

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

“Estudio, caracterización y evaluación de la factibilidad de uso de un envase innovador para la industria alimentaria en el mercado ecuatoriano”

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Andy Rodrigo Alcívar Perdomo

Diker Dannes Mirabá Magallanes

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2018

DEDICATORIA

El presente proyecto lo dedicamos sobre todo a Dios, que con su infinito poder nos ayuda día a día a ser valientes para enfrentar las adversidades de la vida.

A nuestros padres que con esfuerzo y sacrificio nos inculcaron valores como responsabilidad, humildad y perseverancia para poder terminar todo aquello que con fervor nos proponemos, y aunque el camino se torne con momentos difíciles siempre nos han brindado su comprensión, cariño y amor.

A nuestros amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento y experiencia, dotándonos con palabras de aliento para seguir adelante y cumplir con nuestros ideales.

AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros agradecimientos a todo el personal que conforma el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales (LEMAT) que con su mesurada ayuda nos proporcionaron los equipos necesarios para poder realizar los ensayos experimentales. En especial a los técnicos docentes, MSc. Julio Cáceres, MSc. Grace Vera, MSc. José Pilataxi. También a nuestra tutora Ph.D Ana Rivas y cotura MSc. Jenny Venegas que con sus conocimientos y experiencias nos orientaron al éxito del proyecto.

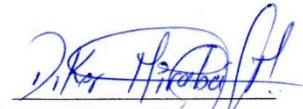
Agradecemos a la institución y maestros por su esfuerzo para llegar a ser un profesional de calidad.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; Andy Rodrigo Alcívar Perdomo y Diker Dannes Mirabá Magallanes damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”



Sr. Andy Rodrigo
Alcívar Perdomo



Sr. Diker Dannes
Mirabá Magallanes

EVALUADORES

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Mirian Checa', written over a horizontal dotted line.

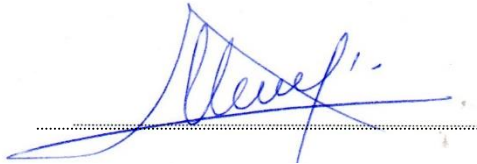
MSc. Mirian Checa

PROFESOR DE LA MATERIA

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ana Rivas', written over a horizontal dotted line.

PhD. Ana Rivas

PROFESOR TUTOR

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Jenny Venegas', written over a horizontal dotted line.

MSc. Jenny Venegas

PROFESOR COTUTOR

RESUMEN

Los alimentos se envasan en recipientes de diversos materiales, donde los polímeros destacan con sus diversas presentaciones, desplazando a los materiales como vidrio y lata, garantizando una vida útil de anaquel de hasta 2 años.

El proyecto planteado involucra la caracterización fisicoquímica de un envase innovador que desea lanzar la empresa cliente al mercado ecuatoriano. Este material polimérico está hecho por el proceso de inyección, en capas de Polipropileno y Etil Vinil alcohol.

En la actualidad, no existe un envase con tales características, que contribuya a retardar reacciones de degradación de los alimentos por la presencia de vapor de agua y oxígeno, además de resistir a las temperaturas de envasado.

La caracterización del envase se llevó a cabo mediante ensayos fisicoquímicos y mecánicos, los que destacan: Análisis Termogravimétricos (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Infrarrojo (FTIR), Análisis de Difracción de Rayos X (XRD) y ensayos mecánicos (tensión y elongación).

Los resultados antes y después del envasado de 21 días, nos ayudan a concluir que en algunas propiedades si existen diferencias significativas como por ejemplo, en el punto de fusión, provocando una reducción en la temperatura de proceso de 130°C cercano a la temperatura de esterilización de 120°C. Además, la resistencia a la deformación también es alterada por la temperatura de autoclave influyendo que el envase usado no se deformara un 32% que a tiempo inicial. Con estas aseveraciones podemos establecer que el envase es viable en un término medio, con ciertas restricciones al trabajar con altas temperaturas.

Palabras Clave: Innovación, adaptabilidad, técnicas de ensayos, propiedades fisicoquímicas.

ABSTRACT

The food is packaged in containers of various materials where the polymers stand out with their various presentations, displacing the materials such as glass and tin, guaranteeing a shelf life of up to 2 years. The proposed project involves the physicochemical characterization of an innovative packaging that wants to launch the client company to the Ecuadorian market. This polymeric material is made by injection process, in layers of polypropylene and ethyl vinyl alcohol.

Currently, there is no such package, which contributes to retarding food degradation by the presence of water vapor and oxygen, as well as withstanding high temperatures.

The characterization of the package was carried out by physicochemical and mechanical tests, which include: Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared analysis (FTIR), X-ray diffraction analysis (XRD) and trials Mechanics (tension and elongation).

The results before and after the 21-day package, help us to conclude that in some properties if there are significant differences such as the decrease in melting point, causing a reduction in the process temperature of 130 °C near the sterilizing temperature of 120 °C.

Furthermore, the resistance to deformation is also altered by the sterilizing temperature influencing the used container deforming 32% less than the container at time 0. With these statements we can establish that the container is viable on average, with certain restrictions when working with high temperatures.

Keywords: *Innovation, adaptability, testing techniques, physicochemical properties.*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS	V
SIMBOLOGÍA	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
CAPÍTULO 1	10
1. Introducción	10
1.1 Descripción del problema	13
1.2 Justificación del problema.....	14
1.3 Objetivos.....	15
1.3.1 Objetivo General	15
1.3.2 Objetivos Específicos	15
1.4 Marco teórico	16
1.4.1 Polipropileno	16
1.4.2 Etil Vinil Alcohol.....	19
1.4.3 Proceso de inyección	23
1.4.4 Tipos de Análisis	24
CAPÍTULO 2.....	29
2. Metodología	29
2.1 Descripción de solución general.....	30
2.2 Características de ensayos a Realizar.....	31
2.2.1 Análisis Termogravimétrico	32

2.2.2	Calorimetría Diferencial de Barrido	33
2.2.3	Análisis Infrarrojo mediante Transformada de Fourier (FTIR)	35
2.2.4	Ensayos mecánicos	37
2.2.5	Difracción de Rayos X (XRD).....	40
CAPÍTULO 3.....		42
3.	Resultados Y Análisis	42
3.1	Análisis Termogravimétrico.....	42
3.2	Calorimetría Diferencial de Barrido.....	45
3.3	Propiedades mecánicas.....	49
3.3.1	Análisis estadístico.....	54
3.4	Difracción de Rayos X	57
3.4.1	Cálculo de distancia Interplanar	58
3.4.2	Valores Indexados del PP Índice de Miller.....	59
3.5	Infrarrojo mediante Transformada de Fourier	60
3.6	Generalidades	62
CAPÍTULO 4.....		63
4.	Conclusiones Y Recomendaciones.....	63
4.1	Conclusiones	63
4.2	Observaciones.....	64
4.3	Recomendaciones	64
BIBLIOGRAFÍA.....		65
ANEXOS.....		69

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
FCNM	Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
FIMCP	Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción
LEMAT	Laboratorio de ensayos metroológicos y de materiales
ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
DTG	Termogravimetría derivada
FTIR	Análisis Infrarrojo mediante Transformada de Fourier
XRD	Difracción de Rayos X
T _g	Temperatura de Transición Vítreo
T _f	Temperatura de fusión
T _c	Temperatura de cristalización
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
EVOH	Etil vinil alcohol
PVOH	Alcohol polivinilo
LDEP	Polietileno de baja densidad
HDEP	Polietileno de alta densidad

SIMBOLOGÍA

m^2	Metros cuadrados
$^{\circ}C$	Grados centígrados
Kg	Kilogramo
n/s	Número de serie
A $^{\circ}$	Amstrong

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Principales materiales usados en el envasado de alimentos en Europa Fuente: (Rubio, 2006)	11
Figura 1.2 Cadena de Polipropileno.....	17
Figura 1.3 Estructura química del EVOH	19
Figura 1.4 Efecto del contenido de etileno sobre las propiedades del EVOH.....	20
Figura 1.5 Permeabilidad del oxígeno según el porcentaje de etileno	23
Figura 1.6 Esquema de la determinación de los parámetros de t_f y t_c	25
Figura 1.7 a) Red plana y b) Red espacial.....	27
Figura 1.8 Red Bidimensional	27
Figura 2.1 Muestras No. 1 y No. 2	29
Figura 2.2 Muestra No. 3	30
Figura 2.3 Analizador térmico SDT- TA Q600.....	32
Figura 2.4 Pequeños cortes de la muestra para una mejor lectura del equipo.	32
Figura 2.5 Esterilización del crisol mediante el uso del mechero.....	33
Figura 2.6 Analizador Térmico DSC Q200 TA Instruments	33
Figura 2.7 Uso de guantes y pinzas para evitar alguna contaminación	34
Figura 2.8 Analizador FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 n/s 84175.....	35
Figura 2.9 Tamaño estándar para lectura de FTIR-Estándar	35
Figura 2.10 Muestras de Polipropileno hecho film	36
Figura 2.11 Prensa Mecánica Carver n/s 160002.....	37
Figura 2.12 Dimensiones de las probetas de tracción según la Norma ISO 527 [(Materials et al., 2003)]	38
Figura 2.13 Troquel Ray-Run RR/HCP EA-024 RR/HCP/147	38
Figura 2.14 Molde de la norma	39
Figura 2.15 Máquina Universal de Ensayos Shimadzu AG-IS-10 KN.....	39
Figura 2.16 Destrucción de los envases para facilitar los cortes	39
Figura 2.17 Calibrador de vernier para medición de espesores.....	40
Figura 2.18 Muestras cortadas según la norma ASTM 638-4.....	40
Figura 2.19 Difractómetro de Rayos X Panalytical X'pert PRO.....	40
Figura 3.1 Intersección de la DTG de los diferentes envases a tiempo inicial y final.	43

Figura 3.2 Temperaturas de descomposición al inicio y final de los envases	44
Figura 3.3 Termograma de polipropileno puro	45
Figura 3.4 Termograma de envase PP+EVOH tiempo inicial	46
Figura 3.5 Termograma de envase PP+EVOH tiempo final.....	47
Figura 3.6 Temperatura de transición vítrea del PP en la muestra M2	48
Figura 3.7 Relación de la carga con respecto al alargamiento para la muestra M1... 50	
Figura 3.8 Relación del esfuerzo sobre la deformación para M1	50
Figura 3.9 Relación de la carga con respecto al alargamiento para la muestra M2... 51	
Figura 3.10 Relación del esfuerzo sobre la deformación para M2	51
Figura 3.11 Relación de la carga con respecto al alargamiento para la muestra M3. 52	
Figura 3.12 Relación del esfuerzo sobre la deformación para M3	53
Figura 3.13 Relación de la carga con respecto al alargamiento de las 3 muestras ... 53	
Figura 3.14 Relación del esfuerzo sobre la deformación para las 3 muestras.....	54
Figura 3.15 Diagrama de caja y bigotes para M2 y M3.....	55
Figura 3.16 Valores de tensión y elongación de las 3 muestras	56
Figura 3.17 Probeta dañada luego de ser analizada en la máquina universal.....	56
Figura 3.18 Termograma XRD de las muestras M1, M2 y M3.....	57
Figura 3.19 XRD de PP indexada	59
Figura 3.20 Análisis FTIR de M1, M2 y M3 con picos característicos	60
Figura 3.21 Diagrama de temperaturas de producción y envasado para PP y EVOH	62
Figura 4.1 Caracterización XRD de EVOH	72
Figura 4.2 Análisis FTIR para el EVOH	73
Figura 4.3 Porcentaje de reducción de masa para muestra M1	74
Figura 4.4 Porcentaje de reducción de masa para muestra M2	75
Figura 4.5 Porcentaje de reducción de masa para muestra M3	76
Figura 4.6 Temperatura de fusión para M1.....	77
Figura 4.7 Temperatura de fusión para M2.....	78
Figura 4.8 Temperatura de fusión para M3.....	79
Figura 4.9 Ensayo de carga vs alargamiento para M1.....	80
Figura 4.10 Ensayo de carga vs alargamiento para M2.....	81
Figura 4.11 Ensayo de carga vs alargamiento para M3.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades de Polipropileno	18
Tabla 1.2 Propiedades físicas según contenido de etileno	21
Tabla 1.3 Propiedades físicas del EVOH.....	22
Tabla 2.1 Prefijos de las muestras.....	30
Tabla 3.1 Resultados de termogravimetría (diferencia de masas).....	43
Tabla 3.2 Temperaturas de los diferentes envases a tiempo inicial y final de degradación	44
Tabla 3.3 Resultados obtenidos por el ensayo DSC.....	48
Tabla 3.4 Parámetros iniciales de cinco probetas para M1	49
Tabla 3.5 Resultados finales del ensayo M1	49
Tabla 3.6 Parámetros iniciales de las 5 probetas para M2	50
Tabla 3.7 Resultados finales del ensayo M2	51
Tabla 3.8 Parámetros iniciales de las 5 probetas para M3	52
Tabla 3.9 Resultados finales del ensayo M3	52
Tabla 3.10 Tabla ANOVA para Carga por muestras M2 y M3.....	54
Tabla 3.11 Valores obtenidos de las propiedades de los 3 envases	56
Tabla 3.12 Determinación de distancia Interplanar.....	58

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La industria alimentaria cada vez se torna más exigente a la hora de elegir un envase, capaz de conservar sus propiedades nutricionales, libres de cualquier contaminación y amigables con el medio ambiente. Un tipo de envase que con características muy importantes es el embalaje de polipropileno que puede usarse como plástico cuyo comportamiento es similar al papel y protege los alimentos, ya está siendo usado por varias empresas en el mundo actual. (Tunceli Projects, n.d.)

Durante las últimas tres décadas, el uso de polímeros como materiales de envasado de alimentos ha aumentado enormemente debido a sus ventajas sobre otros materiales tradicionales. A pesar de esto, el envasado de alimentos aún representa un mercado de alto potencial para materiales poliméricos. La continua búsqueda de innovación para recipientes de alimentos y bebidas se debe principalmente a las necesidades y demandas de los consumidores influenciadas por las cambiantes tendencias mundiales. En los últimos años, se han desarrollado nuevos sistemas de envasado con materiales de alta barrera, en respuesta a que los consumidores han mostrado preferencias por alimentos frescos y exquisitos.(Barkoula, Alcock, Cabrera, & Peijs, 2008)

Los materiales de alta barrera mejoran el rendimiento en cuanto a la resistencia, rigidez, estabilidad dimensional y durabilidad a altas temperaturas. Además, estos materiales tienen propiedades de barrera mejoradas que extiende la vida útil de los productos alimenticios, evitando que la humedad o las sustancias como el oxígeno, etileno o sabores extraños interactúen con los alimentos. La prevención del contacto entre estas sustancias y los alimentos disminuye el riesgo de reacciones adversas que podrían reducir la calidad organoléptica y / o sanitaria del producto (Zehetmeyer, Soares, Brandelli, Mauler, & Oliveira, 2012)

En la era del plástico en constante crecimiento, los polímeros sintéticos como el polietileno (PE) y polipropileno (PP) tienen casi completamente habitado el mundo moderno tal y como se aprecia en la figura 1.1 donde los plásticos representan el 70% del uso y es debido a su amplia gama de buenas propiedades, tales como la durabilidad, la resistencia a los productos químicos, la intemperie, así como el ataque biológico, son utilizados en diversas aplicaciones en diferentes campos (Khan, Kronfli, & Bradley, 2006).

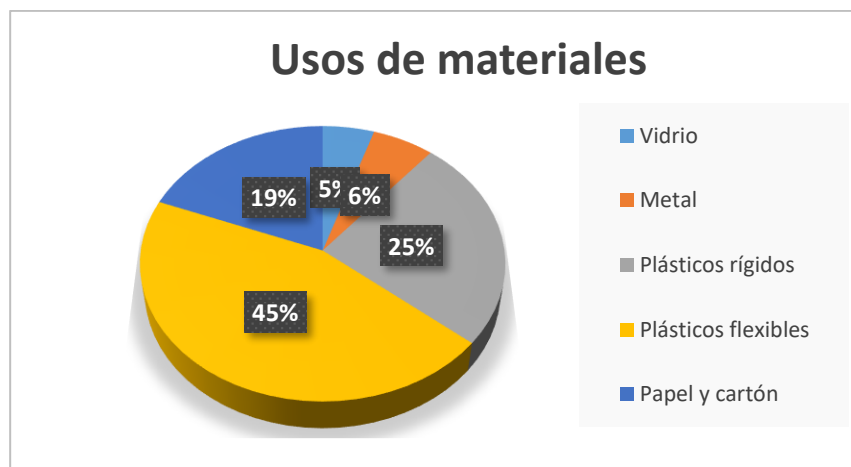


Figura 1.1 Principales materiales usados en el envasado de alimentos en Europa Fuente: (Rubio, 2006)

Con la globalización del comercio de alimentos y la distribución de productos envasados listos para el consumo desde un punto de procesamiento central, la demanda de materiales de embalaje aumentó aún más. La tecnología de envasado juega un papel importante en la industria alimentaria al reducir el riesgo de patógenos y extender la vida útil de los productos. Más de 30 tipos de plásticos, incluyendo poliolefinas, poliésteres, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno y poliamida se han utilizado como materiales para el envasado de alimentos. (Priyadarshi & Negi, 2017)

Los envases a base de polipropileno mantienen el alimento en buen estado en un tiempo prolongado aproximadamente 6 a 12 meses, ya que protege contra agentes externos que pueden dañar el alimento pudiendo ser estas afecciones físicas, biológicas o químicas. Otra de sus características relevantes es la

resistencia, en comparación con otros tipos de envases como el vidrio, lo que lo hace fácil de manipular sin comprometer la calidad del alimento.

Según (Ayuso, Agüero, Hernández, Santoyo, & Gómez, 2017) el principal problema del PP es su alta permeabilidad al oxígeno. Tener una capacidad de barrera es crucial para las películas de plástico utilizadas en el envasado de alimentos que favorece la preservación de la nutrición y cualidades del producto organoléptico.

Considerando que hoy en día al menos 30% de los alimentos se desperdician por falta de un sistema de distribución y de empaques eficientes en toda la cadena de producción (en América Latina, hasta tres cuartas partes de los alimentos se pierden antes de llegar al consumidor). (Cruz Nieto Giovanna, 2012) en su artículo sobre enfoque sustentable de los envases plásticos establece que es un reto fundamental para la industria, promover el desarrollo de empaques que extiendan la vida útil de los productos contenidos. Asimismo, el enfoque sustentable de éstos, más allá de la disposición final, aplica desde el uso y funcionalidad del envase para la preservación y reducción del desperdicio de alimentos, los cuales a cielo abierto generan emisiones de gas metano que afectan al medio ambiente.

Cierpronti S.A es una empresa que está intentando ingresar al mercado ecuatoriano un producto innovador denominado Klear Can, que es un envase multicapa compuesto de polipropileno y Bynel adhesivo con Etil Vinil Alcohol 7.5-10% fabricado con un proceso de coinyección (cuerpo de plástico y tapa de hojalata con abre fácil) el cual brinda alta resistencia al olor y oxígeno (O₂). (Valentas J. Kenneth, Rotstein Enrique, 1999).

