la linealidad de la curva de calibración;
- Determinar el límite de detección y de cuantificación instrumental;
- Precisión de la determinación de la masa permeada de naftaleno medida en la celda de permeabilidad, mediante un procesamiento estadístico de repetibilidad.

Al evaluar estadísticamente la linealidad de la curva de calibración del método (tabla 4), se obtuvieron coeficientes de correlación ( $r$ ) y de determinación ( $R^2$ ) que demuestran que existe regresión entre las variables concentraciones y respuesta medida en un intervalo de linealidad 0,332 – 33,2 ng de naftaleno. El intervalo corresponde al intervalo de concentración más fiable de medida para la determinación analítica del naftaleno. Este intervalo está comprendido entre el límite de cuantificación del hasta límite de linealidad.

El límite de detección instrumental (LOD), corresponde a la concentración mínima de naftaleno (0,156 ng de naftaleno por  $\mu\text{l}$  inyectado: 0,156 ppm), que puede ser detectada y diferenciada de un blanco, pero no necesariamente cuantificada con un nivel aceptable de exactitud y precisión. En cuanto al límite de cuantificación (LOQ) corresponde a la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión, en este caso es de 0,52 ng de naftaleno por  $\mu\text{l}$  inyectado (0,52 ppm).

**Tabla 4.** Evaluación estadística de la linealidad de la curva de calibración.

<b>Parámetro</b>	<b>Procesamiento estadístico</b>	<b>Resultado</b>	<b>Criterio de aceptación</b>
Linealidad	Coefficiente de correlación ( $r$ ) y de determinación ( $R^2$ )	$r = 0,999$ $R^2 = 0,998$	$r = 0,98$ $R^2 = 0,995$

En la tabla 5 se exponen los resultados obtenidos aplicando el método repetidas veces, por un mismo operador en condiciones de repetibilidad, usando como material problema el film de PE y a una temperatura controlada de 25° C. El coeficiente de variación fue menor al coeficiente de variación definido en el criterio de aceptación. Los valores de F experimentales de Fisher resultaron ser menores que las tabuladas con un nivel de confianza de 95%.

**Tabla 5.** Determinación de precisión del método de determinación de masa permeada en celda de permeabilidad.

<b>Parámetro</b>	<b>Procesamiento estadístico</b>	<b>Resultado</b>	<b>Criterio de aceptación</b>
Precisión	Repetibilidad	CV = 2,45 % F = 0,998	CV < 3% F <sub>1 cola</sub> < 6,39

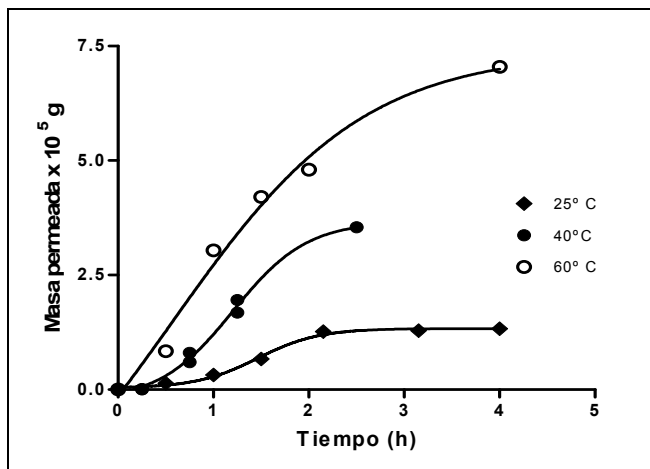
Cumpliendo con los parámetros establecidos se puede decir que el método de determinación de la masa permeada en celda de permeabilidad, es válido en un intervalo de 0,332-33,2 ng de naftaleno, y cuantificando la cantidad de masa permeada de naftaleno a través de PE a 25° C.

### **IV.3. Permeabilidad de los films en estudio**

Las curvas obtenidas de la masa permeada en el tiempo a través de estructuras simples (PE y OPP), tienen un comportamiento de acuerdo a una curva teórica con datos experimentales obtenidos para un método cuasi-isostático (Gavara y col., 1996).

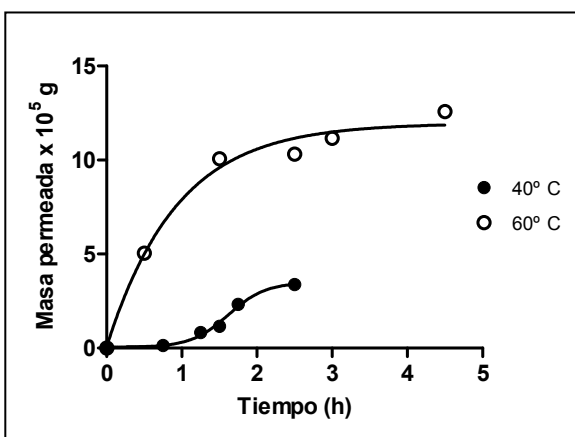
En la Figura 14, se presenta la masa permeada de naftaleno a través del film de PE, a distintas temperaturas (25, 40 y 60 ° C), observándose un incremento en la cantidad de masa total permeada a través del film al aumentar la temperatura. Además, se observa que el sistema, independientemente de la temperatura a la cual es sometido, alcanza el equilibrio con el medio saturado de naftaleno en aproximadamente 2 horas de exposición.



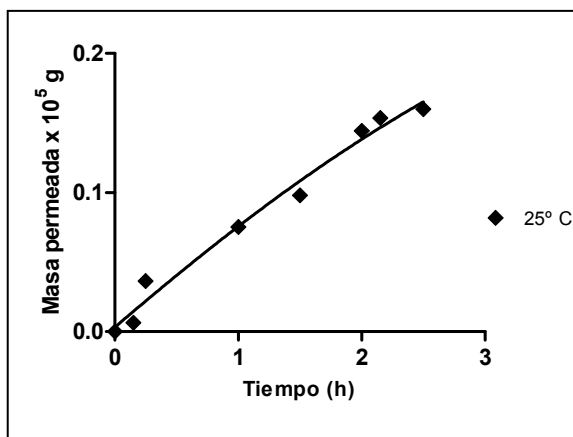


**Figura 14.** Curva de masa de naftaleno permeada a través **PE** a 25° C (♦); 40° C (●); 60° C (○).

La masa permeada de naftaleno a través de OPP a 40° C y a 60° C se presenta en la figura 15, donde se observa que el sistema alcanza el estado estacionario (equilibrio) en 2,5 horas de exposición con el medio saturado. En el caso de la cantidad de masa permeada de naftaleno a 25° C (figura 16), se observa que a las 2,5 horas de exposición, el sistema aun no ha alcanzado el equilibrio, y por lo tanto, la concentración de naftaleno seguirá aumentando hasta alcanzar el estado estacionario.



**Figura 15.** Curva de masa de naftaleno permeada a través **OPP** a 40° C (●); 60° C (○).



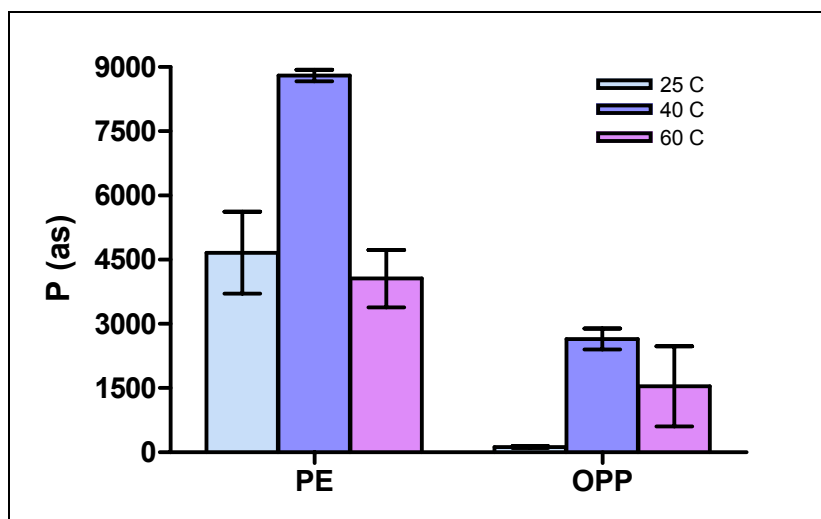
**Figura 16.** Curva de masa de naftaleno permeada a través **OPP** a 25° C (♦).

Los coeficientes de permeabilidad obtenidos a través de los polímeros en estudio, son presentados en attosegundos (as), esta unidad es equivalente a  $10^{-18}$   $\text{kg}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  (Hernández-Muñoz y col, 1998). En la figura 17, se presentan los valores de permeabilidad a naftaleno a través de PE y OPP a las distintas temperaturas (25, 40 y 60° C). Se observa que el PE es más permeable al naftaleno que el OPP, independiente a la temperatura a la cuál se compare. Los valores obtenidos del coeficiente de permeabilidad al naftaleno (tabla 6), concuerdan con los valores obtenidos en literatura para sistemas similares de determinación de permeabilidad a 25° C, con aromas que presentan igual polaridad al naftaleno, apolar, fueron de 14800 as para Limoneno/HDPE (Franz, 1993) y 4800 as para Limoneno/ULDPE (Hernandez-Muñoz y col, 1998). Estos valores fueron transformados a attosegundos desde sus unidades originales.

