BOLETÍN TÉCNICO EMPAQUES BARRERA POLINTER

1 Introducción

Las estructuras multicapas con polietileno en proporción mayoritaria continúan capturando numerosas aplicaciones del sector alimenticio, debido a la alta protección que le confieren al producto (debido a su resistencia mecánica), en adición a su excelente apariencia y su bajo costo. El criterio de selección del empague apropiado es definido por el alimento a contener; así, por ejemplo, alimentos secos como cereales, pasta y galletas requieren alta barrera a la humedad, mientras que las frutas y verduras requieren de un balance adecuado de oxígeno y dióxido de carbono para continuar su ciclo respiratorio una vez empacadas.

En los últimos años, el uso de empaques de atmósfera modificada (MAP por sus siglas en inglés) ha tenido un rápido crecimiento en el segmento de empaques para alimentos. Esta tecnología consiste en modificar la respiración del producto empacado mediante el control de los niveles de oxígeno y dióxido de carbono dentro del empaque, manteniendo la calidad del productoy extendiendo su tiempo de vida útil en estantería. Adicionalmente, los MAP conservan la humedad característica de las frutas y verduras, preservando su frescura y buena apariencia por un largo período de tiempo. La selección de los materiales adecuados juega un papel fundamental a la hora de diseñar un MAP, además de otros factores como lo son:

- ➤ Balance de O₂, CO₂ y vapor de agua adecuado al tipo de alimento a contener.
- Alto brillo y claridad, que permitan al consumidor observar la frescura del producto a través de la estructura.
- Excelente sello y resistencia a la penetración, para mantener el diseño de atmósfera modificada dentro del empaque.

El primero de estos factores es crucial para garantizar la frescura de los alimentos por el máximo tiempo posible. La razón es que estos alimentos aún se encuentran con vida y necesitan de ciertos niveles de oxígeno y humedad para continuar su metabolismo, manteniendo su sabor y apariencia característicadesde que el producto es empacado hasta su consumo final.

2 Recopilación de información básica para el diseño del empaque apropiado

La composición de la atmósfera dentro del empaque depende de la interacción de un número de factores que incluyen la permeabilidad característica del empaque, la respiración del producto y el medio ambiente; es por ello que los requisitos de diseño del empaque deben responder a las necesidadesde cada alimento a contener y a las condiciones ambientales a las que el producto será expuesto. Cada alimento tiene requisitos específicos, diferentes entre sí.

Algunas consideraciones a tomar en cuenta son¹:

- Naturaleza del alimento a ser empacado.
- Temperatura de almacenamiento del producto.
- Área superficial del empaque.
- Peso aproximado del producto a empacar.
- Espesor mínimo del empaque.
- Tasa de respiración del producto a empacar y coeficiente CO₂/O₂ requerido.

La combinación adecuada de las variables antes descritas es la clave para un desempeño exitoso de un MAP. En la Tabla 1 se ilustra como un empaque apropiado aumenta el tiempo de vida útil en estantería de algunos productos.

Tabla 1. Tiempo de vida en estantería estimado para algunos productos².

Producto	Empacado al aire (días)	MAP (días)
Carne de res	4	12
Puerco	4	9
Pollo	6	18
Comidas cocidas	7	28
Pescado	2	10
Pan	7	21
Café	3	548

3 Condiciones óptimas de almacenamiento¹

Niveles de oxígeno: en muchos casos, el tiempo de vida en estantería de los productos puede ser extendido con bajas temperaturas de almacenamiento, en concentraciones de oxígeno de entre 2 y 5%. Sin embargo, otros productos requieren de concentraciones más altas de oxígeno (de 5 a 7%) para extender su vida útil; niveles muy bajos de oxígeno retardan la respiración, pero se corre el riesgo de una descomposición temprana del producto.