Para la determinación de las propiedades fisicoquímicas, que garantizarán el funcionamiento correcto de este recipiente se utilizarán ensayos de: Análisis Termogravimétrico para la determinación de la temperatura de transición vítrea (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para obtener las temperaturas de fusión y cristalización, Infrarrojo mediante la transformada de Fourier (F-TIR) para determinación de pico relacionado con los componentes indicados, Difracción de rayos X (XRD) para la composición de la mezcla del polímero indicado y grado de cristalinidad y Propiedades Mecánicas (Modulo de Young, fuerza, tensión a la fractura y elongación).

1.1 Descripción del problema

El envasado de alimentos facilita el almacenamiento, la manipulación, el transporte y la conservación de los mismos, y es útil para prevenir la oxidación. Además de estas propiedades, el envasado causa una creciente preocupación por el medio ambiente debido a su alto volumen de producción y su prolongado tiempo de degradación, a menudo con un corto tiempo de uso y problemas relacionados con el manejo de residuos y el desecho de basura.(Geueke, Groh, & Muncke, 2018)

Los productos alimenticios son envasados en recipientes de diferentes materiales, siendo los polímeros derivados del petróleo los que llevan la delantera, con presentaciones de innovaciones como el Doy pack, cremalleras, boquillas, entre otras. Así también, los diferentes mecanismos de fabricación y las materias primas usadas determinan la calidad del envase, otorgándoles mejores propiedades de barrera al vapor de agua, al oxígeno y otros gases, así como sus propiedades mecánicas, ópticas, reológicas y térmicas, entre otras.

En la provincia del Guayas, Vía Durán-Yaguachi Km 12.8 se encuentra la empresa Cierpronti S.A encargada de fabricar todo tipo de embalajes para el fin de la línea de producción, ha propuesto elaborar un envase transparente multicapa innovador a base de polipropileno con etil vinil alcohol y junto con otros aditivos, para la industria alimenticia ecuatoriana. Actualmente en nuestro país no se ha visualizado un envase con tales características, por lo que se torna un desafío para la empresa debido a que es la primera vez que trabaja con este tipo de envases y además desconoce los materiales exactos con los que fue fabricado.

La empresa se ha propuesto replicar el envase junto con la ayuda de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), específicamente con estudiantes de la carrera de ingeniería química para caracterizar el recipiente innovador realizando pruebas de laboratorio que determinen con exactitud sus componentes así como sus propiedades fisicoquímicas y

mecánicas, utilizando ensayos metrológicos y de materiales en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas (FCNM) y de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP) particularmente en el laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), durante un periodo de aproximadamente 400 horas de trabajo.

1.2 Justificación del problema

Existe una gran variedad de envases y aditivos poliméricos que son ofertados como una opción de materiales (solos o combinados) para ser usados en las diversas industrias. Con mayor aplicación se encuentran los envases de plásticos debido al volumen de ventas en la industria alimentaria que con funciones semejantes a otros recipientes cumplen parámetros adecuados de calidad. Como ejemplo están los envases de aluminio (latas) que tienen un valor de producción considerable y una apariencia llamativa.

Sin embargo, no existe en el mercado nacional un envase que tenga la ventaja de mostrar el contenido almacenado, de esta manera el envase a caracterizar es capaz de mostrar el producto alimenticio de manera que el cliente pueda juzgar sus propiedades. Por lo consiguiente se obliga a la industria alimentaria ofrecer un servicio de calidad, con productos sanos y frescos y que se relacionan directamente con el tiempo de vida útil del alimento envasado.

El proyecto planteado que involucra la caracterización es muy importante, debido a que se quiere buscar nuevas alternativas para el envasado de alimentos, ofreciendo a los clientes una opción con mejores características ópticas, físicas, químicas y mecánicas; con un tiempo estimado de vida de anaquel de 2 años y con un costo de producción mucho menor comparado con los envases competentes.

1.3 Objetivos

Para la realización del trabajo global se ha conformado un grupo de carácter multidisciplinario compuesto por estudiantes de Ingeniería Química, Ingeniería en Alimentos e Ingeniería en Negocios Internacionales. La investigación constará de un objetivo general que engloba las 3 carreras participantes y es el siguiente:

“Evaluar las características de un material polimérico, su aplicación para la industria alimentaria y el estudio de factibilidad de mercado del consumo de estos envases en la ciudad de Guayaquil”.

El trabajo se realizará a través de 3 objetivos específicos correspondiente a uno por carrera, el cual se convertirá en el objetivo general para su trabajo personalizado. En adelante el enfoque se centrará en la tarea asignada correspondiente a Ingeniería Química.

1.3.1 Objetivo General

Identificar las propiedades fisicoquímicas de un material polimérico compuesto de polipropileno y Bynel adhesivo con Etil Vinil Alcohol, mediante ensayos propuestos analizando la viabilidad del producto en la industria alimentaria ecuatoriana.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Realizar ensayos fisicoquímicos (TGA, DSC, FTIR, XRD) y mecánicos (tensión y elongación) del envase estudio, para apreciar su factibilidad técnica.
2. Comparar las propiedades fisicoquímicas del envase propuesto con un blanco escogido del mercado local, de material polipropileno y elaborado por proceso de coinyección.
3. Establecer las diferencias significativas en el envase estudiado en un periodo de 21 días de envasado con alimentos.

1.4 Marco teórico

El uso de polímeros en el área de envasado de alimentos ha aumentado constantemente en las últimas décadas debido a las numerosas ventajas, tales como la ligereza, el costo y versatilidad, que estos materiales presentan sobre el vidrio u hojalata empleados tradicionalmente. Una de las principales desventajas derivadas del uso de polímeros es probablemente el hecho de que no son materiales totalmente impermeables debido a su baja densidad o porosidad, permitiendo el paso del oxígeno logrando que el alimento se deteriore con mayor velocidad.

El PP presenta alta porosidad y baja energía superficial (23 ~ 36 mN/m) comparado con el polietileno que presenta una baja porosidad y alta energía superficial (31 ~ 47 mN/m) (Kim et al., 2013).

Los envases de plástico para alimentos se han utilizado en todo el mundo para reemplazar los convencionales contenedores de alimentos compuestos de metales, cerámicos y papel; debido a su bajo precio y alto rendimiento en la producción en masa. Sin embargo, la porosidad de la escala atómica (o baja densidad) de los envases de plástico es un importante inconveniente porque transmite gases como el oxígeno y el vapor de agua, que provocan deterioro en los alimentos. Para superar este inconveniente, la investigación sobre barrera de oxígeno se ha realizado ampliamente con diversos métodos, tales como materiales en capas de alta densidad, recubrimiento con metales de alta densidad o materiales inorgánicos dando como resultado una buena resistencia mecánica, excelente barrera en contra de gases y vapores. (Arora & Padua, 2010)

1.4.1 Polipropileno

El Polipropileno (PP) es conocido por ser un material importante para el envasado de alimentos con costos relativamente bajos, una barrera de vapor de agua inherente y buena resistencia térmica. (Körner, Sonnenfeld, & Von Rohr, 2010)

El material, sin embargo, tiene alta porosidad y una baja energía de superficie que limita su uso cuando una alta barrera de oxígeno se requiere (Finch, Frank, J. Randall, N A, Barnetson, 1996). Además, estas características son desfavorables para los recubrimientos funcionales debido a las dificultades de cubrir poros y de la débil adherencia de la interfaz del PP y las capas. (Inagaki, Tasaka, & Nakajima, 2000)

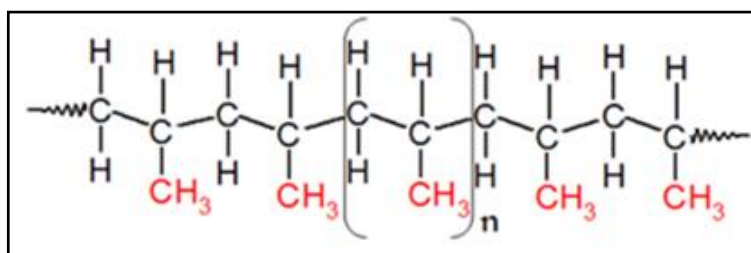


Figura 1.2 Cadena de Polipropileno

Fuente:(Maddah, 2016)

El PP está conformado por cadenas poliméricas como se aprecia en la figura 1.2 y es ampliamente utilizado para la producción de plásticos debido a la excelente combinación de propiedades que presenta. Hoy en día, este material presenta una demanda global de alrededor de 55 millones de toneladas al año (Study, 2013) Con lo anterior, los polímeros han logrado desplazar a los materiales metálicos y cerámicos.

Asimismo, se ha logrado convertir en un fenómeno para la producción de múltiples aplicaciones mediante el uso de técnicas convencionales como es el caso de la extrusión, inyección y termoformado para el desarrollo de recipientes rígidos de embalaje, electrodomésticos, herramientas de mano, películas elásticas, fibras y telas, piezas para vehículos, materiales del sector médico y farmacéutico, entre otros. (Caicedo, C., Crespo, L., De La Cruz H., 2017)

Es de suma importancia caracterizar estos materiales con diferentes procesos de análisis, para determinar su factibilidad técnica, física y mecánica. En la evaluación de propiedades fisicoquímicas se consideran diversos métodos como el análisis termogravimétrico, donde se identifica

la temperatura de degradación y estabilidad térmica; también se usa la calorimetría diferencial de barrido que indica los cambios de fase asociados al material.

Esta última permite realizar estudios dinámicos a través de los diferentes tratamientos y ciclos de proceso. Por otro lado, es posible determinar el comportamiento mecánico como la resistencia a la tensión y módulo de Young o elástico en función a la deformación mediante ensayo de tracción y flexión, respectivamente.

Es imperativo realizar una adecuada caracterización fisicoquímica a cada generación del material, que permita correlacionar las propiedades que están íntimamente ligadas a la estructura molecular o microestructura del polímero como se puede apreciar en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Propiedades de Polipropileno

Fuente: [Campus plastics, 2014]

Propiedades	Unidades	Característica a temperatura ambiente.	Cantidad
Temperatura de transición vítrea	°C	Más duro que los Polietilenos	-20 a -10
Temperatura de fusión de cristales	°C	Se destruye todo ordenamiento cristalino	165-175
Temperatura de procesamiento	°C	Es posible obtener en el material una viscosidad lo suficientemente baja que permita su procesamiento primario en las maquinas normales de producción.	190-300
Densidad	g/cm ³	Plásticos sin cargas	0.9 a 1.0
Índice de fluidez	g/10m	A mayor índice de fluidez mayor peso molecular	2.16 Kg a 230°C
Permeabilidad	$\frac{\text{ml(STP)mil}}{\text{m}^2\text{día} * \text{atm}}$	O ₂	5943.2
		CO ₂	23772.6
		SO ₂	1808.8
		H ₂ O 90%HR	175710.6
Cristalinidad	%		60-70

Resistencia a la tensión	Kg/cm ²		300-400
Elongación	%		500-700
Módulo Elástico	1000 Kg/cm ²		11-18
Conductividad térmica	10000Cal cm/s*cm ²		3.3
Temperatura de reblandecimiento (Vicat)	°C		140-160

1.4.2 Etil Vinil Alcohol

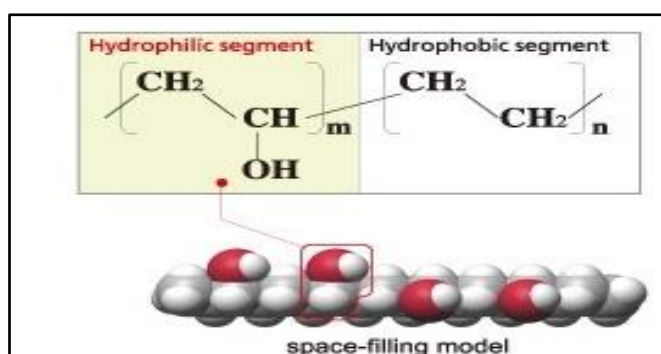


Figura 1.3 Estructura química del EVOH

Fuente: [Asahi Kasei Medical]

El EVOH es una resina, cuya estructura química se evidencia en la figura 1.3. Se obtiene mediante la hidrólisis de etileno y acetato de vinilo, transformando los grupos de acetato en alcoholes. Las cadenas de copolímeros están formadas por las unidades constitucionales de ambos monómeros distribuidos estáticamente.

Para hablar del EVOH es necesario conocer acerca del polietileno (PE) que es un polímero semicristalino de naturaleza hidrofóbica, proporciona una excelente barrera al agua, y es extremadamente permeable al oxígeno y al CO₂. También es importante conocer la naturaleza del alcohol poli vinílico (PVOH) que es un polímero hidrofílico, que posee baja permeabilidad en condiciones secas, pero soluble en agua, convirtiéndolo en algo difícil de procesar (Gavara et al., 2016).

Este polímero ofrece no solo una excelente procesabilidad, sino también barreras superiores a gases, aromas y solventes aceitosos. Estas características son las que han permitido que los envases de plástico que contienen capas de barrera de EVOH reemplacen a muchos recipientes de vidrio y metal para envasado de alimentos.

Los copolímeros son de naturaleza altamente cristalina y sus propiedades dependen de la concentración de los monómeros. Conforme aumenta el contenido de etileno, las propiedades de barrera al gas se reducen como se puede apreciar en la figura 1.4, sin embargo mejoran su poder de barrera a la humedad.

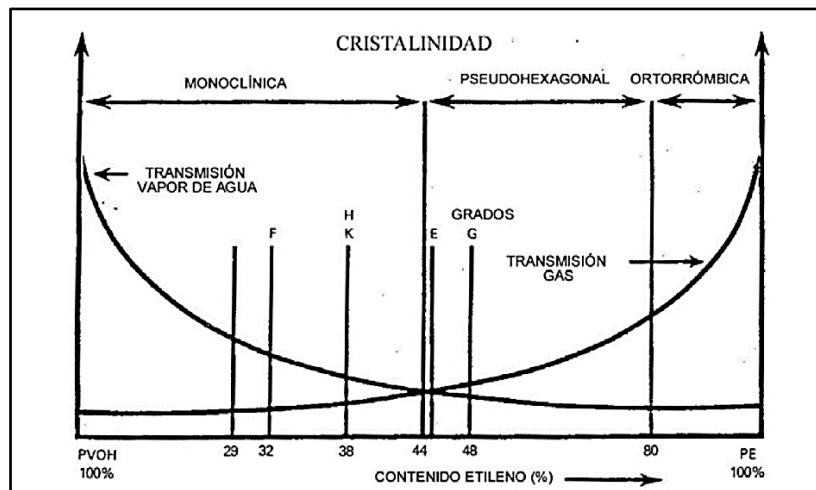


Figura 1.4 Efecto del contenido de etileno sobre las propiedades del EVOH

Fuente: (Torres, 2001)

En la siguiente tabla se puede observar el efecto del porcentaje de etileno sobre las propiedades del copolímero, comprobando lo establecido en la gráfica anterior. (Robertson, 2016)

Tabla 1.2 Propiedades físicas según contenido de etileno

Fuente: [(Pernas, 2006)]

Contenido de etileno (mol %)	Propiedades
27	Muy buenas propiedades de barrera
32	- Buenas propiedades de barrera y mejor procesado. - Aplicaciones: botellas, filmes, termoformado.
38	- Buen balance entre propiedades de barrera y estabilidad térmica. - Especial para fabricar film por extrusión-soplado
44	Mayor flexibilidad y facilidad de procesado
47	Útil en fabricación de filmes retráctiles

Por ejemplo, de 27% en moles de etileno ofrece una barrera para secar diez veces más grande que el de 44% en moles de etileno; a la vez que proporciona una barrera más pobre al vapor de humedad.

Cuando el contenido de EVOH varía de 50 a 70% los copolímeros combinan la capacidad de procesamiento y la resistencia al agua del LDPE con las propiedades de barrera al gas y al olor del alcohol de polivinilo (PVOH). (Robertson, 2016).

A continuación, en la tabla 1.3 se muestran las propiedades físicas y química del EVOH.

Tabla 1.3 Propiedades físicas del EVOH

Fuente: [(Armstrong, 2004)]

Propiedad	Unidades	Cantidad
Densidad	g/cm ³	1.12 – 1.20
Cristalinidad	%	0.50
Módulo Elástico	GPa	2.34 – 2.46
Coefficiente de Poisson	Adimensional	0.391 – 0.407
Resistencia mecánica a la compresión	MPa	61.10 – 85.90
Temperatura de transición vítrea	°C	49 – 72°C
Temperatura de fusión	°C	142 - 191
Conductividad térmica a temperatura ambiente	W/m*K	0.34-0.36

La alta barrera de oxígeno característica de este material es proporcionada por los grupos hidroxilo de su estructura, otorgándoles una alta energía cohesiva tal y como se aprecia en la figura 1.4, donde se evidencia el nivel de permeabilidad hacia el oxígeno según el porcentaje de etileno, Sin embargo, estos grupos hidroxilo hacen que los copolímeros sean sensibles al agua y, por lo tanto, en entornos de alta humedad relativa, sus características de barrera se ven enormemente alteradas. Por esa razón, en la mayoría de los empaques, EVOH se usa en estructuras de múltiples capas, intercaladas entre al menos dos capas de un material hidrofóbico tal como polietileno o polipropileno. (López-Rubio et al., 2005)

La permeabilidad a los gases disminuye con el contenido de etileno. Se considera que el EVOH presenta buenas propiedades barreras a los gases con un contenido de etileno comprendido entre 25-45mol%. Si el contenido de etileno supera un 50mol%, el EVOH está considerado como polímero de baja permeabilidad. Esto viene de la estructura misma del EVOH y de su fuerza de cohesión intramoleculares e intermoleculares, mientras más etileno hay, menos grupos hidroxilos, provocando un mayor

volumen libre y las partículas de gas tienen más espacio para poder pasar.

	Mol% et.	g/cc	Tm °C	O2 permeability cc.20µm/m ² .day.at m
	24	1.22	195	0.1
	27	1.20	191	0.2
	32	1.19	183	0.4
mol% ethylene	35	1.18	177	0.5
	38	1.17	172	0.6
	44	1.14	165	1.5
	48	1.12	160	3.2

Figura 1.5 Permeabilidad del oxígeno según el porcentaje de etileno

Fuente: [Congreso Mumbai, 2015]

1.4.3 Proceso de inyección

Dicho proceso fue diseñado como una alternativa al proceso estructural de espumado debido que permite moldear una piel sólida produciendo un excelente acabado superficial.

Consiste en inyecciones secuenciales de 2 o más materiales distintos mediante la misma entrada (tobera) donde se inyecta a fin de que el segundo material quede encapsulado por el primero inyectado en diversas etapas. (Mariano M., 2012)

Los polímeros usados deben tener diversos colores, dureza, densidad y estructura química. Pero deben, por lo consiguiente tener una temperatura de fusión y viscosidad similar o de no serlo, pueden usarse agentes compatibilizantes.