**Tabla 6.** Coeficientes de permeabilidad promedio para naftaleno a través de PE y OPP.

Material	COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD PROMEDIO (as = $10^{-18}$ $\text{kg}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ )		
	25° C	40° C	60° C
PE	4663 ± 958	8801 ± 132	4058 ± 675
OPP	127 ± 22	2647 ± 243	1541 ± 940

\*as: attosegundos.

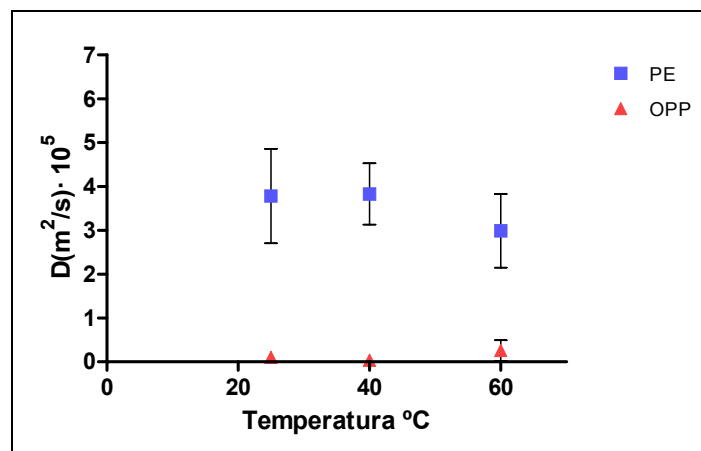


**Figura 17.** Valores de coeficiente de permeabilidad para naftaleno a través de PE y OPP a distintas temperaturas.

El coeficiente de permeabilidad es el resultado del producto de los coeficientes de solubilidad (S) y difusividad (D), en donde las propiedades del polímero, el tamaño del permeante y polaridad entre otros (Leufven y Stollman, 1992), influyen directamente en estos coeficientes.

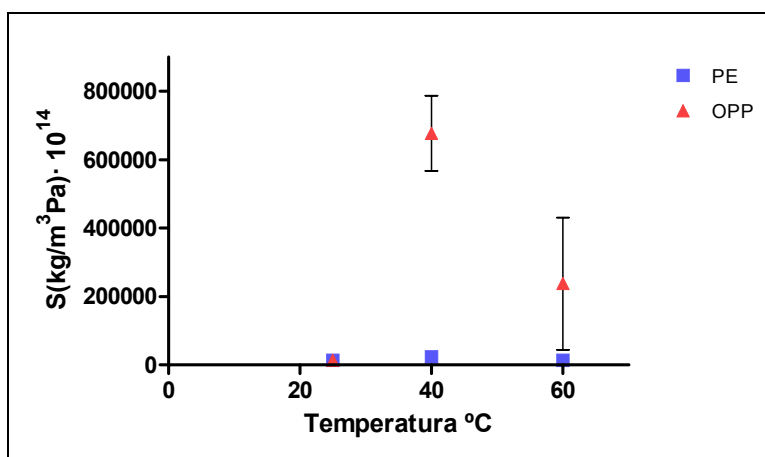
La polaridad del permeante y del film polimérico es un importante factor en el proceso de absorción. El permeante es absorbido más fácilmente en un film polimérico que presente una polaridad similar (Hirose y col, 1998). Por consiguiente la polaridad de permeante y polímero - ambos apolares - ha sido la comparación utilizada para explicar la alta permeabilidad de naftaleno a través de OPP y PE. Los gases apolares tienden a ser más solubles en polímeros que poseen una elevada concentración de grupos apolares dentro de su estructura.

El coeficiente de difusión (D), varía ampliamente con el porcentaje de volumen libre presente en el polímero, ya que el paso del permeante se ve favorecido con el aumento del porcentaje de volumen libre presente en la matriz polimérica. Tanto el polietileno como el polipropileno, presentan su Tg por muy debajo de la temperatura ambiente (-35° C), por tanto el porcentaje de volumen libre que ambos poseen es similar. El proceso de orientación al cual el polipropileno es sometido, disminuye la fracción de volumen libre y por tanto disminuye la difusión del permeante. En la figura 18 se observan los valores experimentales de D para las poliolefinas. El polipropileno presenta menor difusividad que el polietileno, donde la variación se debe principalmente al mecanismo de orientación al cual el PP es sometido.



**Figura 18.** Valores de coeficiente de Solubilidad para naftaleno a través de **PE** y **OPP** a distintas temperaturas.

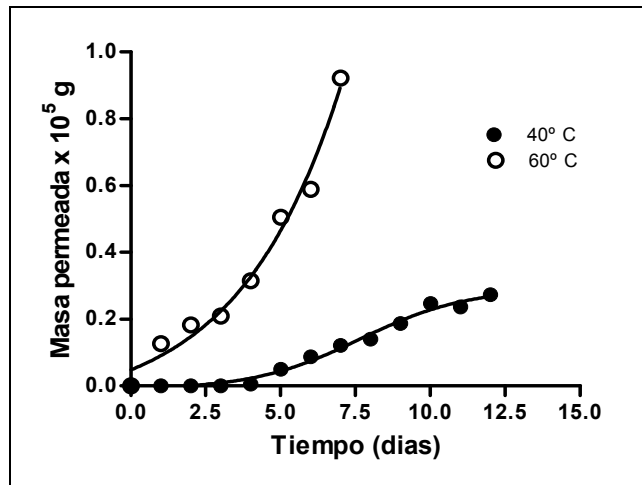
Los valores de solubilidad obtenidos teóricamente ( $S=P/D$ ) se presentan en la figura 19. Se puede notar que la solubilidad del naftaleno en el PE no varía con la temperatura. Por el contrario, el coeficiente de solubilidad a naftaleno a través del OPP varía con la temperatura. La solubilidad de los gases apolares, se ve favorecida cuando los polímeros poseen una elevada concentración de grupos apolares dentro de su estructura, debido principalmente a las interacciones químicas que ocurren entre polímero y permeante.



**Figura 19.** Valores de coeficiente de Solubilidad para naftaleno a través de **PE** y **OPP** a distintas temperaturas.

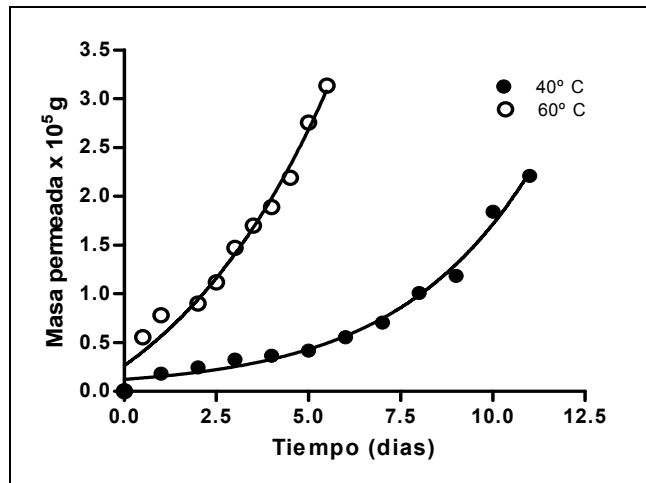
En cuanto a los resultados de permeabilidad al naftaleno en estructuras complejas (BOPA//PE, PE/PA/EVOH/PA/PE y PE/EVOH/PE), las curvas obtenidas de la masa permeada en el tiempo para los films, presentan un comportamiento de acuerdo a una curva teórica con datos experimentales obtenidos para un método de aumento de concentración o método cuasi isostático (Gavara y col, 1996), en la que se describe en tres etapas, la primera es la etapa de acondicionamiento del material en donde ocurre la etapa de sorción (adsorción/desorción) y difusión a través del polímero; la segunda etapa es una zona inestable en la cual la cantidad de masa permeada aumenta en función del tiempo; y finalmente una tercera etapa en la cual el sistema se encuentra en estado estacionario (equilibrio) y la cantidad de masa permeada permanece constante.

En la figura 20, se presenta la cantidad de masa permeada a través de PE/PA/EVOH/PA/PE, en la cual a 60° C, se observa un aumento en el paso de moléculas a través del film, lo que se atribuye a un aumento en la movilidad del permeante a través de la estructura. En cambio, a 40° C, el sistema tiende al equilibrio, obteniendo un máximo de  $2 \times 10^{-6}$  g de masa de naftaleno permeada, alcanzado a los 12 días de exposición con el medio saturado de naftaleno.