Niveles de dióxido de carbono:los niveles óptimos de dióxido de carbono en los empaques suelen variar entre 1 y 20%, ya que las altas concentraciones de CO_2 pueden resultar beneficiosas o perjudiciales dependiendo del tipo de producto. En los empaques para fresas, por ejemplo, el dióxido de carbono actúa como fungicida, preservando el crecimiento de hongos en la fruta; por el contrario, en los empaques para lechuga, una concentración de CO_2 por encima de 2.5% puede causar manchas marrones en el producto, lo cual resulta poco atractivo al consumidor.

Humedad relativa:generalmente, los productos frescos requieren de altos niveles de humedad para mantener su frescura y evitar su pérdida de peso. La humedad relativa recomendada para la mayoría de los vegetales debe estar entre 98 y 100%, mientras que para algunas frutas la humedad relativa requerida debe girar en torno a 90%. Un alto nivel de humedad promueve el crecimiento de hongos en algunos alimentos, mientras que un bajo nivel puede causar una rápida deshidratación del producto.

En la Tabla 2 se listan las condiciones de almacenamiento recomendadas para algunos productos. Usualmente, el nitrógeno es usado como gas inerte para desplazar el oxígeno y dióxido de carbono en los MAP, cuando la aplicación así lo requiera.

Tabla 2. Condiciones de almacenamiento recomendadas para algunos productos².

	Temperatura (°C)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	
	Alimentos que no respiran			
Carne en rebanadas	0 -2	0	80	
Carne roja	0 - 2	30	30	
Pescado	0 - 2	30	40	
Pollo	0 - 2	0	30	
Comidas congeladas (cocidas)	0 - 2	0	20	
Queso	0 - 2	0	0	
Pasta	0 - 5	0	60	
Productos de panadería	20 - 22	0	100	
Alimentos que respiran				
Lechuga	0 - 5	2 - 5	0 - 2	
Manzana	0 - 5	2 - 3	1 - 2	
Brócoli	0 - 5	1 - 2	5 - 7	
Fresa	0 - 5	10	15 - 20	
Champiñón	0 - 5	21	10 - 15	
Tomate	8 - 12	3 - 5	0	
Cambur	12 - 15	2 - 5	2 - 5	
Aguacate	5 - 13	2 - 5	3 - 10	

4 Ecuaciones para el diseño de losMAP

El desarrollo de los MAP se ha llevado a cabo luego de numerosos estudios del comportamiento de alimentos frescos en ambientes de bajos niveles de oxígeno. El objetivo de los MAP es crear una atmósfera equilibrada con el nivel más bajo de oxígeno y el nivel más alto de dióxido de carbono posibles sin perjudicar el producto. Esta atmósfera puede ser alcanzada mediante una armónica interrelación de un conjunto de variables, que en estado de equilibrio pueden ser expresadas de la siguiente manera³:

$$P_{02} = RR_{02}*t*W/[A*(O_{2atm}-O_{2emp})]$$

 $P_{C02} = RR_{C02}*t*W/[A*(CO_{2emp}-CO_{2atm})]$

Donde:

 P_{02} : permeabilidad al oxígeno de la película (ml*mil/m²*h*atm).

P_{CO2}: permeabilidad al dióxido de carbono de la película (ml*mil/m²*h*atm).

RR₀₂: tasa de respiración como consumo de oxígeno del alimento (ml/kg*h).

RR_{CO2}: tasa de respiración como producción de dióxido de carbono del alimento (ml/kg*h).

t: espesor de la película (mil).

W: peso del alimento (kg).

BOLETÍN TÉCNICO EMPAQUES BARRERA POLINTER

A: área superficial del empaque (m²).

(O_{2atm} - O_{2emp}): gradiente de oxígeno entre el exterior e interior del empaque.

(CO_{2emp} - CO_{2atm}): gradiente de dióxido de carbono entre el interior y exterior del empaque.

Esta fórmula resulta muy útil para estimar como los cambios en cada una de las variables en ella implícitas afectan los requisitos de permeabilidad del empaque. En la Tabla 3 se listan las tasas de respiraciónde algunas frutas y vegetales, a diferentes temperaturas de almacenamiento.