El proceso de moldeo por inyección de multicomponente (conocido también como moldeo por coinyección o de emparedado) permite formar piezas con combinación de formas, colores o polímeros. (Kalpakjian Serope, 2002). En este proceso los termoplásticos son calentados por encima de la temperatura de fusión y en estado líquido se inyecta a alta presión, y mediante un tornillo sin fin, se lo somete a llenar un molde cerrado. (Hermida, 2011), (Cornish María, n.d.).

1.4.4 Tipos de Análisis

Los análisis a realizar validarán la versatilidad y calidad del producto mencionado, estos se mencionan a continuación:

1.4.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mide la cantidad y la razón de cambio (velocidad) de la masa en una muestra como una función de temperatura o tiempo en una atmosfera controlada. Se usa principalmente para determinar la estabilidad térmica u oxidativa de los materiales. Este análisis es uno de los miembros de la familia de análisis técnicos térmicos. (Sichina, 2000).

El cambio de masa generalmente ocurre durante el proceso de sublimación, evaporación, descomposición, y reacción química, magnética o alguna transformación eléctrica. Las normativas que rigen estos análisis incluyen ISO 11358, ASTM E 1131 y DIN 51006. En este ensayo predominan dos factores importantes, el gas de purga y las condiciones presentes en la cámara de la muestra. Los gases de purga pueden ser inertes u oxidantes, como nitrógeno, helio, argón y oxígeno (para casos aislados se la realiza al vacío). (Gottfried W. Ehrenst, Riedel Gabriela, n.d.).

En TGA, además de la curva de pérdida de peso vs temperatura o tiempo, se recurre a otras curvas con fines interpretativos. Una de las curvas más usadas es la primera derivada (curva DTG, velocidad de la variación de masa); la curva SDTA (procesos exotérmicos y endotérmicos). (Widmann, 2001).

1.4.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es una técnica para determinar la cantidad de calor que es absorbida o rechazada por una sustancia la cual experimenta un cambio fisicoquímico, este cambio altera la energía interna de la sustancia, debido que las dos muestras son sometidas a regímenes de temperaturas idénticos en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada. Este análisis es adecuado para medir efectos endotérmicos y exotérmicos que se deban a una disminución de la

entalpia de la muestra. (Gottfried W. Ehrenst, Riedel Gabriela, n.d.), ((Bhadeshia, 1997).

Aquí ocurren procesos como la fusión, donde se verifica la temperatura que registra la máxima señal llamada temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de inicio de fusión ($T_{m\ onset}$) como se aprecia en la fig.1.6. La cristalización también ocurre aquí donde la temperatura máxima del pico (Temperatura de cristalización, (T_c) y la temperatura de inicio de cristalización ($T_{c\ onset}$) son parámetros de caracterización importantes. (Boitel Helene, s.f.).

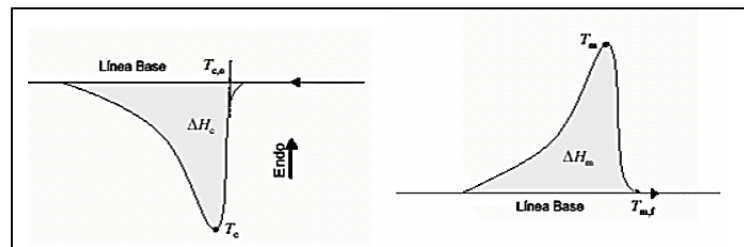


Figura 1.6 Esquema de la determinación de los parámetros de t_f y t_c

Fuente: [(López-Rubio et al., 2005)]

Según (Pulido González, Hernandez, Rabelero Velasco, Sanjuan Raygoza, & Jasso Gastinel, 2014) El grado de cristalinidad puede ser hallado mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f 100\% \text{ PP cristalino}} * 100\% \quad (1.1)$$

1.4.4.3 Análisis de infrarrojo mediante la transformada de Fourier (F-TIR)

Consiste en el paso de la radiación IR a través de la muestra. Parte de esta radiación es absorbida por la muestra y otra parte es transmitida. El espectro resultante representa la transmisión y absorción molecular, creando una huella única, es decir no hay dos estructuras moleculares que produzcan el mismo espectro infrarrojo, esto hace que el análisis sea útil para diversas aplicaciones. Así se dice que un espectro infrarrojo representa una huella dactilar de una muestra con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material. La información que

nos proporciona dicho análisis es la identificación de materiales desconocidos, determinación de la calidad o consistencia de una muestra, además de la cantidad de componentes en una mezcla. (Thermo Nicolet Corporation, 2001).

El análisis FTIR es el único método analítico que proporciona la operación de la temperatura ambiente y la habilidad para monitorear directamente las vibraciones de los grupos funcionales que caracterizan estructuras moleculares y controlan el curso de las reacciones químicas, a diferencia de la espectroscopia de masa el precio y la especificidad estructural es mejor. (Doyle, 1991).

1.4.4.4 Difracción de rayos X

Este análisis permite identificar materiales particulados, arcillas y otros minerales. Además, detalla acerca de la estructura cristalográfica de muestras, que pueden usarse para identificar las fases presentes. XRD es un método para identificar las fases de grano fino que son difíciles de identificar por otros métodos como SEM. (SGS, n.d.)

Al momento de realizar un ensayo de XRD hay que tener en cuenta algunas definiciones que nos ayudarán a interpretar de manera más profunda los resultados, tales como:

1.4.4.4.1 Redes espaciales

Según (Albella, J.M; Cintas, A.M; Miranda, 1993) las redes espaciales son una representación de un conjunto infinitos de puntos con masa ordenada homogéneamente en el espacio.

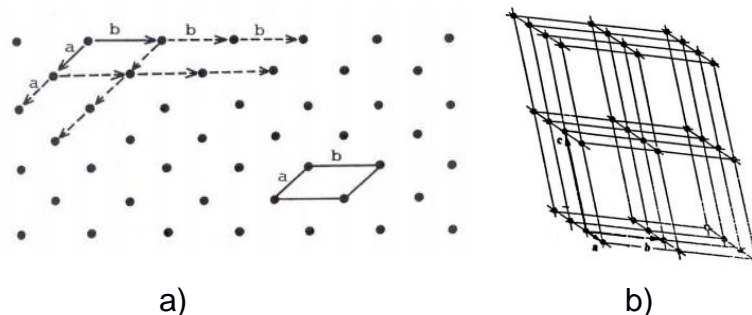


Figura 1.7 a) Red plana y b) Red espacial

Fuente: [(Albella, J.M; Cintas, A.M; Miranda, 1993)]

1.4.4.4.2 Planos reticulares. Índice de Miller

La distancia entre dos planos consecutivos es denominada distancia interplanar, debido que en una red cristalina pueden ajustarse infinitos planos paralelos equidistantes.

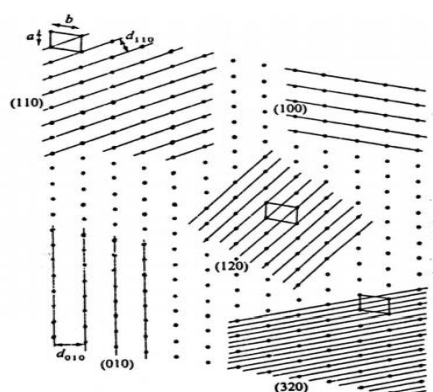


Figura 1.8 Red Bidimensional

Fuente: [(Albella, J.M; Cintas, A.M; Miranda, 1993)]

Estas posiciones y orientación vienen dadas por los índices de H, K y L llamados índices de Miller. Los valores de Miller se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos.

Son generados cuando un haz de luz de electrones incide en una superficie. Este haz de rayos X posee un espectro que consta de dos partes, las líneas características ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$) y una banda ancha de radiación continua. (Albella, J.M; Cintas, A.M; Miranda, 1993)

1.4.4.4.3 Ley de Bragg

La diferencia de recorrido de dos ondas es la distancia entre dos planos de la familia con índices de Miller (h,k,l) establece (Albella, J.M; Cintas, A.M; Miranda, 1993) en su investigación y a esto se denomina ley de Bragg cuya ecuación es:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta \quad (1.2)$$

Donde n: orden de la difracción

λ : Longitud de onda

θ : Ángulo de difracción

1.4.4.5 Propiedades mecánicas

Es uno de los análisis más empleados, consiste en disponer una muestra de sección transversal constante (prismática o cilíndrica, hueca o maciza) en una máquina de ensayos la cual se encarga de estirar o comprimir la muestra a una velocidad constante. Con este ensayo se pueden medir: la elongación y tensión de rotura, aquí se denotan conceptos de fragilidad (si la elongación a la rotura es pequeña), ductilidad (si el material se deforma antes de romperse), resistencia (si la tensión a la rotura es alta) o debilidad (si la tensión a la rotura es baja). (Hermida, 2011).

Se obtienen parámetros correspondientes a las curvas representativas del ensayo como, por ejemplo: Módulo de Young (E), se puede calcular con la ecuación 1.3 que es la relación del esfuerzo sobre la deformación.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (1.3)$$

Esfuerzo en el punto de fluencia: Primer esfuerzo para el cual aumenta la deformación sin aumentar el esfuerzo.

Resistencia a tracción en el punto de rotura: Esfuerzo soportado en el momento de rotura.

Deformación en el punto de la fluencia: Deformación correspondiente al esfuerzo de fluencia.

Deformación en el punto de rotura: Deformación correspondiente al esfuerzo en el punto de rotura. (*Desarrollo de Nanocompuestos basados en mezclas de EVOH con arcilla*, n.d.).

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

El estudio de este proyecto está centrado en la caracterización del envase y su metodología se basa en experimentaciones de artículos y revistas científicas con alcance exploratorio que muestran resultados confiables con procesos similares. Las muestras fueron identificadas con el código RM 18-1782 Muestra # 1 18-2335 para la muestra patrón, mientras que el blanco (envase local) se denotará con RM18-1782 Muestra #2 18-2336 tal y como se aprecia en la figura 2.1.

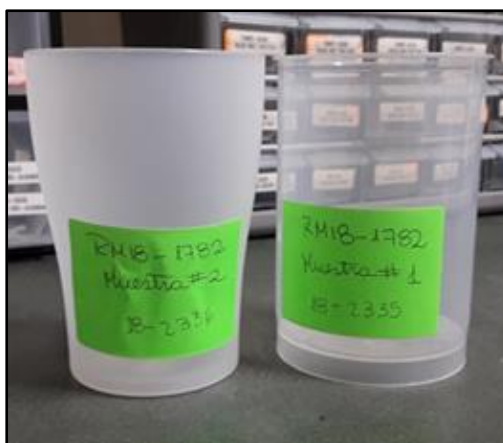


Figura 2.1 Muestras No. 1 y No. 2

La muestra blanco es de polipropileno fabricado con proceso de inyección encontrado comúnmente en el mercado nacional. Tiene un color blanco translúcido con una altura de aproximadamente de 10 cm, la base presenta un diámetro de 5 cm y 8 cm en la parte superior.

La muestra 2 está compuesta por Polipropileno, Vinil adhesivo con Etil vinil alcohol Core 7.5-10 % en volumen, fabricado por inyección en multicapas (cuerpo plástico y tapa de hojalata con abre fácil). Posee una composición tipo sandwich (PP, EVOH, PP) muy común en la mayoría de los envases para alimentos al igual que su forma cilíndrica.

Con respecto a la experimentación 2, cuyos envases almacenaron alimento al menos 21 días, se denotó como muestra RM 18-1873 muestra #3 18-2704.

En la imagen 2.2 se puede visualizar el envase manipulado, y en su parte superior se aprecian los anillos de lata utilizados para asegurar la tapa y aislar el alimento con el medio.



Figura 2.2 Muestra No. 3

Sin embargo, en adelante se utilizarán prefijos para una mejor interpretación de datos utilizando la siguiente denotación expresadas en la tabla 2.1:

Muestras	Código
PP	M1
PP-EVOH a $t_o = 0$ días	M2
PP-EVOH a $t_f = 21$ días	M3

Tabla 2.1 Prefijos de las muestras

Se realizarán tres repeticiones con cada ensayo y de cada muestra para verificar si existen diferencias significativas. Si la repetición dos no muestra diferencias importantes con el ensayo uno, entonces no será necesario una repetición más. Sin embargo, con respecto al ensayo XRD y propiedades mecánicas se realizan tres y cinco repeticiones respectivamente, debido a que así establece la norma ASTM D-638 con la cual nos ayudará a obtener una menor desviación estándar.

2.1 Descripción de solución general

Debido que el proyecto es multidisciplinario son tres factores a evaluar en los envases y muestras patrones.

- Caracterización de las propiedades fisicoquímicas del material polimérico.
- Evaluación del tiempo de vida útil de alimentos empacado en el envase polimérico.
- Estudio de mercado y comunicación al mercado ecuatoriano.

Para la evaluación de vida útil se realizan 4 ensayos de laboratorio:

- Texturómetro
- Análisis sensorial
- Análisis microbiológico (levadura y mohos)
- Actividad de agua

Para el análisis de factibilidad se realizan 5 estudios:

- Estudio de Mercado
- Estudio Técnico
- Estudio Organizacional-administrativo-legal
- Estudio económico financiero
- Estudio impacto ambiental

En cuanto a la participación del grupo de ingeniería química, el problema será cubierto a través de identificación de propiedades físicas y químicas, comparando sus diferencias significativas con un envase local, dando un criterio técnico con respecto a la viabilidad en el mercado ecuatoriano. La caracterización del material se lo realizará mediante ensayos que se describen a continuación. como también los parámetros, condiciones de trabajo, métodos de trabajo, normas y procedimientos aplicables.

2.2 Características de ensayos a Realizar

2.2.1 Análisis Termogravimétrico

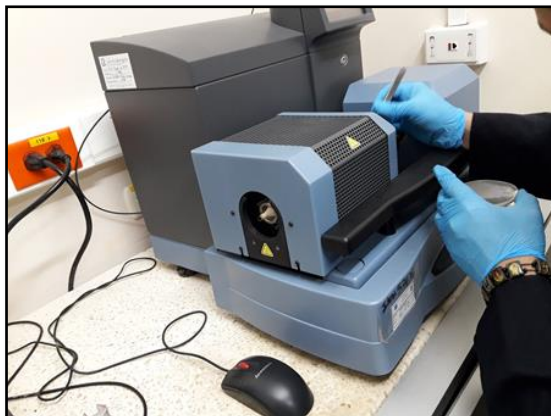


Figura 2.3 Analizador térmico SDT- TA Q600

En este análisis se sigue el procedimiento establecido por el LEMAT, y se toman como referencia datos obtenidos en revistas y artículos científicos. El equipo a utilizar es el Analizador Térmico SDT marca TA modelo Q600, código EM-004 n/s. Se utiliza una muestra de 9 a 10 mg tanto del blanco como de la muestra patrón. Se recomienda utilizar bisturí para realizar cortes precisos y así evitar contaminar las muestras.

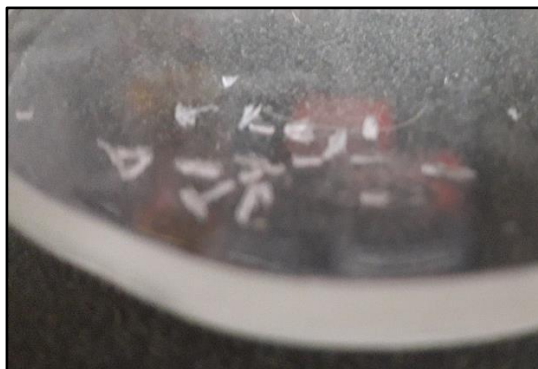


Figura 2.4 Pequeños cortes de la muestra para una mejor lectura del equipo.

Los recipientes deben ser esterilizados según el estándar para esterilización de materiales. El gas de purga comúnmente es el nitrógeno tal y como menciona (Amintowlieh, Tzoganakis, Hatzikiriakos, & Penlidis, 2014) en su artículo “Efectos del procesamiento de variables sobre la degradación del polipropileno”.



Figura 2.5 Esterilización del crisol mediante el uso del mechero

Las condiciones de trabajo según (Zehetmeyer et al., 2012) en su artículo evaluación de polipropileno mediante DSC y TGA son: calentamiento a razón de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C . Se usa flujo de aire para que el proceso de enfriamiento sea más rápido. Se verifican los resultados con los propuestos en el artículo.

Las normas aplicadas son: Organización Internacional de Normalización ISO 11358, Asociación Americana de Ensayos de Materiales ASTM E 1131, e Instituto Alemán de Normalización DIN 51006.

2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido



Figura 2.6 Analizador Térmico DSC Q200 TA Instruments

Este ensayo es similar al ensayo TGA, con la diferencia que se realiza un proceso de calentamiento y enfriamiento. Tarda entre 1.5 a 2 horas

aproximadamente en completarse, dependiendo del material a analizar. En el mismo se prepara una muestra de 8.5 a 10 mg tanto del blanco como de la muestra patrón.

Para la obtención de la muestra se debe utilizar pinzas para evitar contaminarla con agente externos como se observa en la figura 2.7.



Figura 2.7 Uso de guantes y pinzas para evitar alguna contaminación

Se coloca la muestra en el equipo Analizador Térmico SDT, marca TA modelo Q200, código EM-003-00 n/s el cual debe estar calibrado. Se debe tener en cuenta el flujo de gas de purga, el más recomendado para este tipo de ensayos es el Nitrógeno con un intervalo de -30°C a 250°C tal y como menciona (El-rehim, Ali, & Rabie, 2009) en la investigación. Se verifican los resultados con el artículo de (Arraez, Avila, Arnal, & Müller, 2014) con título Estudio de efectos de aditivos pro-oxidantes de Películas del PP y PS Alto impacto. Las normas aplicables para este tipo de ensayos son ISO 11357-1, DIN 51005-2.

2.2.3 Análisis Infrarrojo mediante Transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 2.8 Analizador FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 n/s
84175**

Para obtener una buena resolución de la imagen mostrando picos y grupos funcionales bien definidos se analizan cuatro métodos de manera que se pueda comparar y escoger el mejor y más adaptable para el material polimérico.

2.2.3.1 Método Estándar

Se realiza un pequeño círculo estándar con las muestras a analizar. El tamaño del círculo debe ser igual que la apertura del equipo para leer adecuadamente. Se coloca el pequeño círculo de muestra en la máquina FTIR y se establecen los parámetros tales como: número de onda, barridos, etc. Se lee y verifica picos, grupos funcionales.

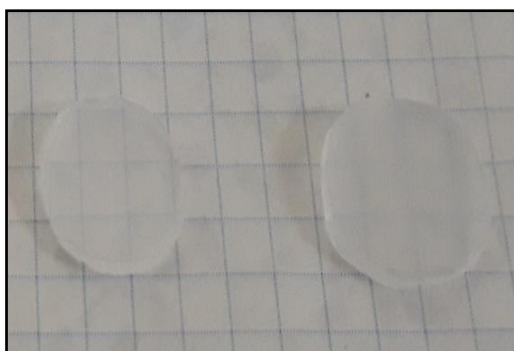


Figura 2.9 Tamaño estándar para lectura de FTIR-Estándar

2.2.3.2 Método Granulado

El material a ensayar (muestras 1 y 2) se debe realizar cortes de tal manera que este quede en forma de granos y se coloca directamente en el equipo FTIR para verificar resultados.