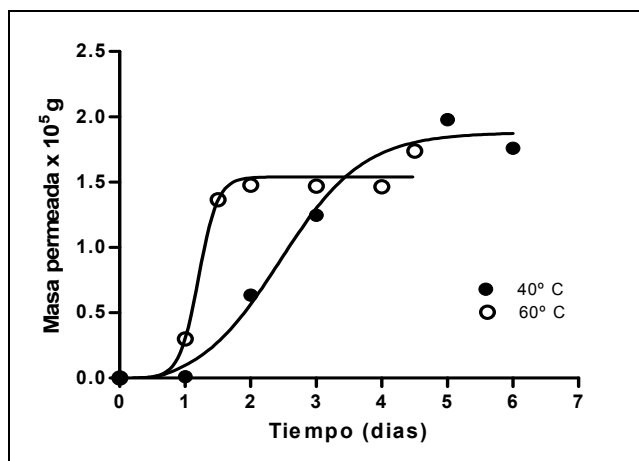
**Figura 20.** Curva de masa de naftaleno permeada a través de PE/PA/EVOH/PA/PE a 40° C (●) y 60° C (○).

La figura 21 muestra la cantidad de masa permeada de naftaleno a través de PE/EVOH/PE, la cual aumenta en función de la temperatura. En este caso, el sistema no alcanza el estado estacionario, por lo cual, la masa de naftaleno que pasa a través de film, seguirá aumentando en el tiempo hasta alcanzar el estado de equilibrio. Sin embargo, el coeficiente de permeabilidad no se ve afectado, debido a que P depende de la tasa de incremento (pendiente) de la masa permeada en el tiempo y no de la máxima cantidad de masa de naftaleno que pasa a través del film.



**Figura 21.** Curva de masa de naftaleno permeada a través de **PE/EVOH/PE** a 40° C (●) y 60° C (○).

La curva de masa permeada en el tiempo a través del film BOPA//PE (figura 22), alcanza el estado estacionario a las dos temperaturas estudiadas (40 y 60° C, es decir, el sistema se encuentra en equilibrio y la concentración de naftaleno en la cámara de baja concentración de la celda de permeabilidad, permanece constante. Este estado de equilibrio ocurre en alrededor de 4 días de exposición con el medio saturado de naftaleno a 40° C, y a 2 días cuando el sistema se encuentra a 60° C. La cantidad total de masa permeada de naftaleno a través de este film, es menor a 60° C que a 40° C, con un total de  $1,5 \times 10^{-5}$  gramos y  $2 \times 10^{-5}$  gramos respectivamente. Sin embargo, esta variación estadísticamente no es significativa (nivel de confianza de 95%).

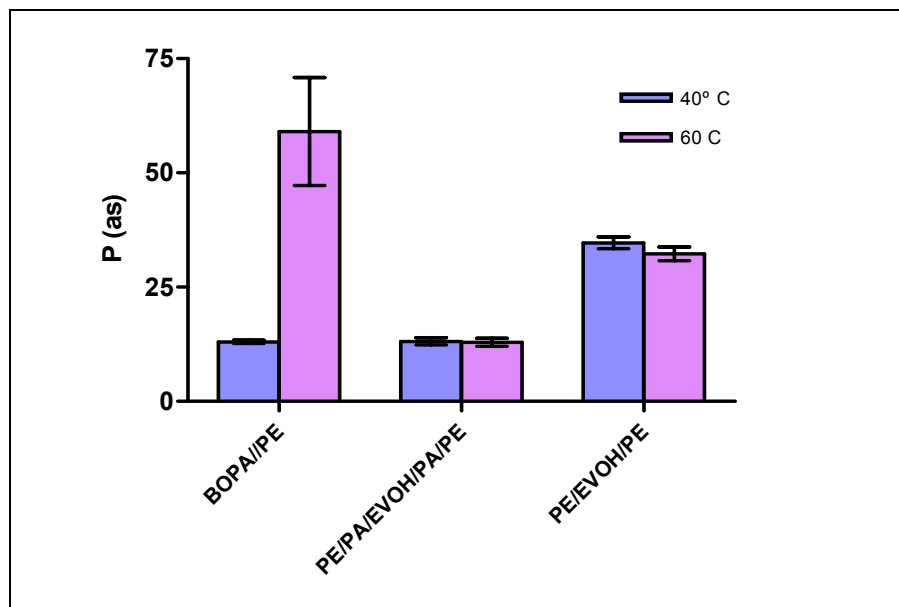


**Figura 22.** Curva de masa de naftaleno permeada a través de **BOPA//PE** a 40° C (●) y 60° C (○).

De acuerdo a los valores experimentales de P obtenidos en los film multicapas (figura 23), se observa que a 40° C la permeabilidad de los film BOPA//PE y PE/PA/EVOH/PA/PE presentan permeabilidades similares al naftaleno y menor a la permeabilidad exhibida por el film de PE/EVOH/PE. Sin embargo, a 60° C, el film de BOPA//PE aumenta la permeabilidad. Uno de los principales motivos que provoca este cambio en el coeficiente de permeabilidad, es que la PA6, presente en este film, presenta su Tg a 50° C, por lo cual al aumentar la temperatura por sobre su Tg, cambia la estructura cristalina del polímero aumentando el porcentaje de volumen libre, lo que favorece la movilidad y la capacidad de absorción de naftaleno dentro de la matriz. La PAMXD6, en cambio, en su estructura posee un grupo aromático, lo que genera un polímero más estable, con alta polaridad, con excelentes propiedades mecánicas, mejor estabilidad térmica, hidrolítica y oxidativa (Marcos-Fernández y col, 2001), además de aumentar sus propiedades barreras. Estas características son las que determinan la diferencia de permeabilidad a 60° C entre los film con poliamida a 60° C.

Los resultados obtenidos de permeabilidad a naftaleno a través de BOPA//PE, PE/PA/EVOH/PA/PE y PE/EVOH/PE, no eran los esperados inicialmente, ya que generalmente se considera al EVOH como material altamente barrera al oxígeno (0,5 cc /m<sup>2</sup> día atmósfera, a 23° C, espesor de 20 μm y 60% RH) y por lo general los materiales altamente barrera al oxígeno lo son también para los aromas. Sin embargo, en este caso los resultados obtenidos apuntan a que la barrera al naftaleno es aportado por la

poliamida y no el EVOH, a pesar de que la PA no presenta tan buena barrera al oxígeno (PA6= 40 cc /m<sup>2</sup> dia atmósfera y PAMXD6= 2,8 cc /m<sup>2</sup> dia atmósfera, a 23° C, espesor de 20 μm y 60% RH).



**Figura 23.** Valores de coeficiente de permeabilidad de Naftaleno a través de **BOPA//PE** , **PE/PA/EVOH/PA/PE** y **PE/EVOH/PE** a distintas temperaturas.

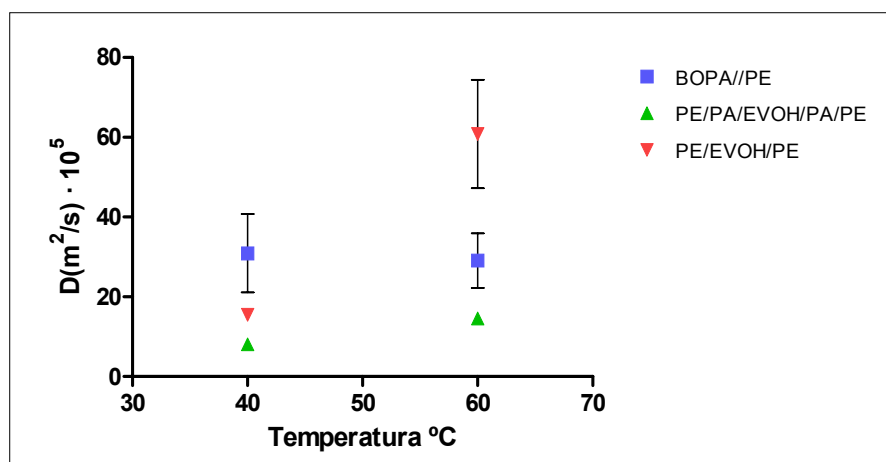
Material	COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD (as =10 <sup>-18</sup> kg·m/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)	
	40° C	60° C
<b>BOPA//PE</b>	<b>12,9 ± 0,5</b>	<b>59 ± 17</b>
<b>PE/PA/EVOH/PA/PE</b>	<b>13 ± 1</b>	<b>13 ± 1</b>
<b>PE/EVOH/PE</b>	<b>35 ± 2</b>	<b>32 ± 2</b>

**Tabla 7.** Valores de coeficiente de permabilidad promedio a través de **BOPA//PE**, **PE/PA/EVOH/PA/PE** y **PE/EVOH/PE**.