Tabla 3. Tasas de respiración aproximadas (en mgCO₂*kg⁻¹*h⁻¹)para alguna frutas y vegetales⁴.

Artículo ·			Tempe	ratura (°	C)	
Articulo	0	5	10	15	20	25
Manzana						
<u>Otoño</u>	3	6	9	15	20	-
<u>Verano</u>	5	8	17	25	31	
Albaricoque	6	-	16	-	40	-
Alcachofa	30	43	71	110	193	-
Espárragos	60	105	215	235	270	-
Aguacate	-	35	105	-	190	-
Cambur	-	-	80	140	280	-
Albahaca	36	-	71	-	167	-
Frijoles						
<u>Habichuela</u>	20	34	58	92	130	-
<u>Largos</u>	40	46	92	202	220	
Remolacha	5	11	18	31	60	-
Mora	19	36	62	75	115	-
Brócoli	21	34	81	170	300	-
Repollo	5	11	18	28	42	62
Zanahoria	15	20	31	40	25	-
Yuca	-	-	-	-	-	40
Coliflor	17	21	34	46	79	92
Apio	15	20	31	40	71	-
Chirimoya	-	-	119	182	300	-
Cereza	8	22	28	46	65	_
dulce	0		20	1 0	05	-
Coco	-	-	-	-	-	50
Cilantro	22	30	-	-	-	-
Pepino	-	-	26	29	31	37

Para hacer la conversión a $mICO_2*kg^{-1}*h^{-1}$ divida por 2 a 0 °C, por 1.9 a 10 °C y por 1.8 a 20 °C.

Los requisitos de permeabilidad para un determinado empaque son alcanzados con la combinación de dos o más materiales en una estructura multicapa (coextrusión o laminación), con el objeto de minimizar los costos y alcanzar el

desempeño deseado en el resto de las propiedades que exija la aplicación. En muchos casos, se requiere el uso de materiales de ingeniería, como EVOH, PA (Nylon), PVDC, etc., aunque, por su costo, se trata de minimizar su uso en la estructura total. No es posible lograr, de modo económico, películas para MAP mediante extrusión monocapa.

La permeabilidad total de la estructura multicapa puede calcularse en función de las contribuciones de cada capa, de la siguiente forma⁵:

$$1/P = [(t_1/P_1) + (t_2/P_2)... + (t_n/P_n)]$$

P: permeabilidad total de la estructura coextruida. **P:** permeabilidad de la capa ide la estructura multicapa (i=1,2,...n).

t_i: espesor de la capa ide la estructura multicapa (i=1,2,...n).

A modo de referencia, en la Tabla 4 se muestran varias estructuras típicas usadas en alimentos no respiran, y en la

Tabla 5 se reportan valores de permeabilidad de algunos materiales comúnmente usados en este tipo de aplicaciones.

Tabla 4. Estructuras típicas empleadas en algunos alimentos que no respiran⁵. (Adh indica adhesivo)

Alimento	Estructura típica
Pescado y	PELBD/EVA
aves	PEAD/EVA
	• PEAD/EVA
Cereal	 PEAD/Adh/EVOH/Adh/EVA
	PEAD/Adh/Nylon/Adh/EVA
Productos de	 PEBD/PELBD/PEBD
panadería	PEAD/EVA
	 PELBD/Adh/Nylon/Adh/PELBD
Queso	• PP/EVA
	 EVA/PVDC/EVA
Leche	 PELBD/Adh/Nylon/Adh/PELBD
Lecrie	PEAD/PELBD+PEBD
Comida	 EVA/PELBD/EVA
congelada	• PELBD
Congelada	PEAD/PEMD/EVA

Tabla 5. Propiedades de barrera de algunos materiales⁶.