2.2.3.3 Método de Película de muestra

Se realiza un film con la muestra y se verifican picos característicos y observaciones pertinentes con los artículos propuestos.



Figura 2.10 Muestras de Polipropileno hecho film

2.2.3.4 Método de formación de Pastilla

En este método se pesan 200 mg de reactivo Bromuro de Potasio (KBr), 1 mg de la muestra a analizar. Se mezclan las muestras y se muelen en un mortero hasta que se degrade lo más pequeño posible. Se arma el sistema y se coloca en el equipo Prensa modelo Carver para formar la pastilla como se observa en la figura 2.11.

Se llega hasta una presión de 9 Toneladas métricas por 5 minutos, y luego se coge la pastilla formada para leerla en la máquina.

Los picos y grupos funcionales se verifican en modo absorbancia.

Las condiciones de trabajo son: Resolución 32cm⁻¹, longitud de onda de 4500 a 450, y número de barridos 10

Los resultados obtenidos son comparados según (Arrae J, Ávila M, Arnal M, 2017) en su artículo Estudio de efectos de aditivos pro-oxidantes.

Normas aplicadas: Referencias bibliográficas y Normas Internas aplicadas a Laboratorios certificados.



Figura 2.11 Prensa Mecánica Carver n/s 160002

[(“Carver PRENSA PARA PASTILLAS 36 T 31MM Ver productos,” n.d.)]

Comparando estos cuatro métodos se escoge el que mejor similitud tenga con las resoluciones encontradas en artículos académicos (resolución que tenga los picos característicos de los polímeros), además no debe tener achatamientos los cuales dan una mala identificación de grupos funcionales.

2.2.4 Ensayos mecánicos

Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura 22°C y humedad relativa 55.1 en la Máquina Universal de Ensayos 10KN marca Shimadzu modelo AG-IS-10 KN (ver figura 2.15).

Se utilizaron probetas normalizadas en forma halterio correspondientes al tipo IV de la norma ASTM D638 (Materials, Matrix, & Materials, 2003). Las probetas fueron cortadas por el troquel marca Ray-Run, modelo RR/HCP mostrado en la figura 2.13; y se llevaron a una velocidad de 50 mm / min característico de los polímeros tal y como menciona (Meira et al., 2014) en su investigación de “Estudio de antimicrobianos en envases de alimentos hechos de nanocompuestos de polipropileno”.

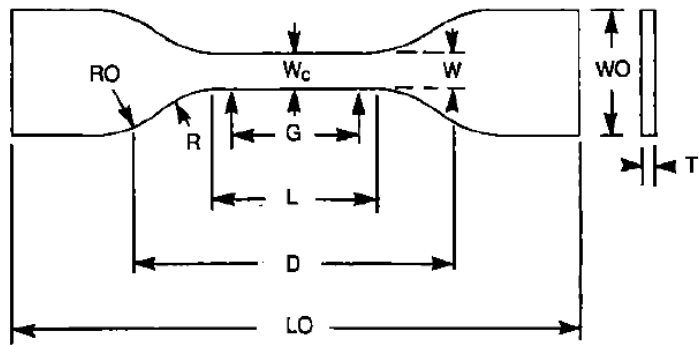


Figura 2.12 Dimensiones de las probetas de tracción según la Norma ISO 527 [(Materials et al., 2003)]

Cada prueba se repitió cinco veces y los resultados se expresaron como medias \pm desviación estándar (DE), además fueron sometidas a un análisis de varianza de una vía (ANOVA) con intervalos de confianza del 95%. (Jokar, Rahman, & Abdullah, 2014)

Las propiedades mecánicas se evaluaron en términos de fuerza de tracción (TS), porcentaje de elongación en la rotura (% E) y módulo de Young. El módulo de Young y % E indican la rigidez y flexibilidad de la película, mientras que TS es la tensión máxima apoyado por la película hasta que colapsa. (Jokar et al., 2014)



Figura 2.13 Troquel Ray-Run RR/HCP EA-024 RR/HCP/147



Figura 2.14 Molde de la norma

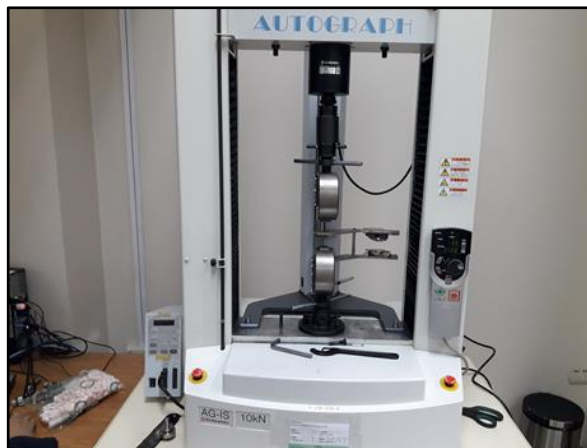


Figura 2.15 Máquina Universal de Ensayos Shimadzu AG-IS-10 KN



Figura 2.16 Destrucción de los envases para facilitar los cortes



Figura 2.17 Calibrador Vernier para medición de espesores



Figura 2.18 Muestras cortadas según la norma ASTM 638-4

2.2.5 Difracción de Rayos X (XRD)



Figura 2.19 Difractómetro de Rayos X Panalytical X'pert PRO

La difracción se llevó a cabo en el difractómetro marca Panalytical X'pert Pro. Para este procedimiento la muestra debe ser plana para que los rayos de luz la capten de una mejor manera y no haya diferencias en los picos característicos, y debe ser adaptable al dispositivo interno del equipo. Se coloca cuidadosamente la muestra en la máquina usando guantes elásticos de manera que las huellas digitales de los dedos no queden impregnadas en la muestra. Se colocan las condiciones de trabajo:

- ✓ Rejilla incidente: $1/16^\circ$ y $1/8^\circ$
- ✓ Angulo de difracción (2θ): 5° a 35°
- ✓ Uso de XCellerator_Spinner para optimizar resultados.
- ✓ Potencia: 40Kw (30mA)
- ✓ Radiación de cobre $\lambda = 1.5405\text{\AA}$

Se compara los picos obtenidos con los artículos de (El-rehim et al., 2009) y (Zehetmeyer et al., 2012) con sus obras Degradación de polipropileno y Evaluación de polipropileno.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación, se muestran resultados y análisis de los envases estudio. Se presenta y discute la tendencia de las gráficas y caracterización realizada para: TGA, DSC, F-TIR, XRD y propiedades mecánicas (tensión y elongación). Se evidencian también los efectos e interacciones de las variables independientes y dependientes, además de analizar la estadística implícita.

3.1 Análisis Termogravimétrico

Con este ensayo se logró observar la degradación del material polimérico basándose en la pérdida de peso con relación a la temperatura, para observar la resistencia del material a altas temperaturas. Además, mediante la razón de cambio del peso con respecto a la misma variable T (°C) o también llamada (DTG), se logró identificar la máxima temperatura de degradación para ambos envases a tiempo inicial y final.

En la figura 3.1 se puede observar las medidas realizadas en el analizador Termogravimétrico donde se evidencia la pérdida de masa al aumentar la temperatura cada 100 °C. La DTG de los envases no se ve significativamente alterada, dando valores cercanos a 457.23 °C, en dicho punto el porcentaje de masa es de 62.32%, utilizando una masa inicial de 9.32 mg.

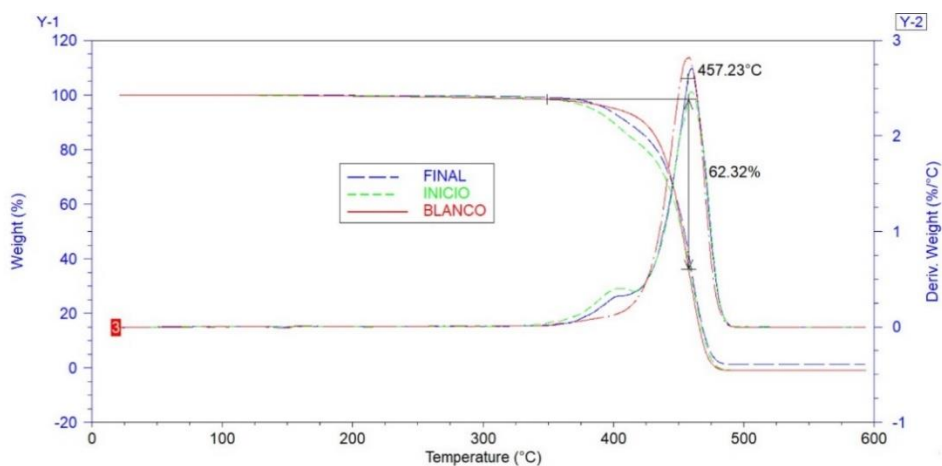


Figura 3.1 Intersección de la DTG de los diferentes envases a tiempo inicial y final

Los registros de las pérdidas de masas se reportan en la tabla 3.1 correspondientes a cada fase de los envases, en la cual se puede observar que la muestra M3 correspondiente al envase después de los 21 días presenta mayor masa a 475 °C que las muestras M2 y M1. Este resultado se debe a que el polipropileno es un material poroso y moléculas orgánicas del jarabe quedarán impregnadas en sus paredes.

Tabla 3.1 Resultados de termogravimetría (diferencia de masas)

Temperatura °C	M1 (%) Blanco	M2 (%) $t_i = 0$ días	M3 (%) $t_f = 21$ días
0	100	100	100
100	100	99,96	100
200	99,88	99,61	99,85
300	99,52	99,18	99,59
400	97,37	90,72	93,57
475	2,14	2,89	5,35
Masa inicial (mg)	14,63	9,26	9,49
Masa final (mg)	0,313	0,268	0,507

El material empieza a descomponerse con mayor intensidad a inicios de 329 °C y finaliza a 492.93 °C. Las temperaturas de descomposición se muestran en la figura 3.2.

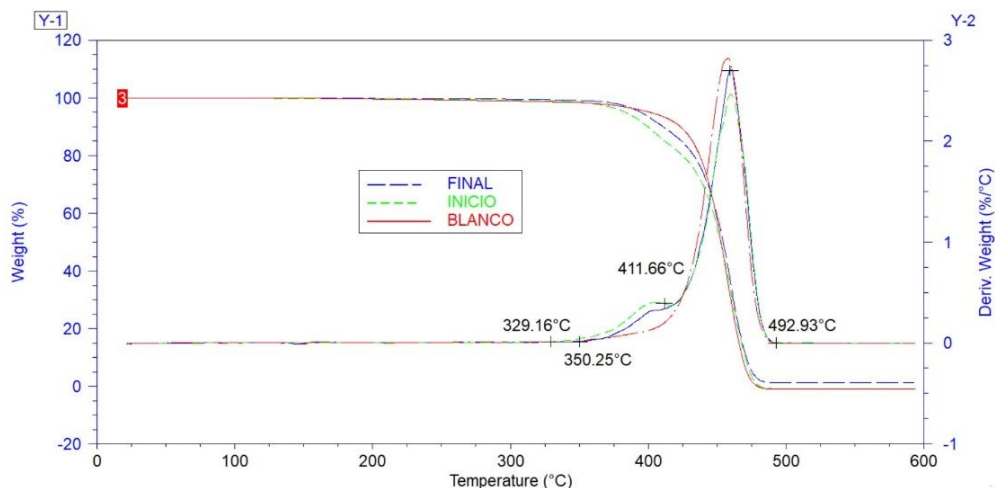


Figura 3.2 Temperaturas de descomposición al inicio y final de los envases

De igual manera, las temperaturas de degradación de los envases propuestos son reportados en la tabla 3.2 para determinar si ha existido una diferencia entre el blanco a base de polipropileno y el envase multicapa en las dos etapas. Se evidencian diferencias solo al inicio de la degradación donde las muestras M2 y M3 tienen unas temperaturas bajas y es provocado por la presencia del EVOH que reduce el punto fusión de la mezcla

Tabla 3.2 Temperaturas de los diferentes envases a tiempo inicial y final de degradación

Temperatura °C	M1 Blanco	M2 $t_i = 0$ días	M3 $t_f = 21$ días
Inicio degradación	364,8	331,3	338
Máxima degradación	457,9	460,7	458,2
Final degradación	489,4	485,3	486

3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

El calorímetro diferencial de barrido permite identificar cualitativa y cuantitativamente las muestras poliméricas, como por ejemplo la medición del flujo de calor, teniendo en cuenta una referencia, a través de la identificación de las transiciones endotérmicas y exotérmicas. Para el caso de las endotérmicas se evidenció la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea, de igual forma para las transiciones exotérmicas las cuales el calor fluye fuera de la muestra, se evidenció la cristalización.

En la figura 3.3 se aprecia el termograma para una muestra de polipropileno puro, en la que se identifican claramente las temperaturas de fusión y de cristalización correspondientes a los valores de 166.44 °C y 119.79 °C respectivamente.

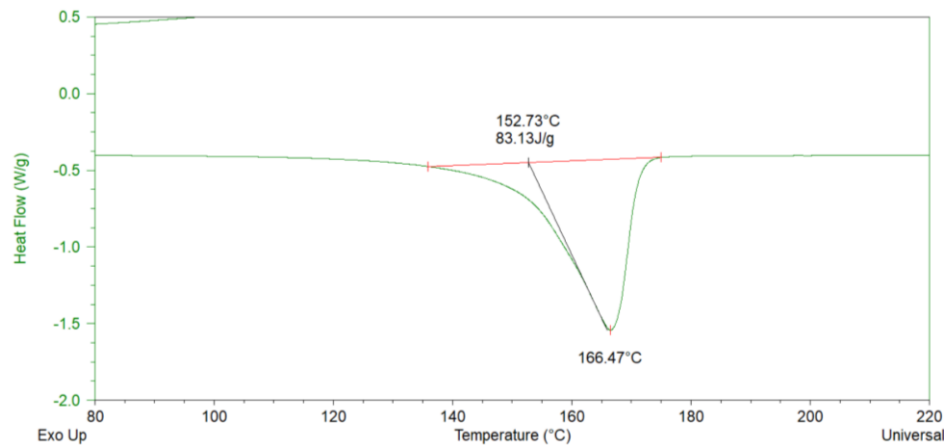


Figura 3.3 Termograma de polipropileno puro

Con el calor de fusión encontrado podremos calcular el grado de cristalinidad el cual representa el orden estructural del polímero, y lo hallaremos mediante la ecuación (1.1) establecida en el capítulo 1. El valor del ΔH_f 100% según (Pulido González et al., 2014) es de 137 J/g.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f 100\% PP \text{ cristalino}} * 100\%$$

$$X_c = \frac{83,13 J/g}{137 J/g} * 100\%$$

$$X_c = 60,7\%$$

Para el material multicapa se evidencia en la figura 3.4 una reducción del punto de fusión del PP en el envase M2 correspondiente a 147,17 °C, este fenómeno se logra debido a la adhesión del EVOH al envase. De igual manera con los datos obtenidos de calor de fusión podemos hallar el grado de cristalinidad del polímero y su porcentaje.

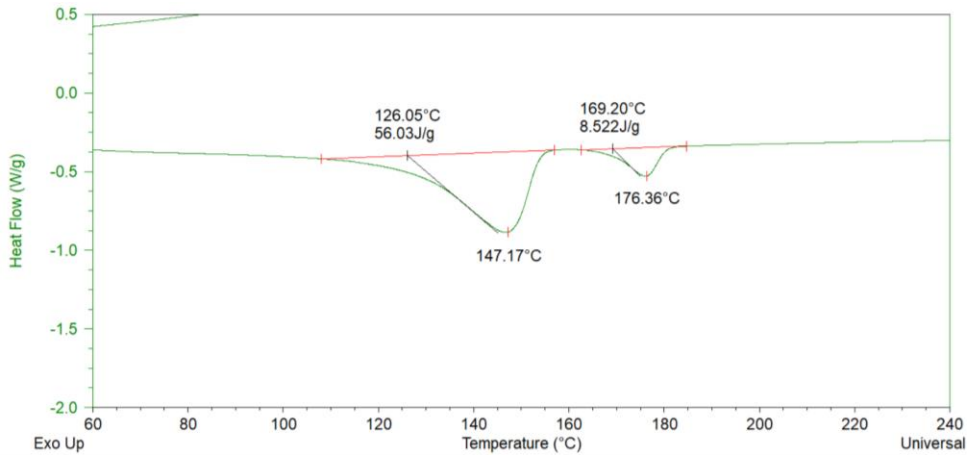


Figura 3.4 Termograma de envase PP-EVOH tiempo inicial

$$\%PP = \frac{\Delta_{fus}H_{experimental}}{\Delta_{fus}H_{teórico}}$$

$$\%PP = \frac{56,03 \text{ J/g}}{70,09 \text{ J/g}} \times 100\%$$

$$\%PP = 79,94$$

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f 100\% PP \times w} * 100\%$$

$$X_c = \frac{56,03 \text{ J/g}}{(137 \text{ J/g}) \times (0,7356)} * 100\%$$

$$X_c = 51,1\%$$

Los valores obtenidos para porcentaje del PP y grado de cristalinidad resultaron 79,94% y 51,1% respectivamente, y tienen concordancia con lo establecido en el marco teórico.

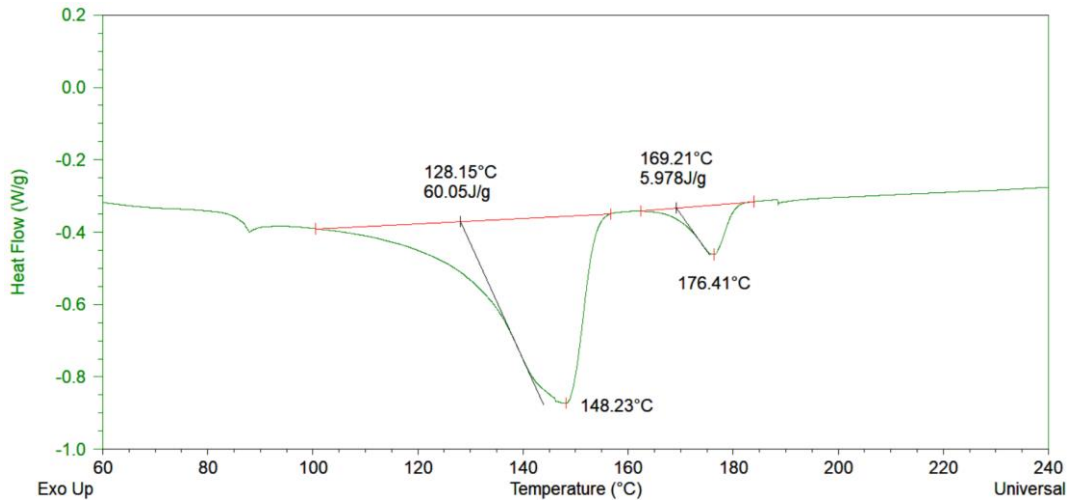


Figura 3.5 Termograma de envase PP+EVOH tiempo final

$$\%PP = \frac{\Delta_{fus}H_{experimental}}{\Delta_{fus}H_{teórico}}$$

$$\%PP = \frac{60,05 \text{ J/g}}{70,09 \text{ J/g}} \times 100\%$$

$$\%PP = 85,67$$

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f 100\% PP \times w} * 100\%$$

$$X_c = \frac{60,05 \text{ J/g}}{(137 \text{ J/g}) \times (0,7994)} * 100\%$$

$$X_c = 54,83\%$$

En la figura 3.5 se establecen los valores respectivos de entalpía de fusión que permite estimar el porcentaje de PP y grado de cristalinidad. Los valores hallados tienen coherencia con lo establecido en la literatura, donde establece que el PP es un material poroso por ende se puede argumentar que el porcentaje de mezcla aumentó de 80% a 85% debido a una posible contaminación de materia orgánica proporcionada por el alimento que se envasó. El grado de cristalinidad también se ve afectado por el aumento de la temperatura subiendo de 51% a 54,8%, por un reordenamiento de las cadenas poliméricas siguiendo su naturaleza de buscar su cristalinidad original correspondiente al 60%.