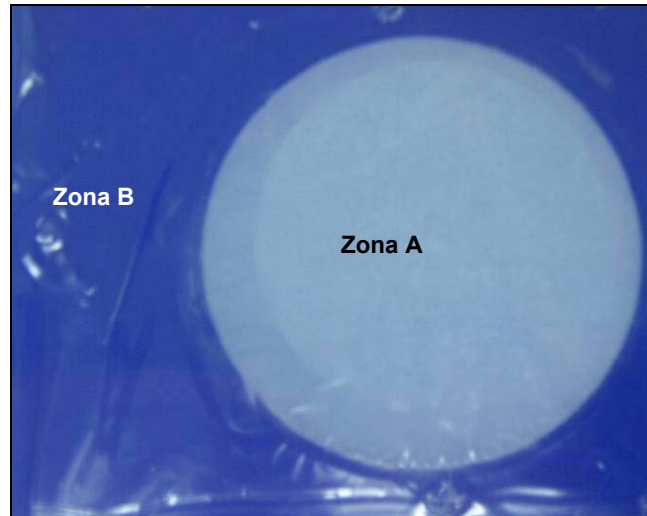
En la figura 24 se presentan los valores experimentales de coeficiente difusión para los film multilaminares. En comparación a los valores de difusividad a través de las poliolefinas, las estructuras complejas presentan mayor valor de coeficiente de difusión, debido a que tanto las poliamidas y el EVOH, presentan polaridad distinta al permeante, por tanto, el proceso de difusión es el principal factor que influye en la permeabilidad de naftaleno. Además, la difusión aumenta con la temperatura tal como se observa con el



comportamiento de los film PE/PA/EVOH/PA/PE y PE/EVOH/PE. Por el contrario, el coeficiente de difusión de BOPA//PE, permanece constante debido a que la PA6 de este film, ha sido biorientada y por tanto disminuye el porcentaje de volumen libre dentro de la matriz. Sin embargo, como a 60° C, esta poliamida ha cambiado su estructura cristalina, el proceso que se ve favorecido es la adsorción de naftaleno, provocando un cambio en la estructura, aumentando la rigidez del material y modificando el color, debido a la incorporación de naftaleno al interior de la matriz polimérica. En la figura 25, se observa como el naftaleno queda inserto en la matriz polimérica, debido a que el material plástico es transparente, se utiliza un medio de contraste de color azul (zona B), la zona A que está de color blanco es el cambio de color adquirido por el film debido a la presencia de cristales de naftaleno dentro de la estructura. Cuando este film con naftaleno al interior de la matriz, se deja en un ambiente que no presenta saturación de naftaleno, al ser este un compuesto semivolátil, el film comienza con la etapa de desorción, obteniendo nuevamente el material plástico transparente en alrededor de 45 días.

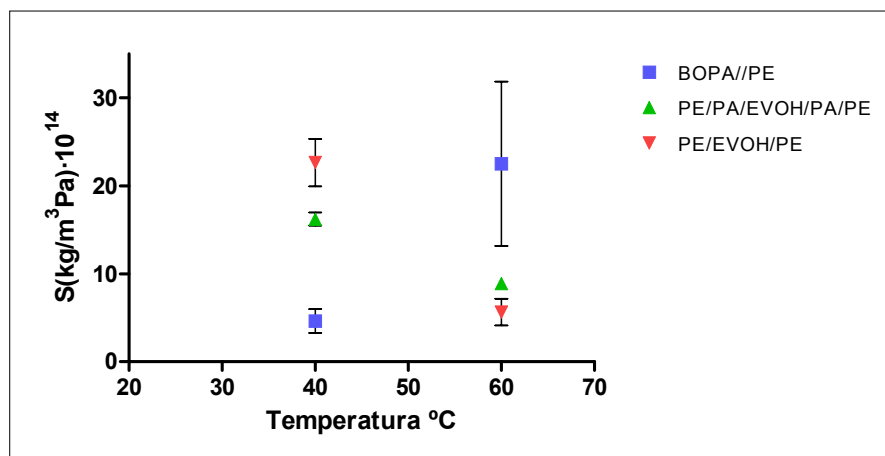


**Figura 24.** Valores de coeficiente de difusión de Naftaleno a través de **BOPA//PE**, **PE/EVOH/PE** y **PE/PA/EVOH/PA/PE** a distintas temperaturas.



**Figura 25.** Sorción de naftaleno a través de **BOPA//PE**

Los valores de los coeficientes de solubilidad obtenidos teóricamente para los film multicapa, se presentan en la figura 26. Se observa que la solubilidad para PE/EVOH/PE y PE/PA/EVOH/PA/PE, disminuye con la temperatura. En el caso del film BOPA//PE, como se describió con anterioridad, el aumento de temperatura, favorece la absorción de naftaleno en la matriz, por tanto la solubilidad de este compuesto aumenta con la temperatura, esto explicaría que a diferencia de los otros materiales multicapa, aumenta S con la temperatura.



**Figura 26.** Valores de coeficiente de solubilidad de Naftaleno a través de **BOPA//PE**, **PE/EVOH/PE** y **PE/PA/EVOH/PA/PE** a distintas temperaturas.

Ahora bien, si se comparan los resultados obtenidos de permeabilidad al oxígeno entre los film estudiados (tabla 2), se puede inferir que no existe relación directa entre la permeabilidad del naftaleno y la del oxígeno, principalmente debido a que la permeabilidad a naftaleno a través de los film, es mayor que la permeabilidad al oxígeno. Por tanto, un material que es barrera al oxígeno no necesariamente es barrera a los aromas como el naftaleno.

#### **IV.4. Efecto de la temperatura en la permeabilidad de los film en estudio**

Los resultados estadísticos al analizar la influencia de la temperatura sobre la permeabilidad de los film de estructuras simples (PE y OPP), muestran que existen diferencia significativa en la permeabilidad a naftaleno entre los films, a 25° C y 40° C, con un nivel de confianza del 95%. Esta diferencia entre los films, se debe principalmente al proceso de orientación al cual el polipropileno es sometido, que disminuye la fracción de volumen libre y por tanto disminuye la difusión del permeante. Sin embargo a 60° C no existen diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre la permeabilidad de las muestras.

El análisis estadístico entre los films complejos analizados, permite observar que a 40° C no existen diferencias significativas entre BOPA//PE y PE/PA/EVOH/PA/PE con un nivel de confianza de 95%, esto es debido a que a esta temperatura no hay variación en las propiedades físicas, es decir, no hay variación en la estructura cristalina de los polímeros polares (PA y EVOH) que conforman estos materiales que favorezca la permeabilidad de naftaleno. Por el contrario el film PE/EVOH/PE, presenta diferencia estadísticamente significativa con los otros film, en la permeabilidad a naftaleno. Esto puede deberse a que la estructura química del EVOH es menos polar que la poliamida y, como la polaridad es un importante factor en el proceso de solubilidad del permeante, debido a que un permeante es más soluble en un material que presenta polaridad similar. Como el naftaleno es un compuesto apolar será más soluble en PE/EVOH/PE que en las estructuras complejas que presentan poliamida y por lo tanto el coeficiente de permeabilidad es mayor.

A 60°C, el análisis estadístico refleja que no existen diferencias significativas entre los films BOPA//PE y PE/EVOH/PE; y en los films PE/PA/EVOH/PA/PE y PE/EVOH/PE con un nivel de confianza de 95%. Sin embargo, si existen diferencias significativa ( $p > 0,05$ ), entre los valores de coeficiente de permeabilidad para los films BOPA//PE y PE/PA/EVOH/PA/PE, debido principalmente al cambio de la estructura cristalina de la PA6.

## V. CONCLUSIONES

La permeabilidad al naftaleno, a través de films plásticos utilizados en contacto directo con los alimentos, fue determinada utilizando el método de aumento de concentración en celda de permeabilidad acoplado al análisis de cromatografía gaseosa. Además este método resulta ser lineal, preciso y repetible en el intervalo de 0,332-33,2 ng de naftaleno, y utilizando como material problema PE a 25° C.

El método de toma de muestra con jeringa gaseosa es poco sensible, debido a que en ocasiones no se detectó la presencia de naftaleno en el cromatógrafo, a pesar de que sensorialmente era evidente que naftaleno había permeado a la cámara de baja concentración. Por esto,

Se propone como método de incremento de sensibilidad, la microextracción en fase sólida (SPME), debido a que es un método selectivo, específico para el analítico y altamente sensible.

La polaridad del permeante y del film polimérico influye en el proceso de permeabilidad, debido a que el permeante es absorbido más fácilmente en un film polimérico que presente una polaridad similar. Los resultados muestran que las poliolefinas (PE y OPP), polímeros apolares, presentan alta permeabilidad al naftaleno, alcanzado el estado de equilibrio con el medio saturado alrededor de 2,5 horas de exposición con el medio saturado de naftaleno. Si bien, tanto polietileno como polipropileno presentan su Tg por debajo de la temperatura ambiente, el mecanismo de orientación a la cual es sometido el polipropileno disminuye la difusión de naftaleno, observando diferencia significativa en la permeabilidad observada a través de polietileno.