Material	OTR (cc*mm/m²/d @ 23°C, 0% RH)	WVTR (g*mm/m²/d @ 37.8°C, 90% RH)
PEBD	163	0.40 - 0.48
PELBD	170	0.32 - 0.48
PEAD	58	0.16 - 0.32
PP	58	0.28
PA6	1.00	4.00 - 8.00
PA66	1.00	4.00 - 8.00
EVOH	0.008	0.80 - 1.80
PVDC	0.058	0.04
PS	136	2.80 - 4.00
Surlyn	78 - 194	0.40 - 3.60

De igual forma, en la Tabla 6 es posible observar los rangos típicos de permeabilidad en empaques destinados a almacenar frutas y verduras.

Tabla 6. Rangos típicos de permeabilidad de empaques para alimentos que respiran⁷.

Propiedad	Rango típico	Función
OTR (cc*mil/100in ² *d)	300-1200	Permitir la respiración del producto
CO ₂ TR (cc*mil/100in ² *d)	1000-5000	Permitir la respiración del producto
WVTR (g*mil/100in ² *d)	<2.5	Prevenir la deshidratación del producto

5 Capturadores de oxígeno⁸

Los capturadores de oxígeno son aditivos que actúan consumiendo el oxígeno presente en el empaque mediante una clásica reacción de oxidación. Un plástico oxidable (comúnmente PET o PA) es usado para la reacción, el cual es catalizado por un metal de transición, usualmente cobalto. La reacción de estos aditivos es desencadenada por la humedad en movimiento a través de la matriz polimérica.

Los capturadores de oxígeno son llamados sistemas activos debido a que la reacción comienza inmediatamente después que entran en contacto con humedad y oxígeno; una vez activos, ellos ejercen su acción hasta que no hay suficiente catalizador para mantener la reacción de oxidación.

Los capturadores de oxígeno son altamente efectivos principalmente durante la primera parte de su ciclo de vida, consumiendo tanto el oxígeno que entra al empaque como el que es generado por el producto empacado. En condiciones ideales de almacenamiento, un empaque apropiadamente aditivado puede fácilmente mantener los niveles de oxígeno alrededor de 1 ppm durante seis meses en estantería.

6 Efectos del procesamiento en la permeabilidad de las películas

En los polímeros semi-cristalizados, el paso de los gases ocurre principalmente por la zona amorfa de la matriz polimérica; por esta razón, los polímeros con mayor grado de cristalización presentan una permeabilidad más baja que aquellos con menor contenido de cristales. Sin embargo, se ha demostrado que las condiciones de procesamiento pueden influir sensiblementeen las propiedades de permeabilidad de las películas, independientemente cristalización arado de del empleado. Así, una película tubular con un meior balance MD/TD de sus moléculas presentará una mayor oposición al paso de los gases que una película totalmente orientada en MD; este principio es descrito en varios estudios9 como "patrón de tortuosidad" (ver Figura 1).

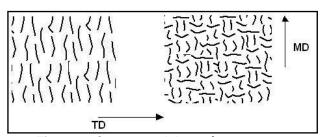


Figura 1. Concepto del patrón tortuoso.

Existen numerosos métodos analíticos muy sofisticados que permiten medir cuan orientada se encuentra la estructura cristalina del polímero en una determinada dirección de la estructura. Sin embargo, una técnica muy sencillapara medir el

BOLETÍN TÉCNICO EMPAQUES BARRERA POLINTER

balance de la película es la determinación del coeficiente de resistencia al desgarre MD/TD.

En la Figura 2 se ilustra el efecto que tiene el balance MD/TD (medido a través de la resistencia al desgarre) en las propiedades de permeabilidad de un PEAD, en donde se observa que las películas con mejor balance (patrón tortuoso) presentan una menor permeabilidad.

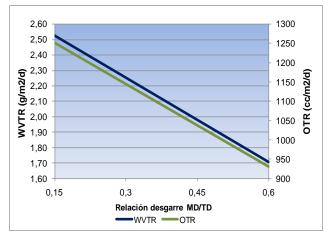


Figura 2. Efecto del balance MD/TD en la permeabilidad al oxígeno y vapor de agua.