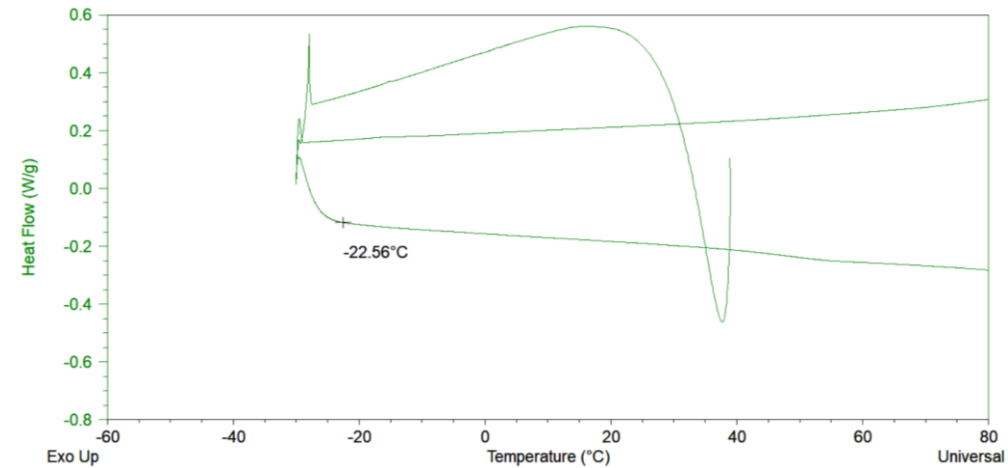


Figura 3.6 Temperatura de transición vítrea del PP en la muestra M2

Se observa en la figura 3.6 la T_g del PP, resultando un valor de $-22,56\text{ }^\circ\text{C}$. La presencia del EVOH ha ocasionado una disminución de dicha temperatura. Con este resultado podemos garantizar la viabilidad del envase para ser almacenado en temperaturas por debajo de 0°C , pero sin sobrepasar los -22°C ya que el material se puede fragilizar.

Los valores obtenidos de T_f y T_c , grado de cristalinidad de las muestras son reportados en la tabla 3.3 y concuerdan con los declarados en las tablas 1.1 y 1.3 del capítulo correspondientes a las propiedades fisicoquímicas.

Tabla 3.3 Resultados obtenidos por el ensayo DSC

Propiedades	M1 Blanco	M2 $t_i = 0$ días	M3 $t_f = 21$ días
T. Fusión ($^\circ\text{C}$)	166,7	148,4	148,0
T. Cristalización ($^\circ\text{C}$)	120,0	115,1	113,7
T. Transición vítrea ($^\circ\text{C}$)	-10	-22	-22
Grado de cristalinidad (%)	60	51,1	54,8

3.3 Propiedades mecánicas

A continuación, se presentan los valores correspondientes al envase de polipropileno denominado en la metodología como M1.

Tabla 3.4 Parámetros iniciales de cinco probetas para M1

	Espesor	Ancho	Longitud inicial
Unidades	mm	mm	mm
1—1	1,92	5,92	50
1—2	1,92	5,92	50
1—3	1,92	5,92	50
1—4	1,92	5,92	50
1—5	1,92	5,92	50

Tabla 3.5 Resultados finales del ensayo M1

	Carga máxima	Esfuerzo máximo	Deformación a la rotura
Unidades	N	MPa	%
1—1	369,6	32,5	547,8
1—2	377,3	33,2	549,1
1—3	355,6	31,3	563,5
1—4	379,0	33,3	512,9
1—5	372,3	32,8	503,8
Media	370,7	32,6	535,5
Desviación Estándar	9,3	0,8	25,7

Con la ayuda de los valores obtenidos en las tablas 3.4 y 3.5 se obtuvieron gráficos de Carga vs Alargamiento y Esfuerzo vs Deformación, mediante ellas se podrá visualizar el módulo elástico o módulo de Young.

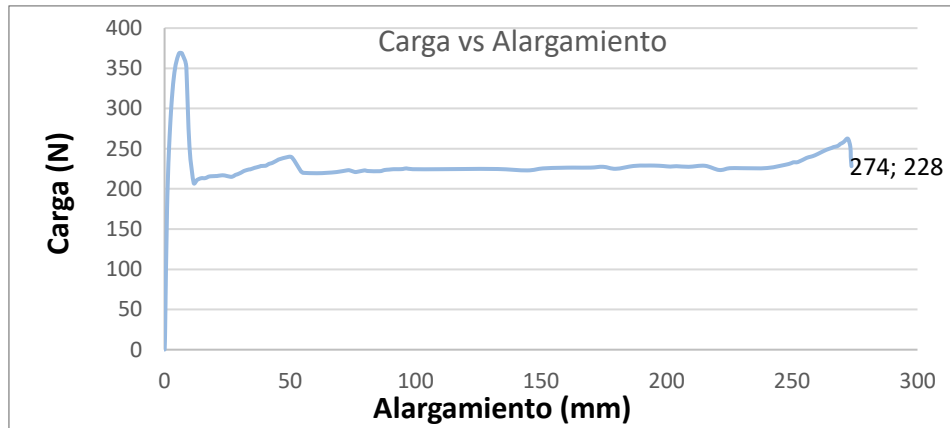


Figura 3.7 Relación de la carga con respecto al alargamiento para la muestra M1

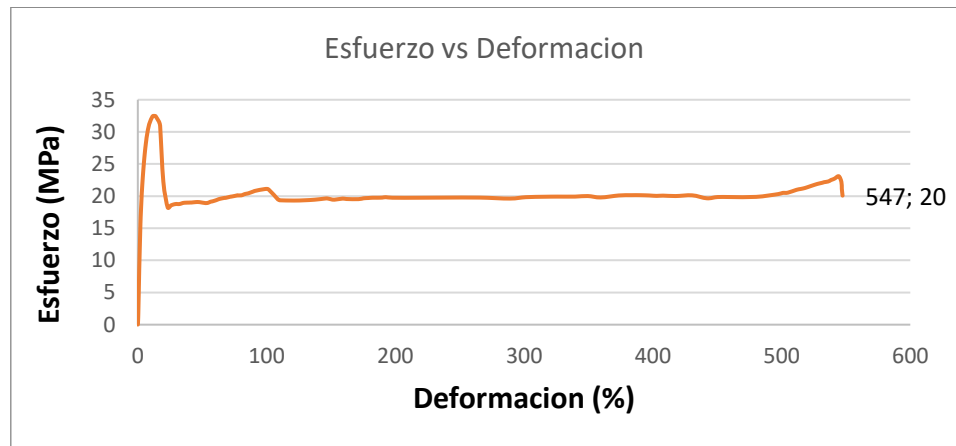


Figura 3.8 Relación del esfuerzo sobre la deformación para M1

De igual manera se procedió a realizar los mismos cálculos para las muestras M2 y M3 como se muestra a continuación

Tabla 3.6 Parámetros iniciales de la las 5 probetas para M2

	Espesor	Ancho	Longitud inicial
Unidades	mm	mm	mm
1—1	1,12	5,99	50
1—2	1,12	5,99	50
1—3	1,12	5,99	50
1—4	1,12	5,99	50
1—5	1,12	5,99	50

Tabla 3.7 Resultados finales del ensayo M2

	Carga máxima	Esfuerzo máximo	Deformación a la rotura
Unidades	N	MPa	%
1—1	196,5	29,3	466,4
1—2	203,9	30,4	452,9
1—3	189,3	28,2	415,13
1—4	202,4	30,2	452,23
1—5	196,9	29,3	441,74
Media	197,8	29,5	445,7
Desviación Estándar	5,8	0,86	19,2

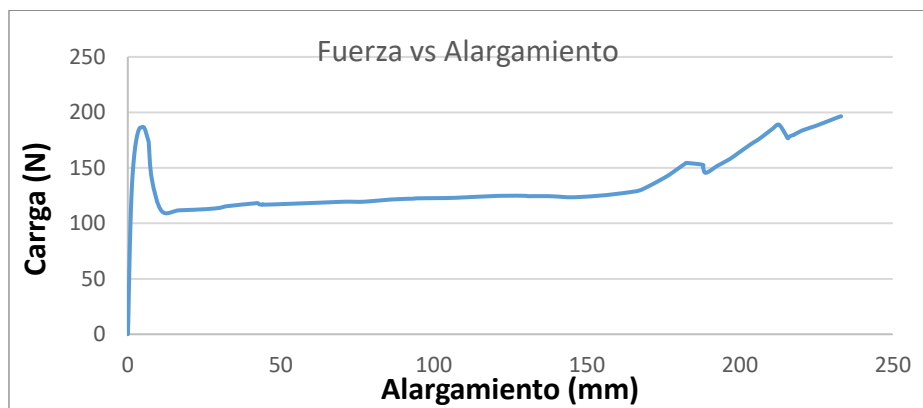


Figura 3.9 Relación de la carga con respecto al alargamiento para la muestra M2

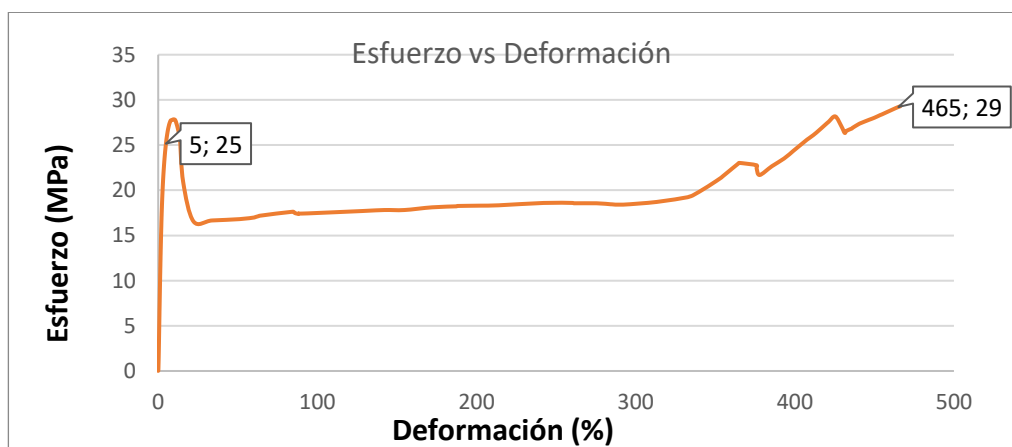


Figura 3.10 Relación del esfuerzo sobre la deformación para M2

Tabla 3.8 Parámetros iniciales de la las 5 probetas para M3

	Espesor	Ancho	Longitud inicial
Unidades	mm	mm	mm
1—1	1,11	6,05	50
1—2	1,10	6,13	50
1—3	1,14	6,03	50
1—4	1,08	5,93	50
1—5	1,11	5,99	50

Tabla 3.9 Resultados finales del ensayo M3

	Carga máxima	Esfuerzo máximo	Deformación a la rotura
Unidades	N	MPa	%
1—1	221,8	33,0	428,9
1—2	217,7	32,3	434,3
1—3	208,0	30,2	404,7
1—4	199,7	31,2	412,2
1—5	212,4	31,9	428,2
Media	211,9	31,7	421,6
Desviación Estándar	8,6	1,06	11,2

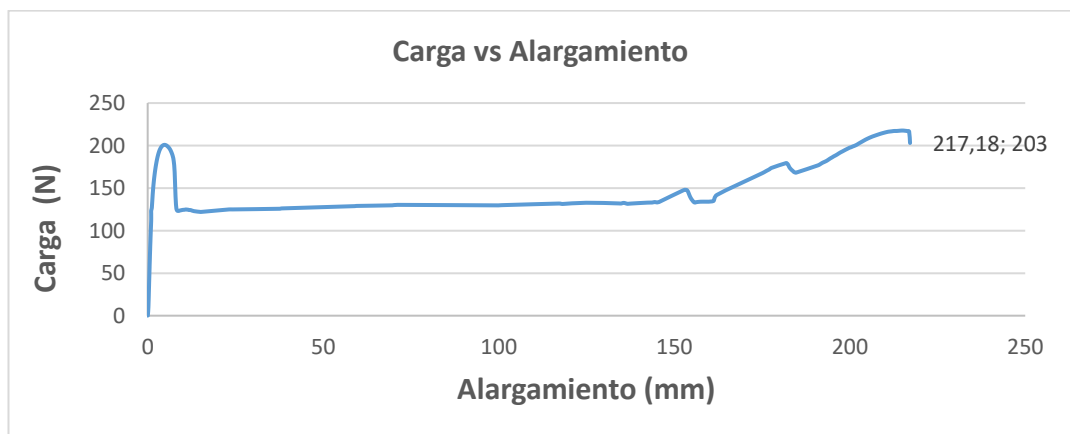


Figura 3.11 Relación de la carga con respecto al alargamiento para la muestra M3

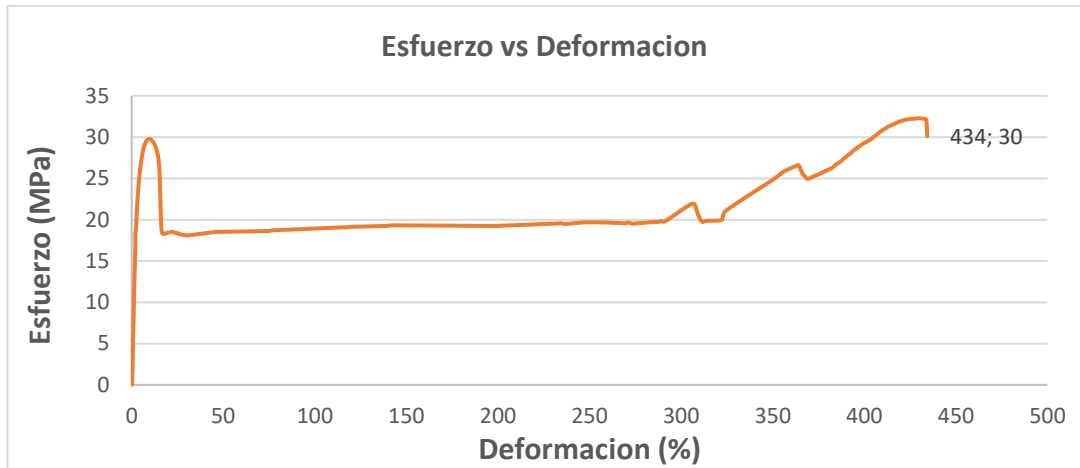


Figura 3.12 Relación del esfuerzo sobre la deformación para M3

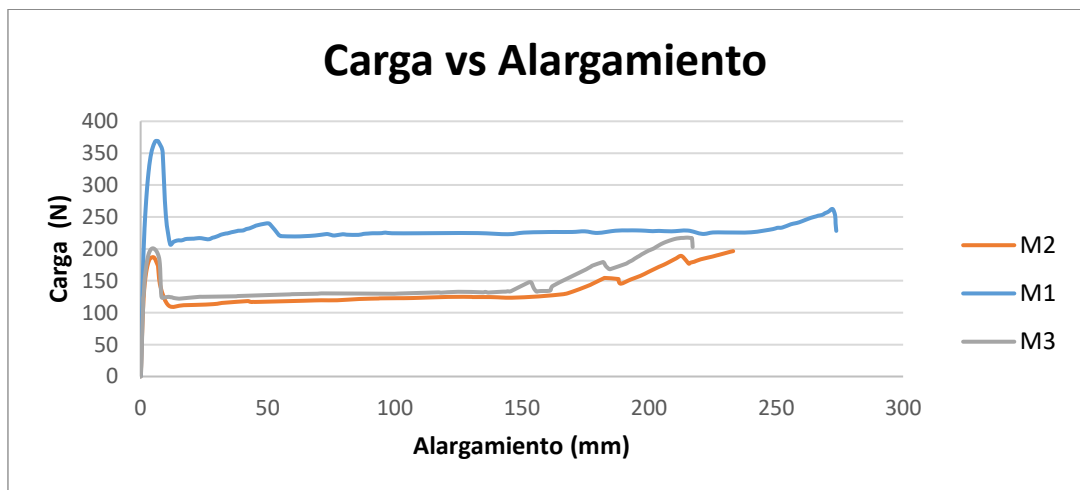


Figura 3.13 Relación de la carga promedio con respecto al alargamiento promedio de las 3 muestras

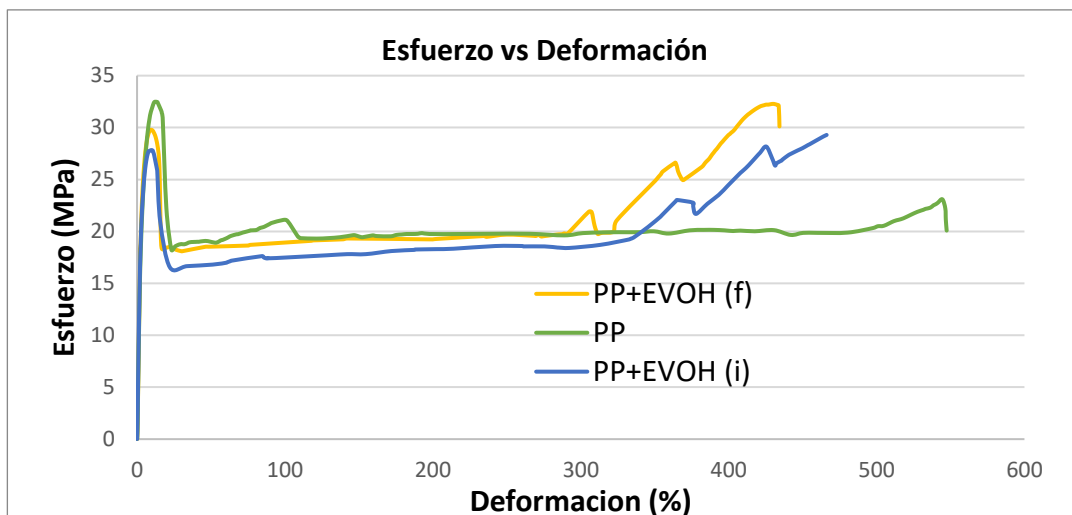


Figura 3.14 Relación del esfuerzo promedio sobre la deformación promedio para las 3 muestras

3.3.1 Análisis estadístico

Para verificar el comportamiento de las cargas o fuerzas para las muestras M2 y M3 se realizó un análisis de ANOVA, donde se definieron las siguientes hipótesis.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

H_0 : Las cargas de las muestras M2 y M3 son iguales

H_1 : Las cargas de las muestras son diferentes

Donde:

μ_1 : Media de M2

μ_2 : Media de M3

Tabla 3.10 Tabla ANOVA para Carga por muestras M2 y M3

Fuente: [Statgraphics]

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	498.436	1	498.436	9.29	0.0159
Intra grupos	429.068	8	53.6335		
Total (Corr)	927.504	9			

Puesto que el valor-P de la prueba F es menor que 0.05, se rechaza la hipótesis nula, por lo tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de la carga de M2 y M3, con un nivel del 95% de confianza.