Los film multicapa de BOPA//PE, PE/PA/EVOH/PA/PE y PE/EVOH/PE presentaron barrera al naftaleno, debido a la presencia de polímeros polares (poliamidas y EVOH) que disminuyen la solubilidad del naftaleno a través del film en que se encuentran. Sin embargo, las poliamidas son las que presentan mejor barrera al naftaleno debido a que a su vez son altamente selectivas.

Finalmente, un material que es barrera al oxígeno no necesariamente es barrera a los aromas como el naftaleno y por tanto, no es un referente a su capacidad barrera a los distintos gases que forman parte del medio ambiente externo donde son almacenados los productos terminados.

## VI. REFERENCIAS

- **Arora ,DK; Hansen, AP; Armagost, MS.** Sorption of flavour compounds by low-density polyethylene film. *J Food Sci* (56:1421-1423) 1991.
- **Boersma, A; Cangioalosi, D; Picken,SJ.** Mobility and solubility of antioxidants and oxygen in glassy polymers. III Influence of deformation and orientation on oxygen permeability. *Polymer* (44:2463-2471) 2003.
- **Chile potencia alimentaria.** [www.chilepotenciaalimentaria.cl](http://www.chilepotenciaalimentaria.cl), [consulta 26 de mayo de 2007].
- **Chou, L; Lee, I.** The behaviour of ethylene vinyl alcohol amorphous nylon blend in solid-phase thermoforming. *J Plastic film and sheeting.* (13:74-93) 1997.
- **Crack, J; Park, GS** Difusión in polymers. *Academia Press, London.* (1968).
- **Duncan, B; Urquhart, J; Roberts, S.** Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers. (NPL Report DEPC MRP 012) 2005.
- **Franz, R.** Permeation of volatile organic compounds across polymer film-Part I: Development of a sensitive test method suitable for high-barrier packaging films at very low permeant vapour pressures. *Packaging Technology and Science* (6,91-102) 1993.
- **Gavara, R ; Hernández, R.** Consistency test for continuous flow permeability experimental data. *J Plastic Film Sheeting* (9:126-1138) 1993.
- **Gavara, R; Catalá, R; Hernández-Muñoz, P; Hernández, R.** Evaluation of permeability through permeation experiments: Isostatic and Quasiisostatic method compared. *PackagingTechnology and Science.* (9;215-224) 1996.
- **Guarda, A; Galotto, MJ.** En: Alvarado J y Aguilera JM (Ed) Propiedades físicas de materiales plásticos. España, Acribia,S.A. 2001.pp 285-308.
- **Hernandez, R; Selke, S; Culter, J.** Plastics packaging: properties, processing, applications and regulations. Alemania, Hanser Publisher, 2000. 425p.

- **Hernández, RJ; Gavara, R.** Plastic packaging-methods for studying mass transfer interactions. *Pira International, Leatherhead, UK*, (pp 53)1999.
- **Hernández-Muñoz, P; Catala, R; Gavara, R.** Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants. *Food Addit Contam* (18:673-682) 2001.
- **Hernández-Muñoz, P; Catalá, R; Hernández, R; Gavara, R.** Food aroma mass transport in metallocene ethylene-based copolymers for packaging applications. *J Agric Food Chem* (46:5238-5243)1998.
- **Hirose, K, Harte, BR; Giacín, JR; Stine, C.** Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties. *Food and Packaging Interactions*, Ed by Hotchkiss JH. ACS Symposium Series 365, American Chemical Society, Washington DC.28-41, 1998.
- **Hopfenberg, HB; Stannett, V.** The difusión and sorption of gases and vapours in glassy polymers. *The Physics of Glassy Polymers, edited by RH Harward, Applied Science Publishers, London 1<sup>st</sup> edition*, 1973.
- **Hotchkiss, JH.** Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food Addit Contam* (14:601-607) 1997.
- **Jasse, B; Seuvre, AM; Mathlouthi, M.** Permeability and structure in polymeric packaging materials. *Food Packaging and Preservation Mathlouthi M ed*, (1-22) 1994.
- **Leufven, A; Stoellman, U.** Polymer film as aroma barriers at different temperatures. *Z. Lebensm. Unters Forcsch* (194: 355- 359) 1992.
- **Maeda, Y; Paul, DR.** Effect of antiplasticization on gas sorption and transport. III Free volumen interpretation. *J Polym Sci, Polym Phis Ed.* (25, 1005-1016) 1987.



- **Marcos-Fernández, A; Lozano, A; de Abajo, J; de la Campa, J.** Novel aromatic polyamides with 1,3-benzoxazole groups in the main chain. 1. Polymers derived from 2-(4-carboxyphenyl) benzoxazole-5- and 6-carboxylic acids. Synthesis and characterization. *Polymer* (42:7933-7941)2001.
- **Mitsubichi Gas Chemical CO.** [www.gasbarriertechnologies.com/ds\\_gasbar.html](http://www.gasbarriertechnologies.com/ds_gasbar.html) [5 de Mayo de 2007])
- **Nielsen, TJ; Jägerstad, IM.** Flavour scalping by food packaging. *Trends in Food Sci & Technol* (5:353-356) 1994.
- **Perry, A; Janusz, P.** Sampling and determination of formaldehyde using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *Anal. Chem* (70:2311-2320) 1998.
- **Pretel, M; Serrano, M; Martinez, G; Riquelme, F and Romojaro, F.** Influence of films of different permeability on ethylene síntesis and ripening of MA-packaged apricots. *Lebensm-Wiss. U.-Technol* (26,8-13) 1993.
- **Prochile.** [www.prochile.cl/noticias/noticia.php?sec=6868](http://www.prochile.cl/noticias/noticia.php?sec=6868) , [5 de Mayo de 2007]
- **Quast, D G; Karel, M.** Development of a mathematical model for oxidation of patato chips as function of oxygen pressure, extent of oxidation, and equilibrium relative humidity. *J Food Sci* (37:673) 1972.
- **Quezada, JA; Debeaufort, F; Voilley, A.** Interactions between aroma and edible films. 1 permeability of methylcellulose and low-density polyethylene films to methyl ketones. *J Agric Food Chem.* (47:108-113) 1999.
- **Rubino, M; Tung, M; Yada, S; Britt, I.** Permeation of oxygen, water vapor, and limonene trough printed and unprinted biaxially oriented polypropylene films. *J Agric Food Chem* (49:3041-3045) 2001.
- **Sarantópoulos, C; de Oliveira, L; Padula, M; Coltro, L; Vercelino, R; Corrêa, E.** Embalagens plásticas flexíveis: Principias polímeros e avaliação de propiedades. Brasil, (ISBN-85-7029048-9) 2002.

- **Simmons, J.** Alkyl substituted polyimide, polyamide and polyamide-imide gas separation membranes. (US Patent 5,266,100) 1993.
- **Treybal, RE.** Chemical Engineering Series. Mass Transfer Operations. *McGraw-Hill Inc.* 1980.
- **US Environmental Protection Agency.** [www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/naphthal.html](http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/naphthal.html) [5 de Mayo de 2007]).
- **Van Willige, RWG.** Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials. (ISBN 90-5808-640-2) 2002.
- **Varsani, J.** Permeability of polymer. In: *Food Packaging and Preservation*. Theory and Practice. Matholouthi M (Ed.). 1986. Elsevier Applied Science Publishers.