Entre las variables que afectan el balance MD/TD y, por consiguiente, la permeabilidad de las películas tubulares se encuentra:

- Relación de soplado (BUR).
- Abertura de boquilla (gap)
- Altura de línea de enfriamiento (ALE).
- Caudal
- Espesor

Tal y como muestra la Figura 3, el balance producido por el aumento del BUR y la disminución del gap tiene un efecto positivo al disminuir la permeabilidad al vapor de agua de las películas tubulares.Del mismo modo, una alta línea de enfriamiento contribuye a la formación de cristales de mayor tamaño, lo que a su vez impide el paso de los gases a través de la película (Figura 4).

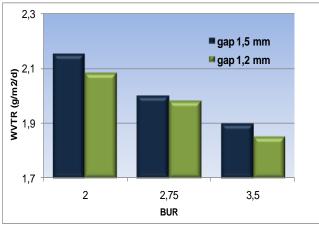


Figura 3. Efecto del BUR y la abertura de la boquilla (gap) en la permeabilidad al vapor de agua⁹.

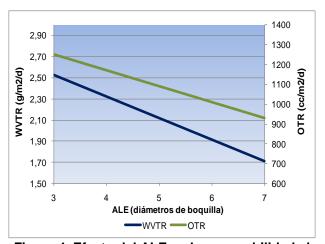


Figura 4. Efecto del ALE en la permeabilidad al oxígeno y vapor de agua.

7 Referencias

- Young, G.L; "Designing Packages for Fresh Cut Produce" in: TAPPI Polymers, Laminations, and CoatingsConference, 1995, pp. 383-387.
- Li Xiong, Modified Atmosphere Packaging, a Fact Book. http://www.msu.edu/~xiongli/Project/FDS4 55/FDS455.html. Accessed september2010.
- 3. Zagory, Devon; "An Update on Modified Atmosphere Packaging of Fresh Produce"in: Packaging International 117, April 1998.
- 4. The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks. Gross, Kenneth, editor. Agricultural



- Handbook Number 66. USDA-ARS, Plant Sciences Institute, Beltsville, MD20705-2350.
- 5. Ed Vargas, Chairman. Film Extrusion Manual. TAPPI PRESS: Atlanta, 1992.
- 6. Macro Letter Sumer 2010, Andrew Erskine and Benjamin Prinsen: Mississauga, 2010.
- 7. Michiels, D.J. "Fresh Produce: Packaging Film's Fastest Growing Market" in: TAPPI Polymers, Laminations and Coating Conference, 1995, pp. 397-405.
- 8. Maul, Peter. "Barrier Enhancement Using Additives" in: Pira International Conference, Fillers, Pigments and Additives for Plastics in Packaging Applications. Decembre 5-6, 2005.Brussels, Belgium, 2005.
- Krohn, James; Rick, Tate; Jordy, Donnie. "Factors Affecting the Permeability of PE Blown Films". Proceedings of the SPE 55th Annual Technical Conference & Exhibits, ANTEC '97, pp. 1654-1658.

Este Boletín fue elaborado por la Gerencia de Mercadeo de Poliolefinas Internacionales, C.A. (POLINTER), con el apoyo de Investigación y Desarrollo, C.A. (INDESCA), en Caracas- Venezuela, en diciembre de 2010 y revisado en enero de 2017.

Si desea hacer algún comentario o sugerencia, agradecemos escriba a la Gerencia de Mercadeo a la dirección electrónica: <u>info@polinter.com.ve</u>, la cual pueden acceder a través de nuestra página web <u>www.polinter.com.ve</u> o de nuestro agente comercial: Corporación Americana de Resinas, CORAMER, C.A. (http://www.coramer.com).

La información descrita en este documento es, según nuestro mejor conocimiento, precisa y veraz. Sin embargo, debido a que los usos particulares y variables de los procesos de transformaciónestán enteramente fuera de nuestro control, el ajuste de los parámetros que permiten alcanzar el máximo desempeño de nuestros productos para una aplicación específica, es potestad y responsabilidad del usuario y confiamos en que la información contenida en el mismo sea de su máximo provecho y utilidad.