La diferencia en propiedades mecánicas de la muestra M3 con respecto a las muestras M1 y M2 puede ser debida a que la muestra M3 experimenta un posible reordenamiento de las cadenas poliméricas agrupándose entre sí, produciendo una reducción del grado de cristalinidad debido a las altas temperaturas del autoclave y presiones a la hora del envasado. Este análisis concuerda con el diagrama de caja y bigote que se observa en la figura 3.13 donde se puede ver claramente la diferencia entre las cargas analizadas.

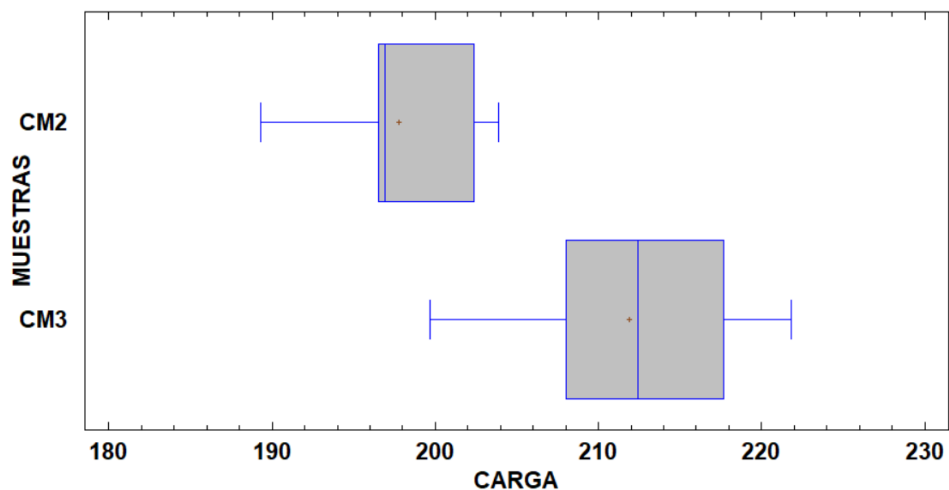


Figura 3.15 Diagrama de caja y bigotes para M2 y M3

Fuente: [Statgraphics]

Con los resultados mostrados en la tabla 3.10, tanto para M1, M2 y M3 podemos observar que las únicas propiedades que son significativamente diferentes son la carga máxima, deformación y módulo de Young

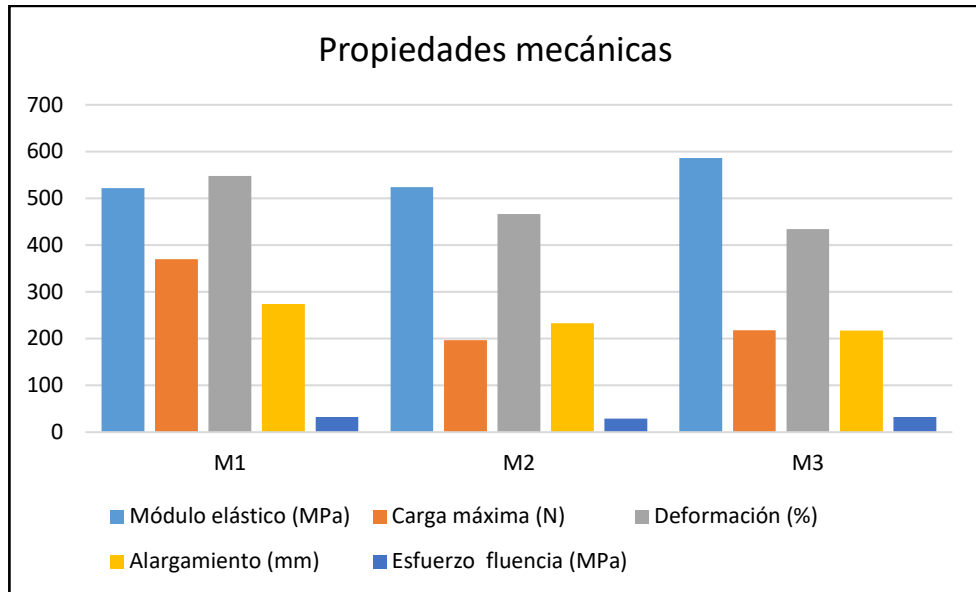


Figura 3.16 Valores de tensión y elongación de las 3 muestras

Tabla 3.11 Valores obtenidos de las propiedades de los 3 envases

Propiedades	M1	M2	M3
Módulo elástico (MPa)	522,2	524,1	586,0
Carga máxima (N)	369,6	196,5	217,7
Esfuerzo fluencia (MPa)	32,5	29,3	32,3
Deformación (%)	547,8	466,4	434,4
Alargamiento (mm)	273,9	233,2	217,2



Figura 3.17 Probeta dañada luego de ser analizada en la máquina universal

En la figura 3.17 se evidencian las tres capas del envase, siendo la capa que está en contacto con el alimento más resistente que la capa que está en contacto con el ambiente.

3.4 Difracción de Rayos X

En este análisis se pudo determinar los picos característicos de las muestras, para la identificación de las diferentes fases cristalinas se usan los patrones de difracción contenidos en la base de datos. Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, su identificación es un poco más compleja. Para este caso se usan varias combinaciones de las líneas intensas hasta que se encuentra una coincidencia.

La gráfica muestra picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Se producen picos bien definidos en materiales con cristales muy desarrollados, y los menores a un micrómetro generan pico de difracción anchos y hasta domos. Para mejores resultados se realizan tres repeticiones de cada muestra, de manera que se trabaja con el promedio.

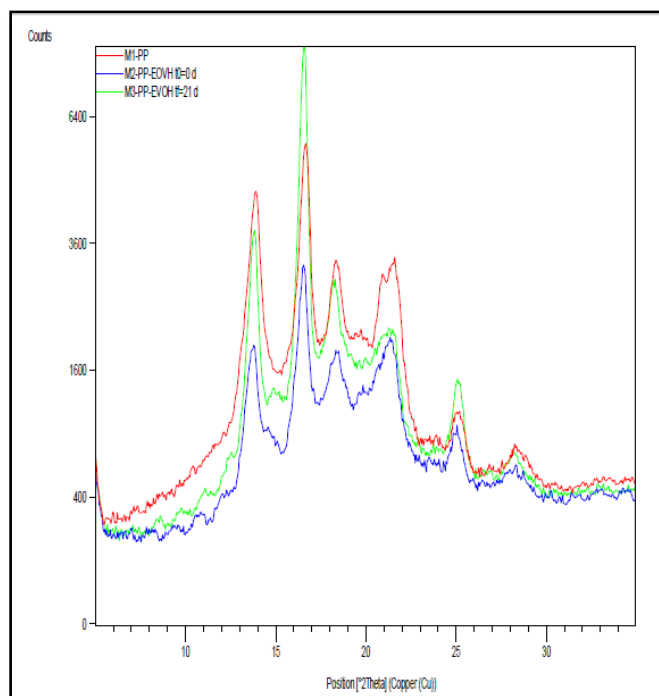


Figura 3.18 Termograma XRD de las muestras M1, M2 y M3

Como se puede evidenciar prácticamente existe un mínimo de diferencias significativas con el aumento de un nuevo pico, lo que evidencia que la cristalinidad del compuesto ha aumentado en un porcentaje pequeño. Este

3.4.1 Cálculo de distancia Interplanar

Tabla 3.12 Determinación de distancia Interplanar

No.	M1-PP	M2 a t _i =0 días	M2 a t _i =0 días		M3 a t _i =21 días	
	Posición (2θ)	Distancia Interplanar (Å)	Posición (2θ)	Distancia Interplanar (Å)	Posición (2θ)	Distancia Interplanar (Å)
1	13,91	6,36	8,21	10,77	8,55	10,34
2	16,66	5,32	10,82	8,17	11,12	7,96
3	18,34	4,84	12,05	7,35	12,55	7,05
4	20,97	4,24	13,77	6,43	13,82	6,41
5	21,54	4,13	16,56	5,35	14,94	5,93
6	21,86	4,07	18,41	4,82	16,58	5,35
7	25,08	3,55	21,38	4,16	18,25	4,86
8	28,33	3,15	25,03	3,56	21,53	4,13
9	-----	-----	32,92	2,72	25,09	3,55
10	-----	-----	-----	-----	28,20	3,16

Según la figura 3.8 la cristalinidad del envase no ha sufrido cambios significativos en el tiempo inicial y después de 21 días, sin embargo, analizando sus posiciones 2θ se verifica que la cristalinidad a los 21 días aumenta debido que aparece un pequeño pico en la posición de 14.94. Las moléculas se reordenan por lo que el paso de luz será más complejo, esto implica una buena conservación del alimento dentro del envase, conforme aumenta cristalinidad se vuelve menos transparente. Relacionando las muestras con el porcentaje de cristalinidad se puede aclarar de la siguiente manera:

$$K_{M1} < K_{M2} < K_{M3}$$

3.4.2 Valores Indexados de Polipropileno

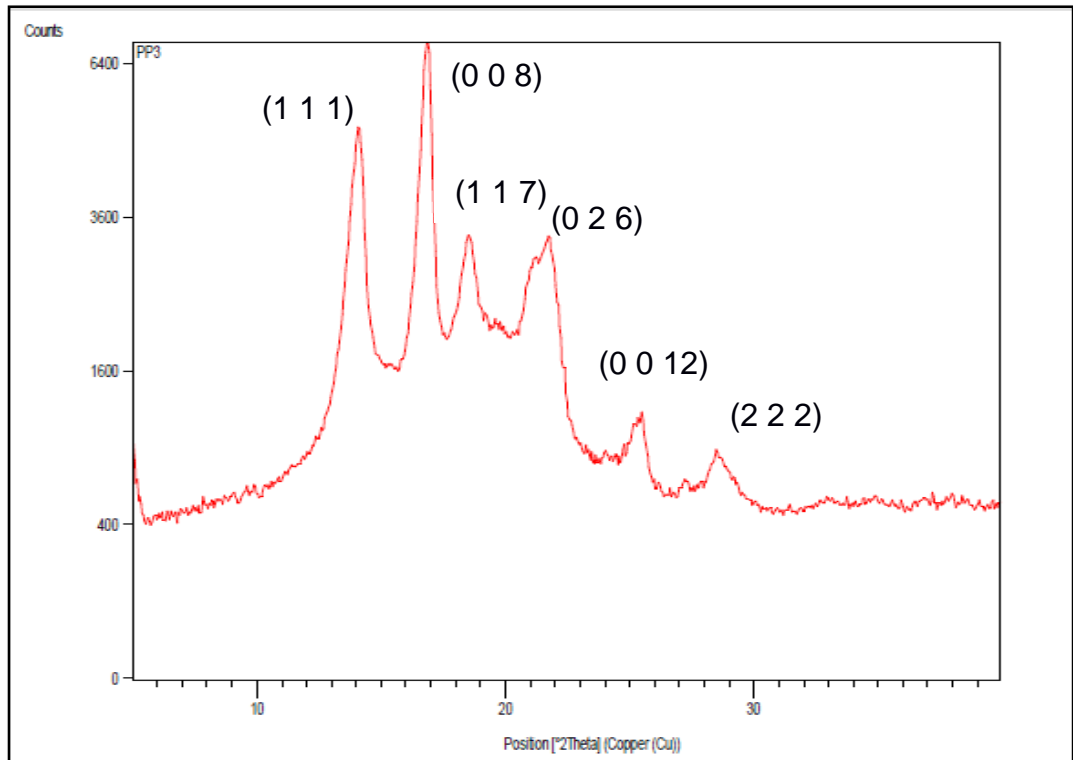
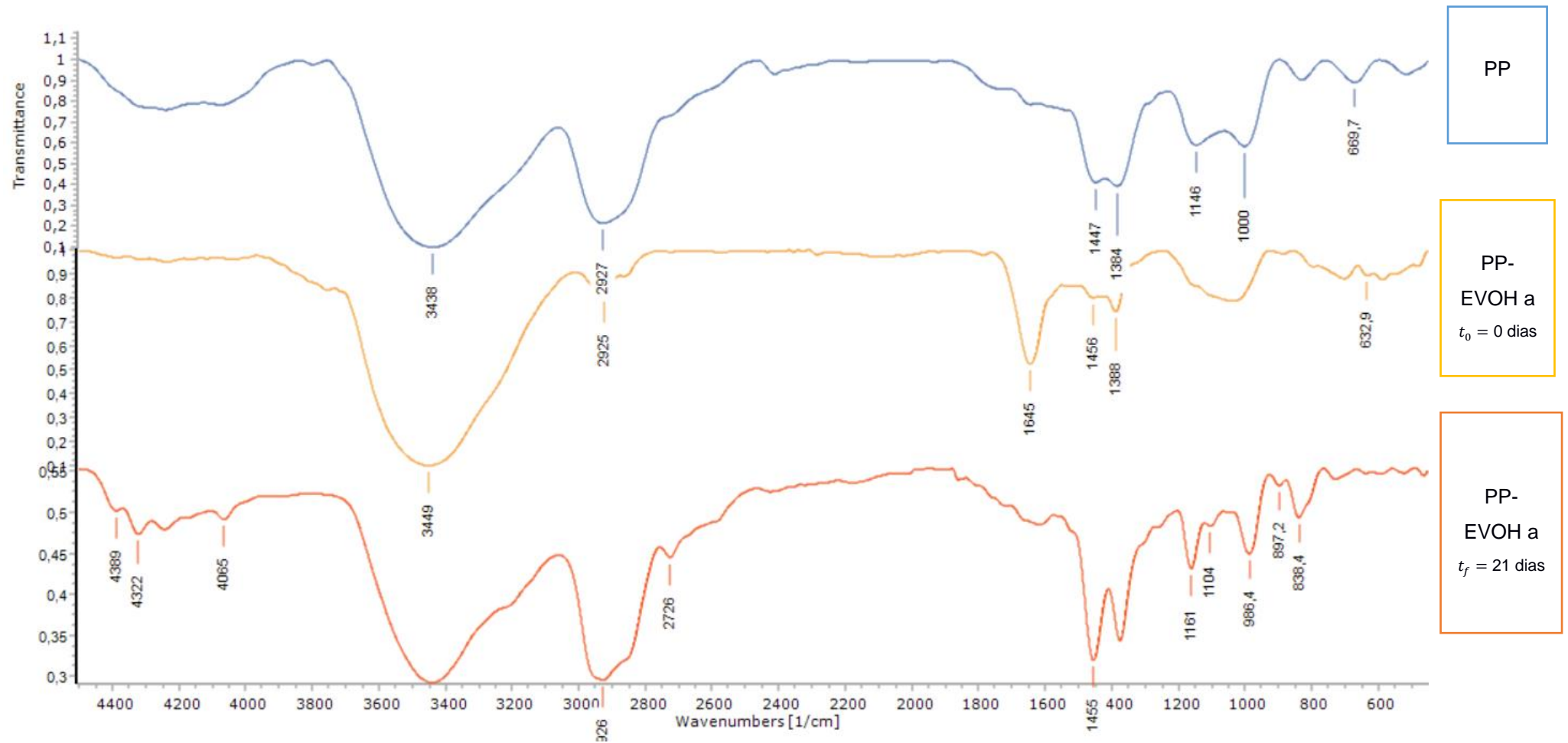


Figura 3.19 XRD de PP indexada

De esta manera el contenido de cristalinidad del envase blanco es mayor al 16% y por ende como no hay mayor diferencia en las gráficas M2 y M3 deben tener un porcentaje de cristalinidad mayor a 16. (Lu, Norman, Tsou, Hagadorn, & Hsiao, 2017)

3.5 Infrarrojo mediante Transformada de Fourier

Figura 3.20 Análisis FTIR de M1, M2 y M3 con picos característicos



En la gráfica de FTIR, el agua líquida presenta una banda extremadamente ancha en la región entre 3700 y 3050 cm^{-1} , centrada en 3438 cm^{-1} para el M1, 3449 para M2 y 3441 para M3, donde la vibración de estiramiento OH es fundamental.

En el presente espectro, son evidentes dos bandas características (figura 1a). Los picos a partir de 3700 que aparecen en M3 corresponden al hombro del pico OH grande de agua líquida y puede designarse como agua no asociada o agua débilmente ligada que es agua indirecta unida a los grupos OH a través de otra molécula de agua.

No se evidencian picos característicos de agua fuertemente unida, es decir, agua unida directamente por enlaces de hidrógeno a los grupos OH del copolímero de EVOH, estos suelen aparecer a 3193 aproximadamente. Los perfiles de los picos en esta región son similares a otros materiales poliméricos con el mismo sitio de enlaces de hidrógeno en la cadena lateral. Se muestran picos característicos en 2926, 2925 y 2927 debido a $-\text{CH}_2$ (estiramiento asimétrico), en la muestra 3 se evidencia un pico a 2956 cm^{-1} debido a $-\text{CH}_3$ (estiramiento asimétrico), 1384 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} y 1387 cm^{-1} debido a $-\text{CH}_3$ (flexión simétrica), 1455 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} y 1457 cm^{-1} debido a $-\text{CH}_3$ (flexión asimétrica), en M3 1161 cm^{-1} debido a otro pico característico para $-\text{CHCH}_3$ y 988 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} debido a la cadena helicoidal del PP.

El espectro FTIR de M2 y M3 aparte de los picos dados anteriormente debido al PP muestra nuevos picos como 1645 para M1, 1104 para M3, 2726 para M3 también una banda ancha para $-\text{OH}$ (asociación polimérica de grupos hidroxilo) en 3400 cm^{-1} . La presencia de picos adicionales en las muestras apoya la formación de copolímero.

En los picos de 3800 hasta 4500 de la muestra 3 se puede evidencia una breve contaminación con respecto a la muestra a tiempo inicial, lo cual puede provenir del alimento contenido del envase. Este análisis pone en duda la factibilidad del envase debido que el tiempo de 21 días es poco tiempo. Esto se puede comprobar en un análisis de microscopía diferencial de barrido (SEM) el cual muestra la naturaleza del compuesto y sus

perfiles. Sin embargo, también se debería al tiempo de exposición al ambiente que estuvieron los envases debido que fueron lavados.