## VII. ANEXOS

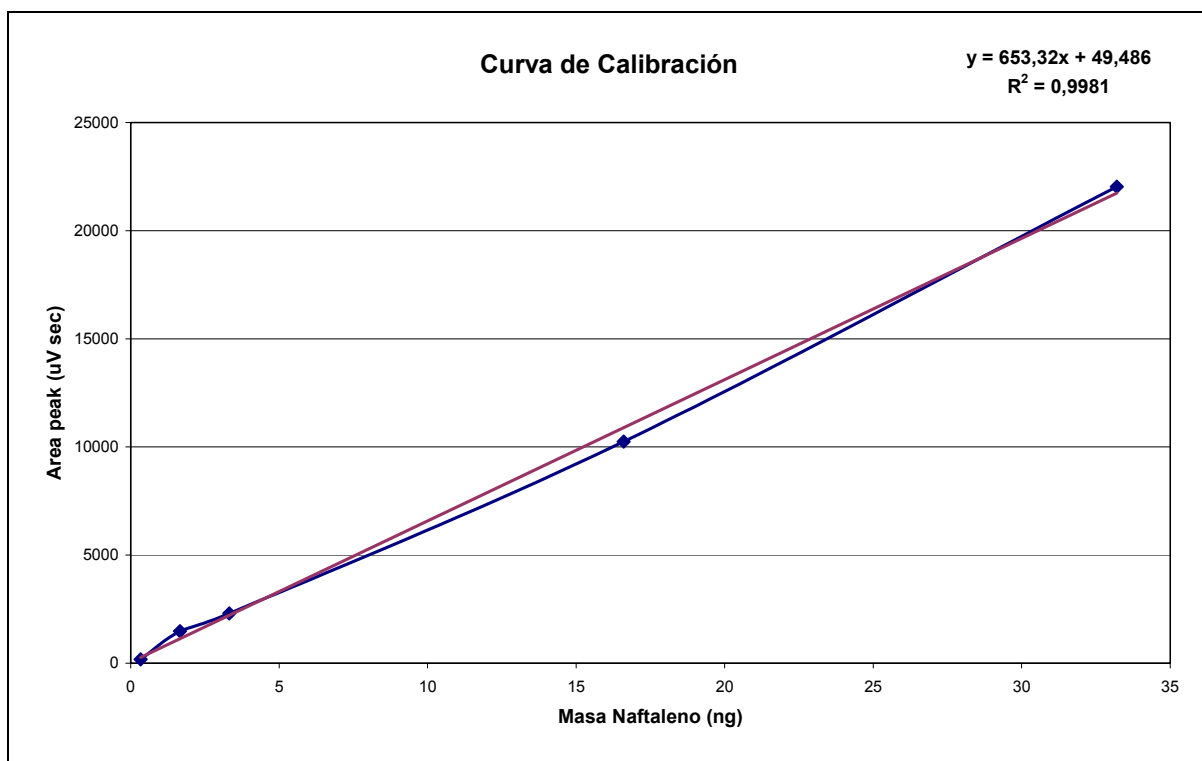
### VII.1 ANALISIS DE NAFTALENO

#### a) Curva de calibración

Masa de naftaleno (ng)*	Area peak (uV·sec)**
0,332	181,87
1,66	1485,14
3,32	2298,73
16,6	10250,26
33,2	22036,96

\* ng: nanogramos

\*\* uV·sec: microvolts por segundos



Curva de Calibración

b) **Determinación del límite de detección y cuantificación**

Blancos	Area peak	Masa permeada en ng (curva)
1	181,87	0,20
2	131,18	0,12
3	151,36	0,16
4	205,48	0,24
5	105,54	0,08
6	121,58	0,11
7	178,68	0,2
8	198,2	0,23
9	187,3	0,21
10	168,32	0,18
<b>Promedio</b>		<b>0,17</b>
<b>Desv. Estandar</b>		<b>0,05</b>
<b>LOD</b>		<b>0,16</b>
<b>LOQ</b>		<b>0,52</b>

c) **Calculo de presión de Naftaleno en cámara de alta concentración**

Asumiendo el comportamiento de gases ideales

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

	60°C	40°C	25°C
<b>n(g/mol)</b>	6,12 x10 <sup>-07</sup>	2,53 x10 <sup>-07</sup>	1,15 x10 <sup>-07</sup>
<b>V(L)</b>	0,098	0,098	0,098
<b>R(L atm/mol °K)</b>	0,082	0,082	0,082
<b>T(°K)</b>	333	213	298
<b>Presion naftaleno(atm)</b>	1,70 x10 <sup>-05</sup>	4,49 x10 <sup>-05</sup>	2,87 x10 <sup>-05</sup>
<b>Presion naftaleno (Pa)</b>	17,20	4,55	2,91

## VII.2 Cálculo de permeabilidad a naftaleno

### a) Permeabilidad a Naftaleno a 60° C

Materiales	dQ/dT (kg/s) promedio	Permeabilidad (kg m/m <sup>2</sup> s Pa)	Permeabilidad(as)
PE	$9,34 \times 10^{-12}$	$4,06 \times 10^{-15}$	4057,5
OPP	$1,52 \times 10^{-11}$	$1,54 \times 10^{-15}$	1541,1
BOPA//PE	$1,21 \times 10^{-13}$	$5,90 \times 10^{-17}$	59,0
PE/EVOH/PE	$6,24 \times 10^{-14}$	$3,23 \times 10^{-17}$	32,3
PE/PA/EVOH/PA/PE	$1,97 \times 10^{-14}$	$1,29 \times 10^{-17}$	12,9

### b) Permeabilidad a Naftaleno a 40° C

Materiales	dQ/dT (kg/s) promedio	Permeabilidad (kg m/m <sup>2</sup> s Pa)	Permeabilidad(as)
PE	$4,19 \times 10^{-12}$	$8,80 \times 10^{-15}$	8801,4
OPP	$5,39 \times 10^{-12}$	$2,65 \times 10^{-15}$	2647,5
BOPA//PE	$5,49 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-17}$	13,0
PE/EVOH/PE	$1,39 \times 10^{-14}$	$3,47 \times 10^{-17}$	34,7
PE/PA/EVOH/PA/PE	$4,14 \times 10^{-15}$	$1,31 \times 10^{-17}$	13,1

### c) Permeabilidad a Naftaleno a 25° C

Materiales	dQ/dT (kg/s) promedio	Permeabilidad (kg m/m <sup>2</sup> s Pa)	Permeabilidad(as)
PE	$1,42 \times 10^{-12}$	$4,66 \times 10^{-15}$	4663,6
OPP	$1,66 \times 10^{-13}$	$1,27 \times 10^{-16}$	127,1

### VII.3 Cálculo de Difusión de naftaleno

#### a) Difusión de Naftaleno a 60° C

<b>Materiales</b>	<b><math>\tau</math> (s) promedio</b>	<b>D (m<sup>2</sup>/s)</b>
PE	$5,34 \times 10^{-5}$	3,0
OPP	$2,06 \times 10^{-4}$	0,26
BOPA//PE	$6,82 \times 10^{-6}$	29,08
PE/EVOH/PE	$3,62 \times 10^{-6}$	60,83
PE/PA/EVOH/PA/PE	$2,32 \times 10^{-5}$	14,56

#### b) Difusión de Naftaleno a 40° C

<b>Materiales</b>	<b><math>\tau</math> (s) promedio</b>	<b>D (m<sup>2</sup>/s)</b>
PE	$3,98 \times 10^{-5}$	3,83
OPP	$2,05 \times 10^{-4}$	0,04
BOPA//PE	$6,73 \times 10^{-6}$	30,93
PE/EVOH/PE	$1,36 \times 10^{-5}$	15,48
PE/PA/EVOH/PA/PE	$4,16 \times 10^{-5}$	8,08

#### c) Difusión de Naftaleno a 25° C

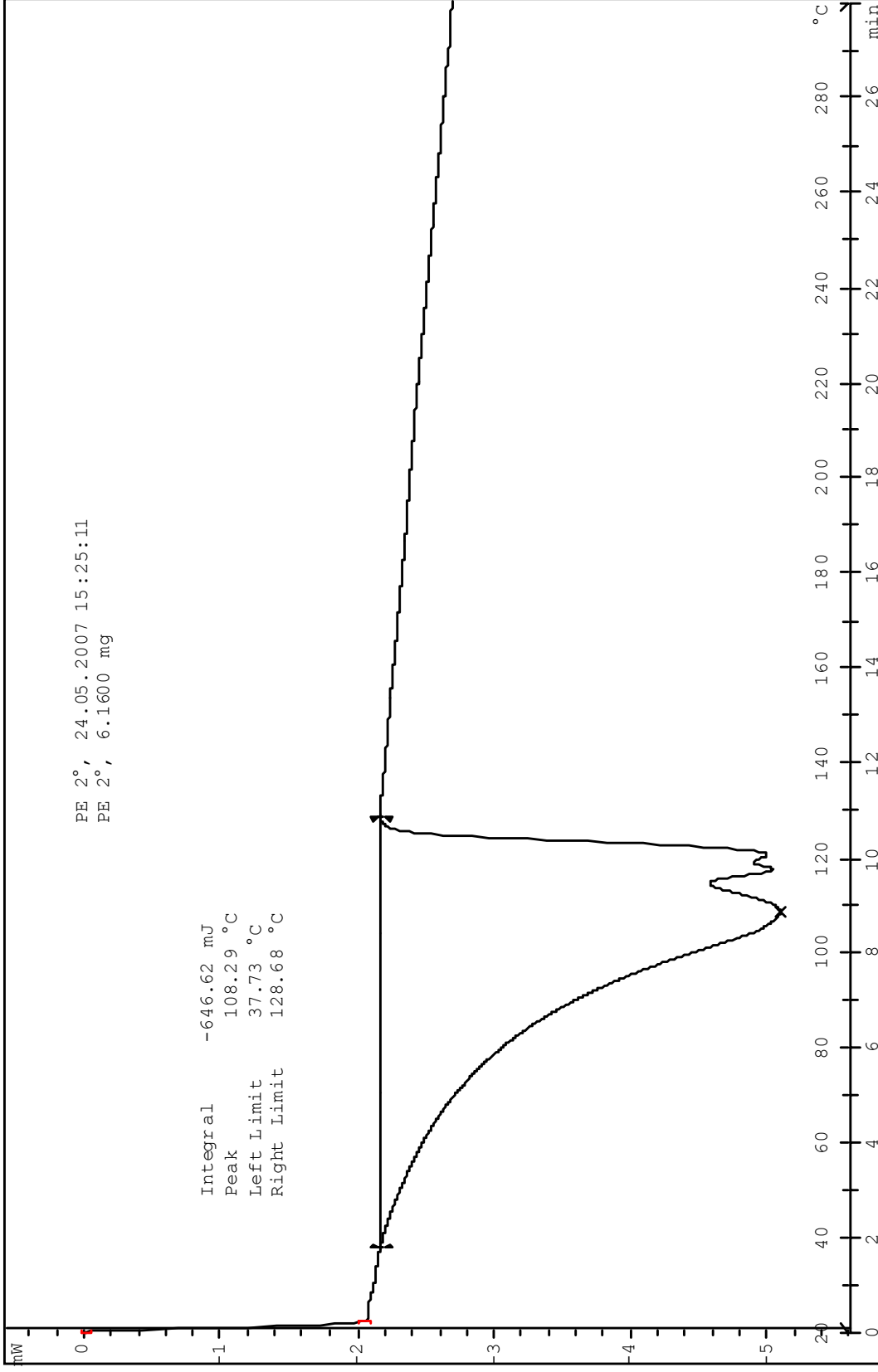
<b>Materiales</b>	<b><math>\tau</math> (s) promedio</b>	<b>D (m<sup>2</sup>/s)</b>
PE	$4,24 \times 10^{-5}$	3,78
OPP	$8,45 \times 10^{-5}$	0,10