3.6 Generalidades

Muestras	T fusión (°C)	T. degradación (°C)
PP	166	364
PP-EVOH	143	331

PRODUCIR ENVASES
Por inyección

ENVASADO
Vicat

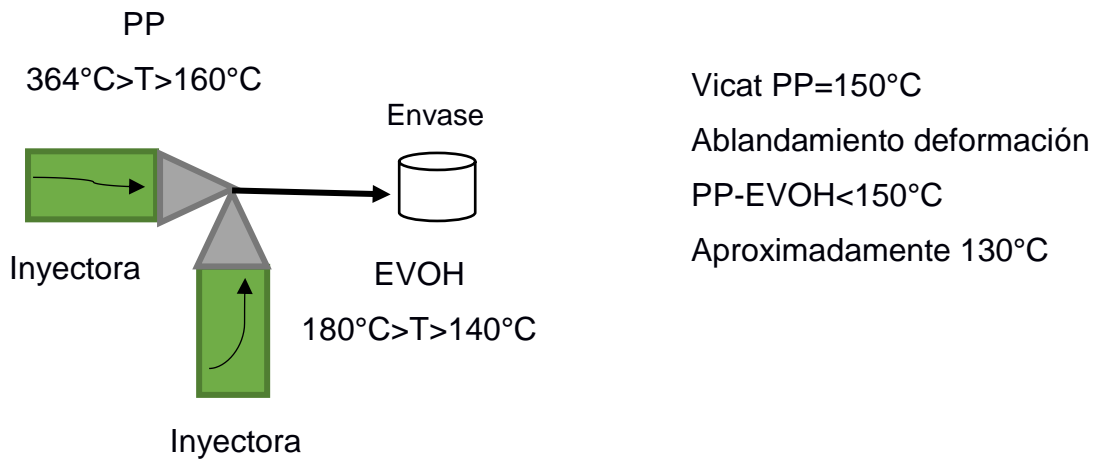


Figura 3.21 Diagrama de temperaturas de producción y envasado para PP y EVOH

La producción de los envases se muestra en el diagrama de la figura 3.21 de manera que el polipropileno tiene una temperatura de procesamiento que debe ser mayor a 160 y menor a 364°C, mientras que para el EVOH debe ser mayor a 140°C y menor a 180°C. Con respecto para el envasado la temperatura del envase debe ser menor a 150°C aproximadamente 130°C, como el proceso autoclave está a 120°C entonces el envase no resulta efectivo para guardar sustancias a altas temperaturas debido a que se puede deformar, o al menos tomar en cuenta dichas consideraciones.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Realizar este tipo de investigaciones contribuirá mucho al sector industrial alimenticio de nuestro país, aportando con ideas e información confiable del comportamiento de polímeros frente a las altas temperaturas y presiones de trabajo. En la actualidad, nuestro mercado no cuenta con un envase innovador, el cual llamará la atención de muchos, provocando mejor desarrollo en la competencia.

Trabajar con polímeros tiene sus debilidades debido a que presenta una porosidad de escala atómica (o baja densidad) siendo un importante inconveniente porque permite el paso de gases como el oxígeno y el vapor de agua, que provocan deterioro en los alimentos. Hoy en día se están realizando investigaciones donde alteran la composición del polímero mediante el uso de materiales con alta densidad, recubrimiento con metales de alta densidad o materiales inorgánicos dando como resultado una buena resistencia mecánica.

A lo largo de nuestra investigación logramos experimentar y observar algunos fenómenos con los cuales podemos concluir y recomendar lo siguiente.

4.1 Conclusiones

- Se consiguió analizar la viabilidad del envase mediante los ensayos fisicoquímicos y mecánicos estableciendo que en algunas propiedades si existieron diferencias significativas como por ejemplo en el esfuerzo máximo y esfuerzo de fluencia, puesto que el valor-P de la prueba F es menor que 0.05, se rechazó la hipótesis nula, por lo tanto, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media del esfuerzo de M2 y M3, con un nivel del 95% de confianza.
- Con los ensayos de TGA y DSC se estudió el comportamiento térmico de las muestras cuyos resultados muestran una estabilidad térmica del material a temperaturas mayores a -22.5°C (Temperatura de transición vítrea) y hasta 338°C cuando el material comienza a degradarse.

- La existencia de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas observadas en los ensayos XRD favoreció el empaquetamiento y la alineación de las mismas. De esta manera se comprueba el movimiento de las cadenas poliméricas que buscan su cristalinidad original de 60,7% aumentando el porcentaje de 51% a 54,8% dando como resultado una alta resistencia a la deformación, reduciendo su transparencia.
- El material compuesto por capas puede resistir a la tracción hasta en un 200% de su longitud inicial sin que este llegue a alterar su composición, con dicha aseveración se estableció una relación directamente proporcional entre el alargamiento y el grado de cristalinidad.
- Las cualidades del envase multicapa como ligereza, bajo costo y transparencia, sumándole su estabilidad térmica y mecánica frente a las condiciones de envasado, hacen de éste, un material atractivo para el envasado de conservas.

4.2 Recomendaciones

- El envase multicapa no puede ser envasado a altas temperaturas ya que podría comprometer el estado físico del recipiente a una deformación.
- Del mismo modo el envase no podría ser almacenado en recipientes con temperaturas menores a -22.5 °C como por ejemplo frigoríficos debido a que el recipiente puede vitrificarse y romperse con facilidad.
- El recipiente no puede ser reciclado fácilmente, debido a ser un material multicapa, ya que presenta un mayor grado de complejidad comparado con los envases de una sola capa.
- Para reducir el porcentaje de deformación se sugiere colocar un anillo de metal en la parte inferior del envase, ya que, al momento de pasar el recipiente por un proceso de esterilización, esta modificación ayudaría a resistir los diferenciales de presión.
- Durante la preparación de las muestras para los ensayos de TGA y DSC el envase debe ser cortado de la misma manera como fue inyectado, es decir de manera vertical, para evitar que las lecturas de los ensayos resulten erróneas.

BIBLIOGRAFÍA

- Albella, J.M; Cintas, A.M; Miranda, T. y S. (1993). Técnicas de preparación y caracterización. In *Introducción a la Ciencia de Materiales* (CSIC). Madrid: Textos universitarios #20.
- Amintowlieh, Y., Tzoganakis, C., Hatzikiriakos, S. G., & Penlidis, A. (2014). Effects of processing variables on polypropylene degradation and long chain branching with UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 104(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.016>
- Armstrong, R. B. (2004). New EVAL® EVOH Resins for Flexible Packaging. *EVAL Americas, 2004 PLACE Conference Proceedings*, 1–12.
- Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Review: Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), 43–49. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>
- Arrae J, Ávila M, Arnal M, M. A. (2017). Artículo Regular (ASAP) POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO STUDY OF THE INFLUENCE OF PRO-OXIDANT ADDITIVES DURING THE OXODEGRADATION OF POLYPROPYLENE AND HIGH IMPACT POLYSTYRENE FILMS Artículo Regular (ASAP). *Articulo Regular (ASAP)*, 38(1), 2–5.
- Arraez, F., Avila, M., Arnal, M. L., & Müller, A. (2014). *Shogaisha fukushi seido no goannai. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (Vol. 0). Gunmaken kenko fukushibu shogai seisakuka. Retrieved from <http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/850>
- Ayuso, C. F., Agüero, A. A., Hernández, J. A. P., Santoyo, A. B., & Gómez, E. G. (2017). High Oxygen Barrier Polyethylene Films, 25(8), 571–582.
- Barcelona, U. (2018). Etilen-Vinil-Alcohol | CMEmaterials. Retrieved from <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/etilen-vinil-alcohol>
- Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., & Peijs, T. (2008). Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, 16(2), 101–113. <https://doi.org/10.1002/pc>
- Bhadeshia, H. K. D. H. (1997). Differential scanning calorimetry. *Life Sciences*, 61(9), 909–923.
- Caicedo, C., Crespo, L., De La Cruz H., Á. N. (2017). Propiedades termo-mecánicas del Polipropileno: efectos durante el reprocesamiento. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XVIII(3), 245–252. Retrieved from

- <http://www.revistaingenieria.unam.mx/numeros/2017/v18n3-02.pdf>
- Carver PRENSA PARA PASTILLAS 36 T 31MM Ver productos. (n.d.). Retrieved August 23, 2018, from <https://www.fishersci.es/shop/products/11999996/11999996>
- Cornish María. (n.d.). *El ABC de los Plásticos. El ABC de los plásticos*. Universidad Iberoamericana.
- Cruz Nieto Giovanna. (2012). Enfoque sustentable de los envases plásticos. Retrieved August 19, 2018, from <http://www.packaging.enfasis.com/articulos/21408-enfoque-sustentable-los-envases-plasticos>
- Desarrollo de Nanocompuestos basados en mezclas de EVOH con arcilla*. (n.d.). Centro Cántala del Plástico. Barcelona-Cataluña.
- Doyle, W. M. (1991). Principles and Applications of Fourier Transform Infrared (FTIR) Process Analysis, 1–24.
- El-rehim, G. A. M. H. A. A., Ali, E. H. A. M., & Rabie, A. M. (2009). Degradation of Polypropylene and Polyprop / Starch Blends, *17*(29), 265–273.
- Etilen-Vinil-Alcohol | CMEmaterials. (n.d.). Retrieved August 25, 2018, from <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/etilen-vinil-alcohol>
- Finch, D. S., Franks, J., Randall, N. X., A, B., J, C., Evans, A. C., & Ralph, B. (1996). Diamond-like Carbon , a Barrier Coating for Polymers used in Packaging Applications. *Packaging Technology and Science*, *9*, 73–85.
- Gavara, R., Catalá, R., Carballo, G. L., Cerisuelo, J. P., Dominguez, I., Muriel-Galet, V., & Hernandez-Muñoz, P. (2016). Use of {EVOH} for Food Packaging Applications. *Reference Module in Food Science*. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21125-6>
- Geueke, B., Groh, K., & Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of Cleaner Production*, *193*, 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>
- Gottfried W. Ehrenst, Riedel Gabriela, T. P. (n.d.). DSC 2.pdf.
- Hermida, É. (2011). *Polimeros. Guia Didactica - Capitulo 9* (Primera). Buenos Aires: Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- Inagaki, N., Tasaka, S., & Nakajima, T. (2000). Preparation of oxygen gas barrier polypropylene films by deposition of SiOx films plasma-polymerized from mixture of tetramethoxysilane and oxygen. *Journal of Applied Polymer Science*, *78*(13), 2389–2397. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001220\)78:13<2389::AID-APP160>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001220)78:13<2389::AID-APP160>3.0.CO;2-J)

- Jokar, M., Rahman, R. A., & Abdullah, L. C. (2014). Physical and Antimicrobial Characterization of Self Assembled Silver Nanoparticle/Chitosan onto Low Density Polyethylene Film as Active Packaging Polymer. *Journal of Nano Research*, 27, 53–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.27.53>
- Kalpakjian Serope, S. R. S. (2002). Manufactura Ingeniería y Tecnología. In S. R. S. Kalpakjian Serope (Ed.), *Manufactura Ingeniería y Tecnología* (Cuarta, pp. 480–481). Mexico: Prentice Hall.
- Khan, F., Kronfli, E., & Bradley, M. (2006). Functionalization of poly(propylene) fabric with 4-vinylpyridine, N,N-dimethylacrylamide and styrene by γ -radiation-induced grafting in an aqueous environment. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(9), 1083–1097. <https://doi.org/10.1002/mame.200600172>
- Kim, S. J., Song, E., Jo, K., Yun, T., Moon, M. W., & Lee, K. R. (2013). Composite oxygen-barrier coating on a polypropylene food container. *Thin Solid Films*, 540, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.009>
- Körner, L., Sonnenfeld, A., & Von Rohr, P. R. (2010). Silicon oxide diffusion barrier coatings on polypropylene. *Thin Solid Films*, 518(17), 4840–4846. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.006>
- López-Rubio, A., Lagarón, J. M., Hernández-Muñoz, P., Almenar, E., Catalá, R., Gavara, R., & Pascall, M. A. (2005). Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6(1), 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2004.09.002>
- Lu, Y., Norman, A. I., Tsou, A. H., Hagadorn, J. R., & Hsiao, B. S. (2017). Deformation X-ray study of propylene-based elastomers with controlled sequence distributions. *Polymer*, 122, 208–221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.053>
- Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*, 6(1), 1–11. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
- Mariano M. (2012). Proceso de Co-Inyección.
- Materials, E. I., Matrix, P., & Materials, C. (2003). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 08.
- Meira, S. M. M., Zehetmeyer, G., Jardim, A. I., Scheibel, J. M., de Oliveira, R. V. B., & Brandelli, A. (2014). Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Containing Nisin as Antimicrobial Food Packaging. *Food and Bioprocess Technology*, 7(11), 3349–3357. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1335-5>
- Pernas, A. (2006). Estudio de las propiedades barrera de filmes basados en

- polipropileno y copolímero de etileno y alcohol vinílico, 96. Retrieved from http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/2183/848/1/2006_UDC_TD_AresAna_1de5.pdf %5Cn<http://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=1206>
- Priyadarshi, R., & Negi, Y. S. (2017). Effect of Varying Filler Concentration on Zinc Oxide Nanoparticle Embedded Chitosan Films as Potential Food Packaging Material. *Journal of Polymers and the Environment*, 25(4), 1087–1098. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0890-4>
- Pulido González, H., Hernandez, E., Rabelero Velasco, M., Sanjuan Raygoza, R., & Jasso Gastinel, C. (2014). Valoración mecanotérmica de una resina biodegradable como agente de acoplamiento de materiales compuestos celulósicos/polímero hidrofóbico. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 16(ahead), 0–0. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2014005000038>
- SGS. (n.d.). Difracción de rayos X (XRD) | Minería | SGS Chile. Retrieved August 20, 2018, from <https://www.sgs.cl/es-es/mining/metallurgy-and-process-design/high-definition-mineralogy/x-ray-diffraction-xrd>
- Sichina, W. J. (2000). Characterization of Polymers Using TGA. *Manager*, 1–5.
- Study, M. (2013). *Polipropylene* (3era ed.). Caresana.
- Thermo Nicolet Corporation. (2001). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. *A Thermo Electron Bussines*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.073>
- Torres, E. G. (2001). *Desarrollo y Caracterización de Sistemas de Alta Barrera Basados en un Copolímero de Etileno y Alcohol Vinílico (EVOH) para su Aplicación en Estructuras Multicapa Termoconformadas en la Industria del Envasado*. Jaumet I.
- Tunceli Projects. (n.d.). *Packaging en Polipropileno*.
- Valentas J. Kenneth, Rotstein Enrique, S. R. P. (1999). *Handbook of Food Engineering Practice. Medicina Popular Homeopatica*. Boca Raton New York: CRC.
- Widmann, G. (2001). Información TA: Interpretación de curvas TGA. *UserCom*, 1–20.
- Zehetmeyer, G., Soares, R. M. D., Brandelli, A., Mauler, R. S., & Oliveira, R. V. B. (2012). Evaluation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites as food packaging material. *Polymer Bulletin*, 68(8), 2199–2217. <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0722-1>

ANEXOS

ANEXO A

Parámetros cristalográficos del PP

Name and formula

Reference code: 00-045-1807
PDF index name: g-Isotactic polypropylene
Chemical formula: $(C_3H_6)_x$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Fddd
Space group number: 70

a (Å): 8,5400
b (Å): 9,9300
c (Å): 42,4100
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 3596,46

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Organic
Polymer
Quality: Star (S)

Comments

Sample preparation: Synthesized using the homogenous catalyst methylalumoxane-rac-ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) dichlorozirconium. After melting and slow cooling to 115 C, the sample was held at 115 C for 48 hours and slowly cooled to room temperature.

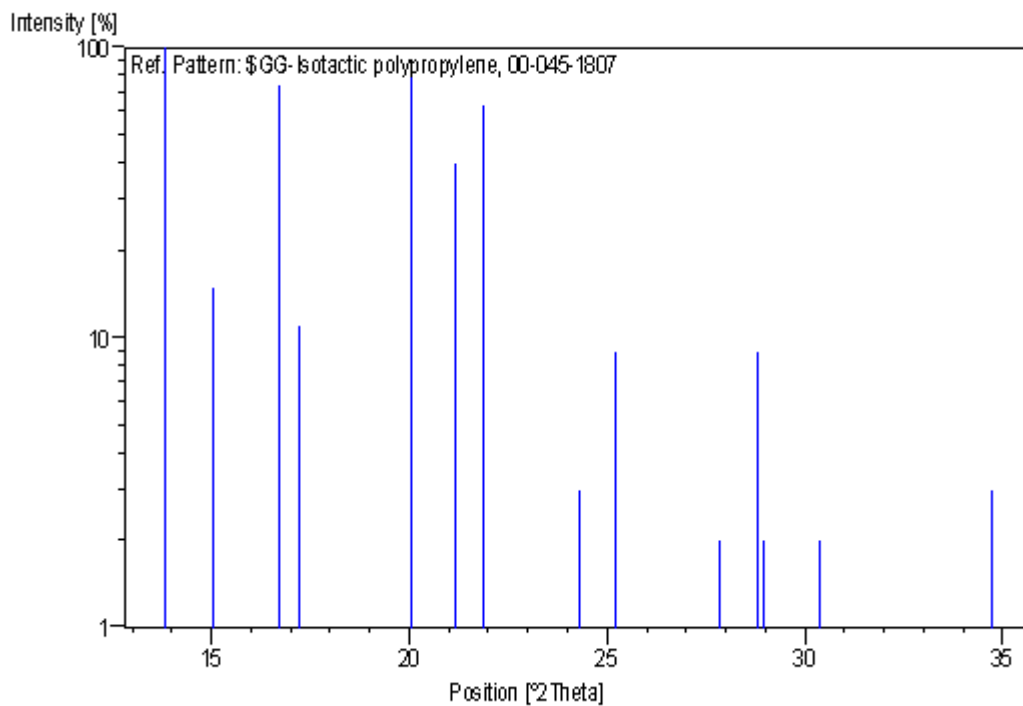
References

Primary reference: Bruckner, S., Meille, S., *Nature (London)*, **340**, 455, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	6,40000	13,826	100,0
2	1	1	3	5,89000	15,029	15,0
3	0	0	8	5,30000	16,714	74,0
4	1	1	5	5,15000	17,204	11,0
5	1	1	7	4,42000	20,073	85,0
6	2	0	2	4,19000	21,187	40,0
7	0	2	6	4,06000	21,874	63,0
8	2	0	6	3,66000	24,299	3,0
9	0	0	12	3,53000	25,208	9,0
10	1	1	11	3,31000	26,914	1,0
11	2	2	0	3,23000	27,594	1,0
12	2	2	2	3,20000	27,858	2,0
13	2	2	4	3,10000	28,776	9,0
14	1	3	1	3,08000	28,967	2,0
15	2	2	6	2,94000	30,378	2,0
16	3	1	3	2,69000	33,280	1,0
17	1	3	9	2,58000	34,743	3,0