## **VII.4 Análisis térmicos**

^exo

Polietileno

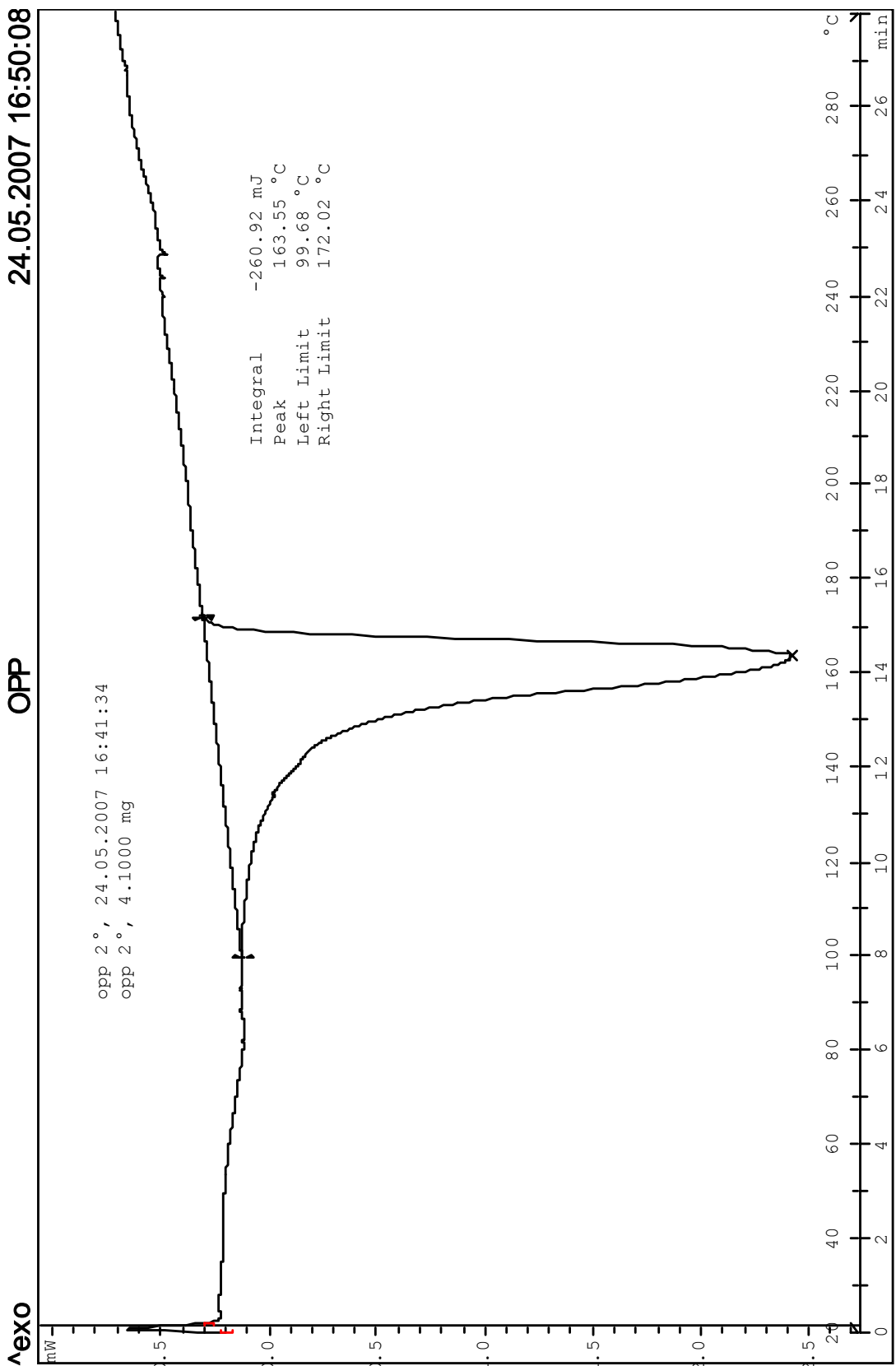
24.05.2007 15:39:08



Universidad de Santiago de Chile: Lab. Prop. Fisicas

METTLER TOLEDO STAR® System

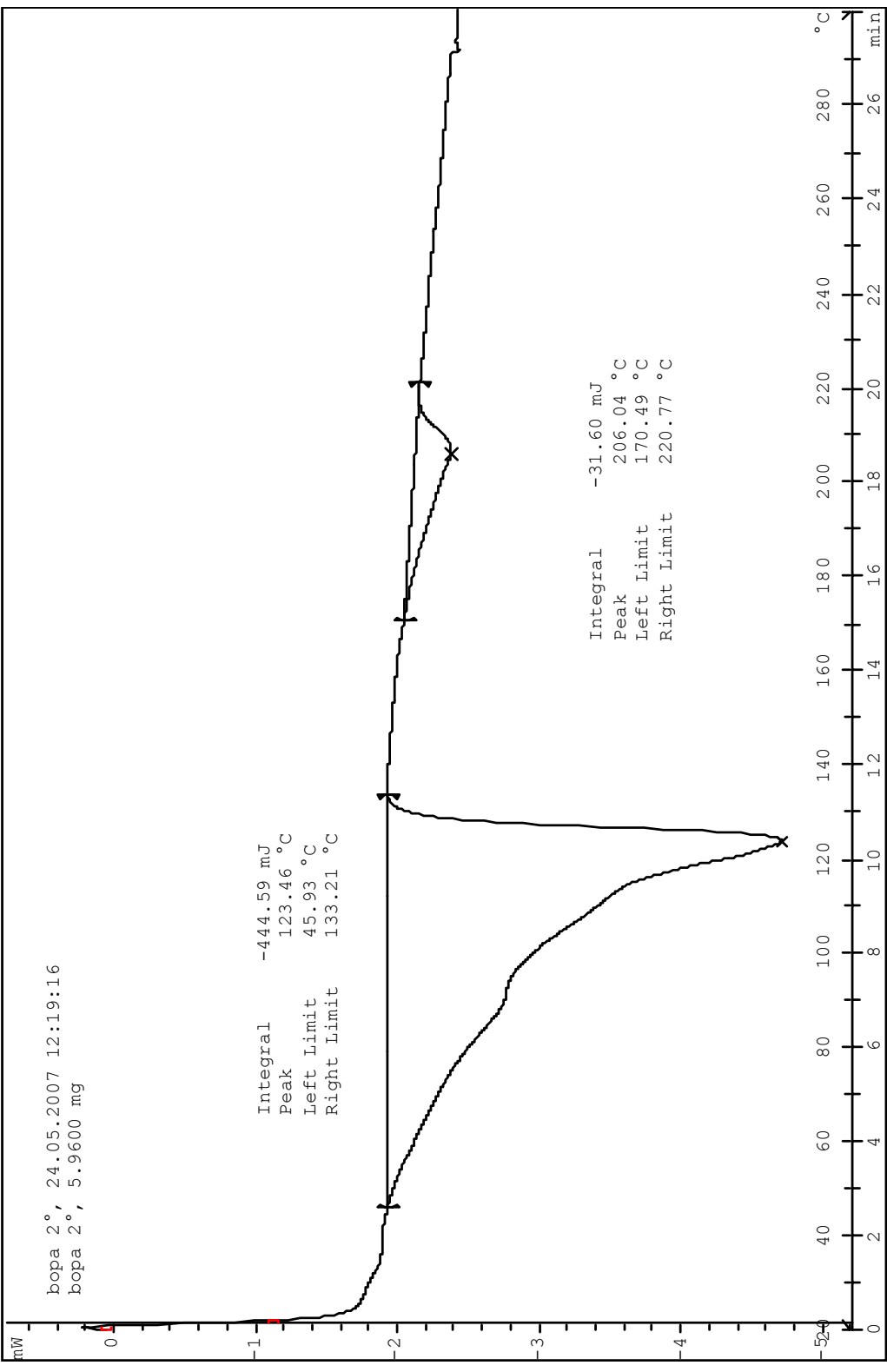




30.07.2007 17:16:36

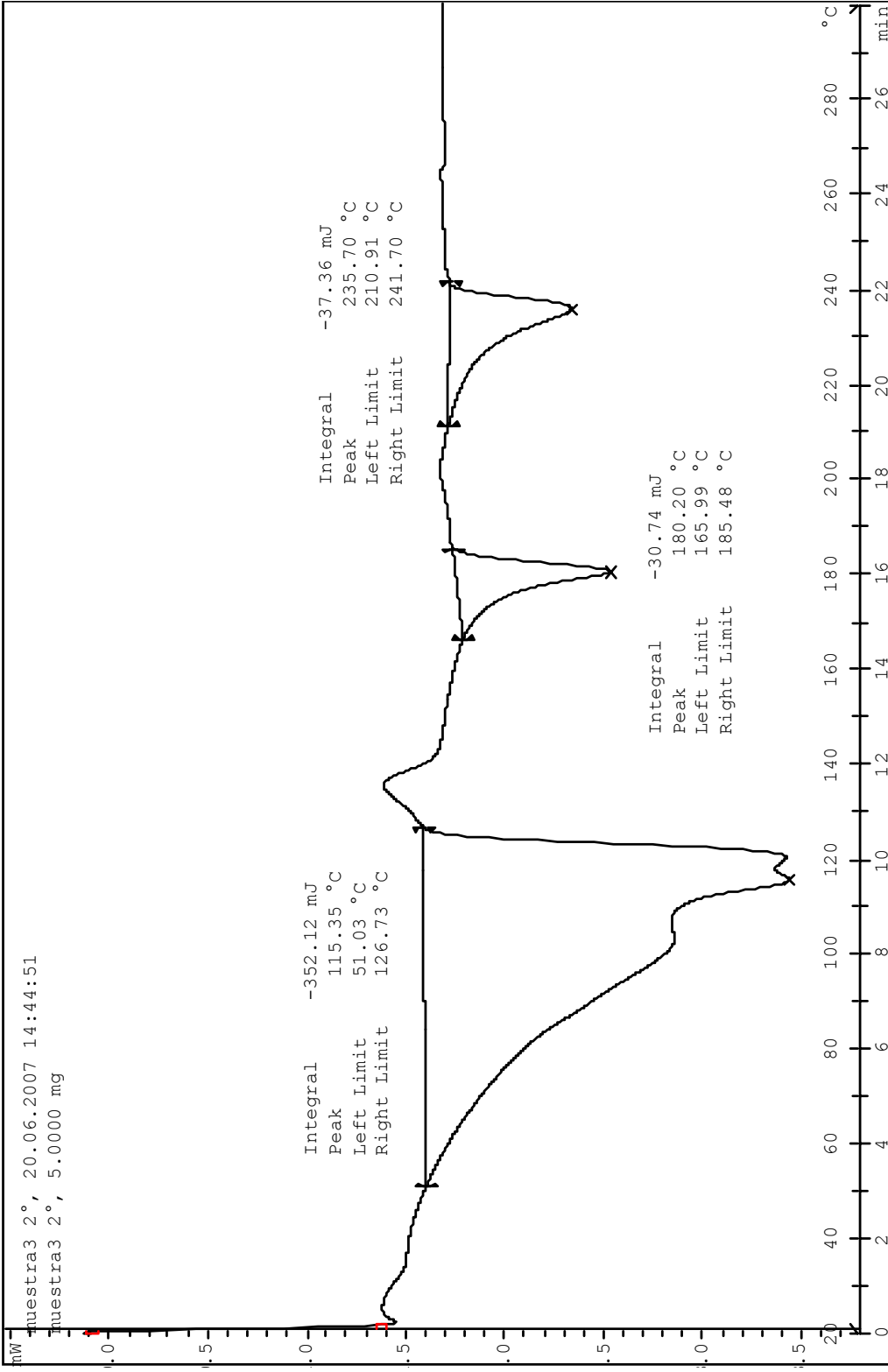
BOPA/PE

^exo



ME特勒托利多 STAR® System

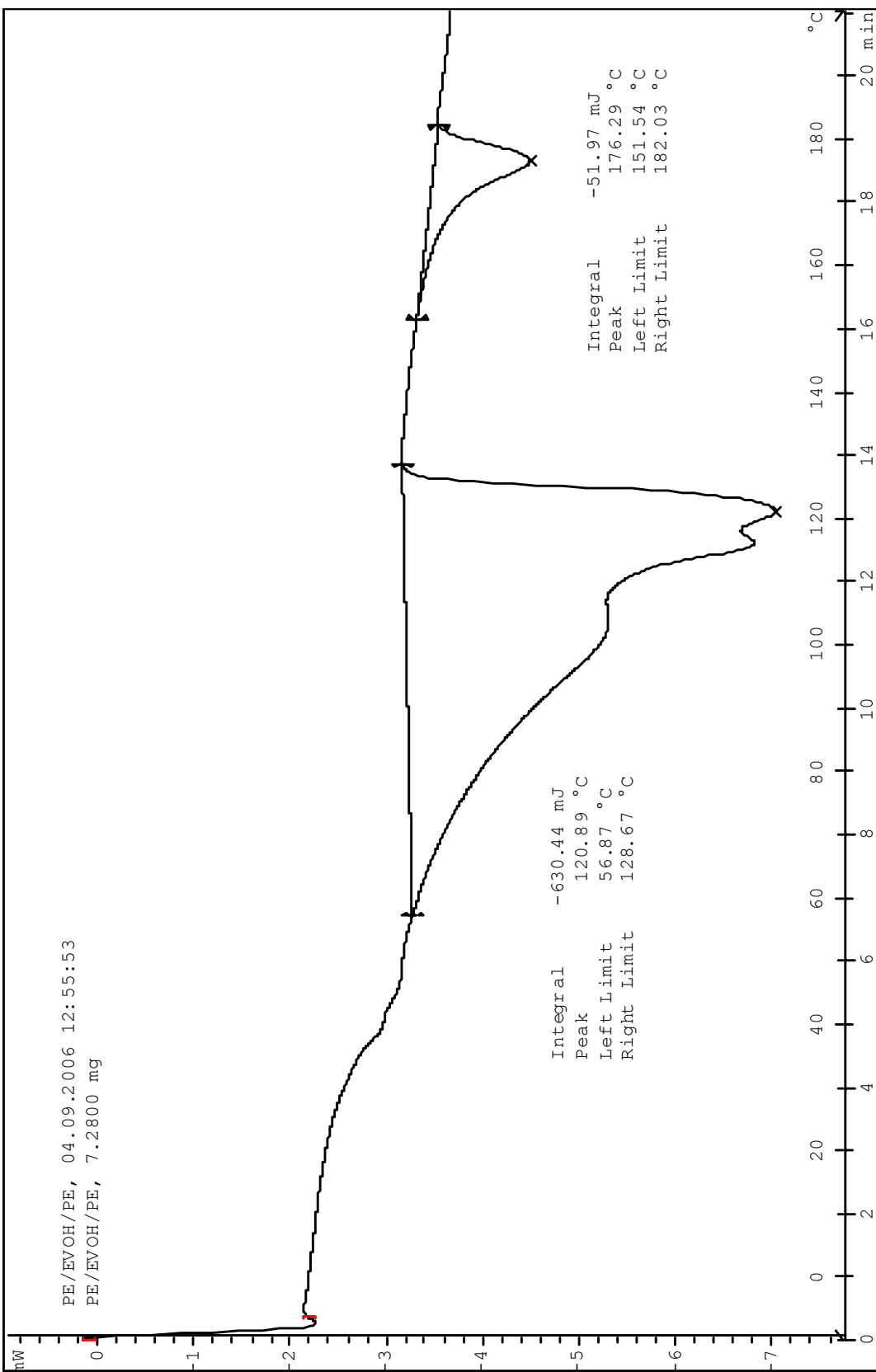
Universidad de Santiago de Chile: Lab. Prop. Fisicas



PE/EVOH/PE 30.07.2007 17:20:03

PE/EVOH/PE

exo



Universidad de Santiago de Chile: Lab. Prop. Fisicas

METTLER TOLEDO STAR® System