Stick Pattern



ANEXO B

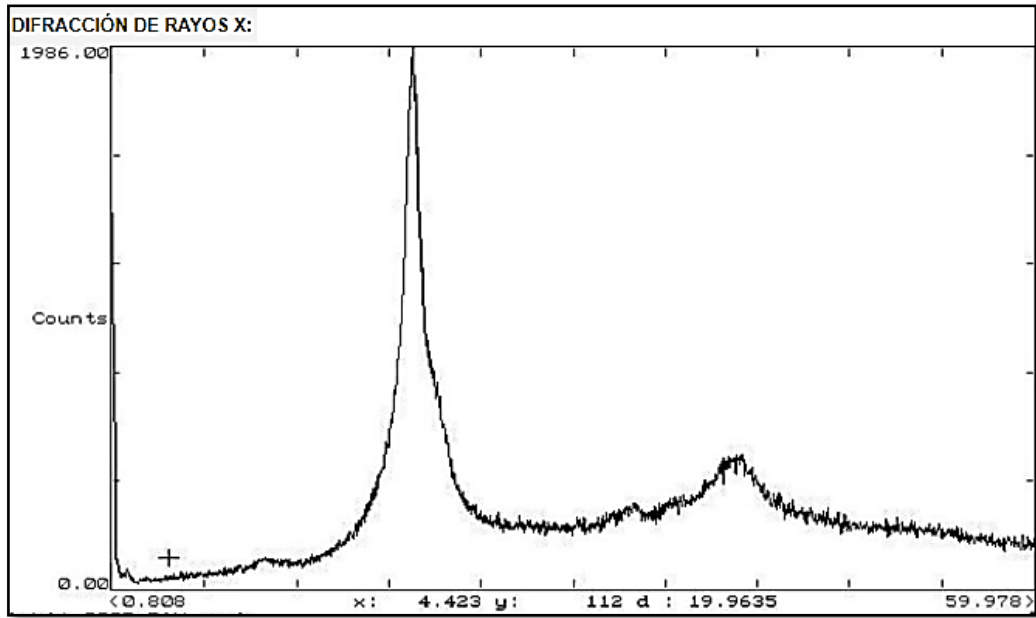


Figura 4.1 Caracterización XRD de EVOH

Fuente:[(Barcelona, 2018)]

ANEXO C

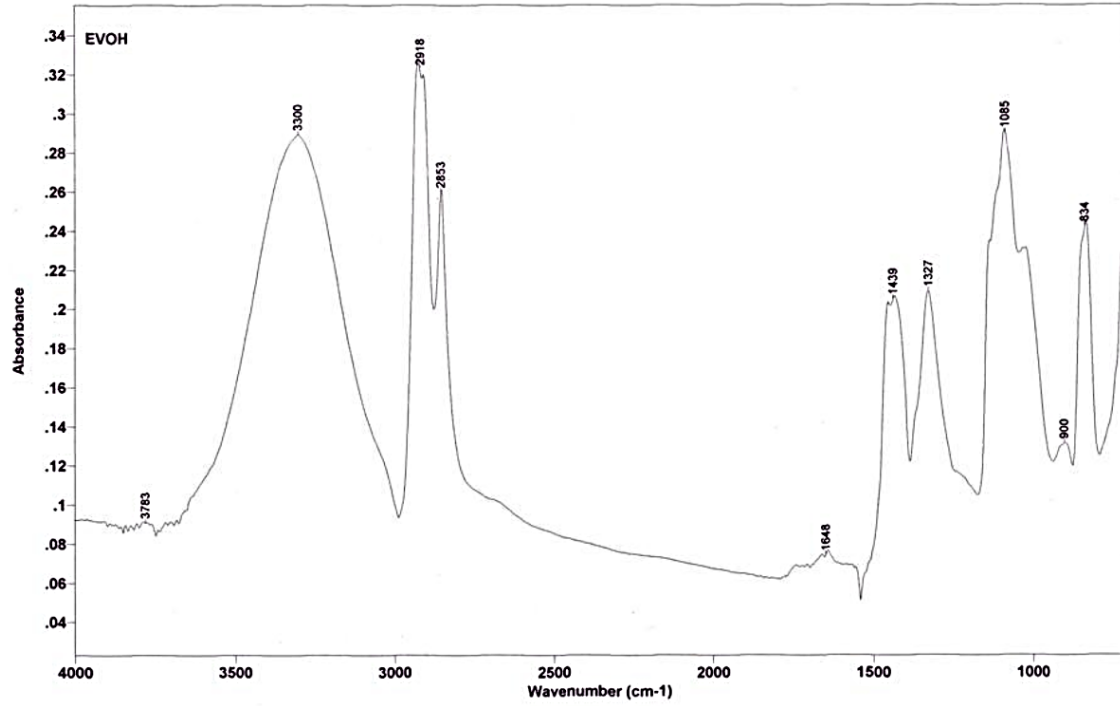


Figura 4.2 Análisis FTIR para el EVOH

Fuente: ("Etilen-Vinil-Alcohol | CMEmaterials," n.d.)

ANEXO D

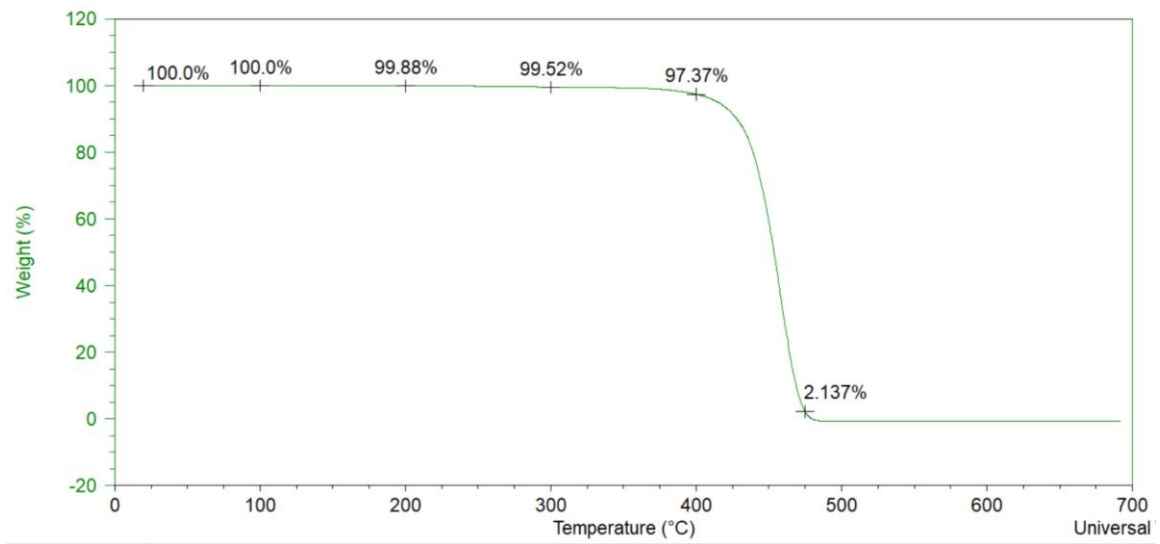


Figura 4.3 Porcentaje de reducción de masa para muestra M1

Fuente: (TA Instruments Unyversal)

ANEXO E

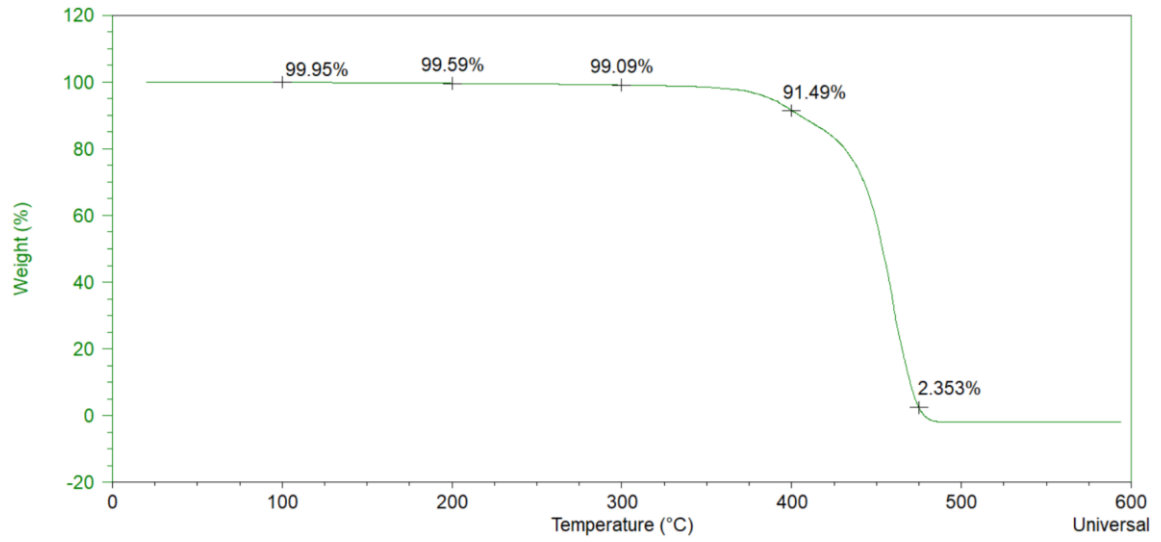


Figura 4.4 Porcentaje de reducción de masa para muestra M2

Fuente: (TA Instruments Unyversal)

ANEXO F

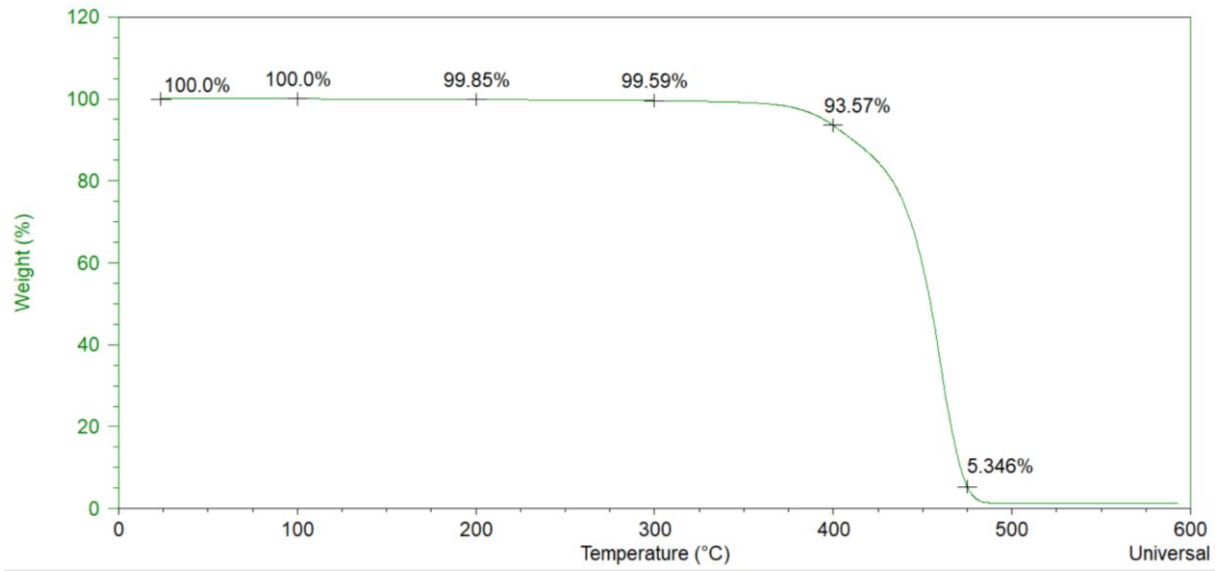


Figura 4.5 Porcentaje de reducción de masa para muestra M3

Fuente: (TA Instruments Unyversal)

ANEXO G

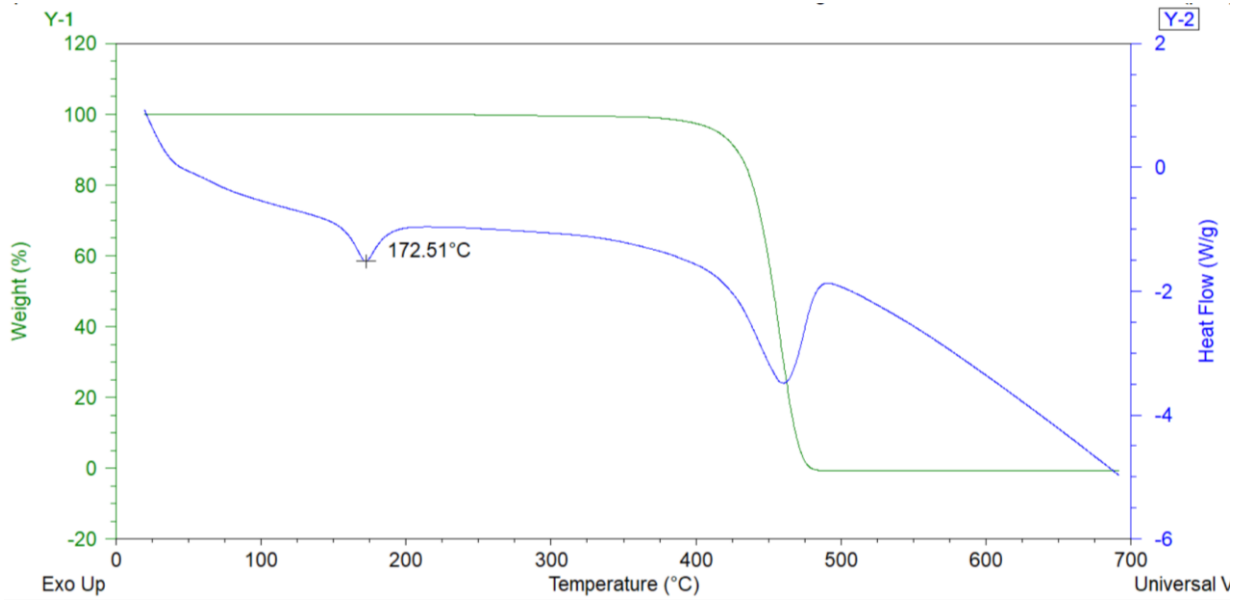


Figura 4.6 Temperatura de fusión para M1

Fuente: (TA Instruments Unyversal)

ANEXO H

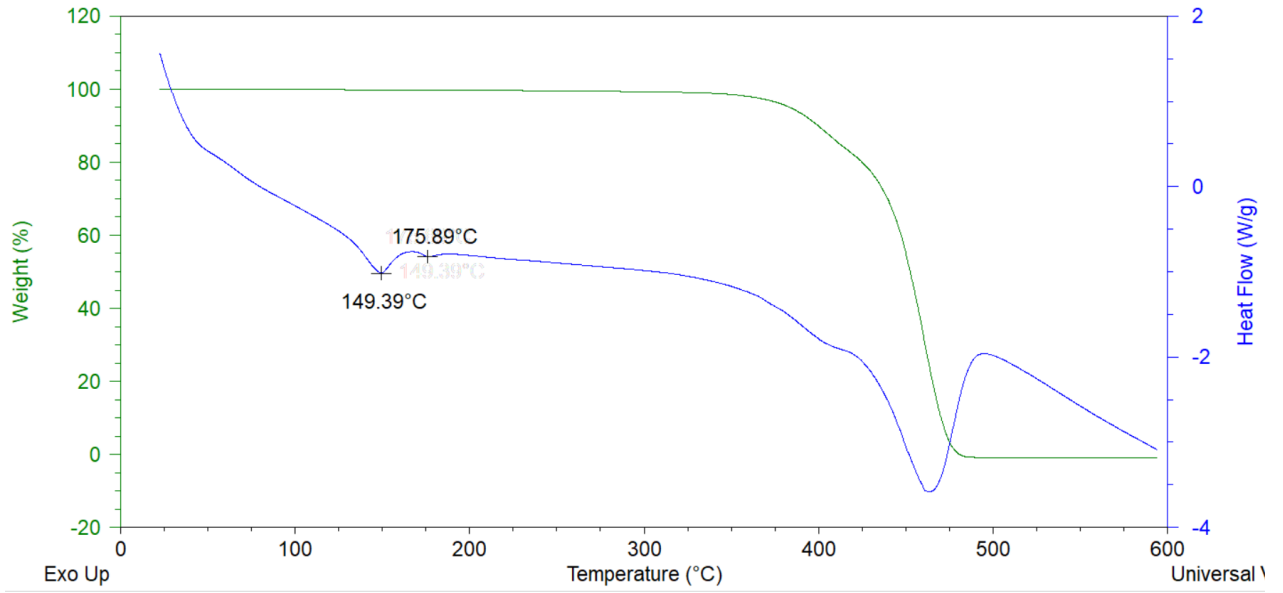


Figura 4.7T emperatura de fusión para M2

Fuente: (TA Instruments Unyversal)

ANEXO I

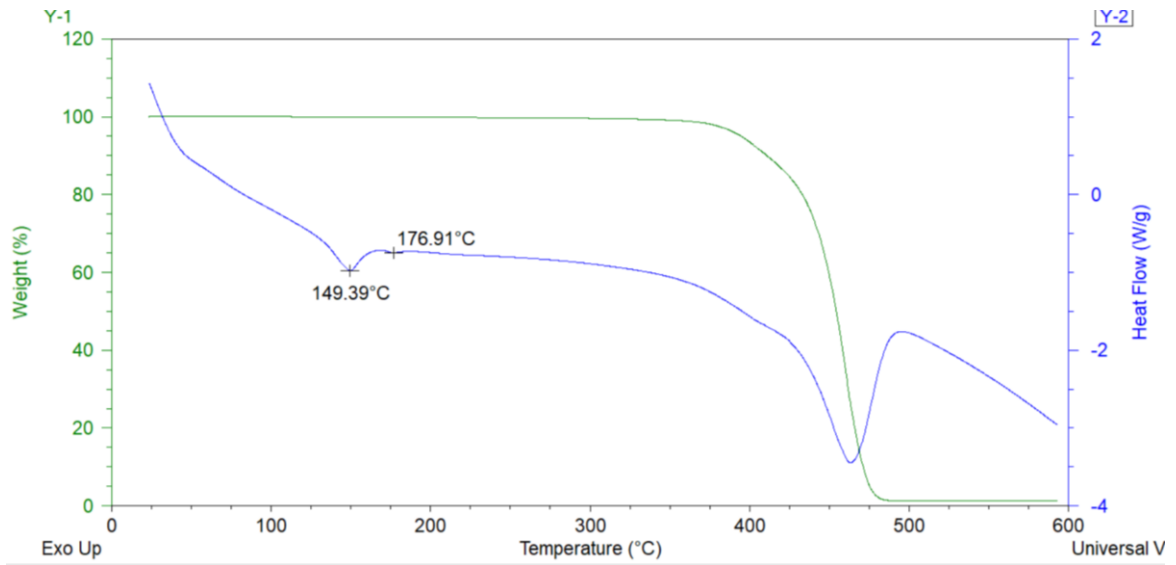


Figura 4.8 Temperatura de fusión para M3

Fuente: (TA Instruments Unyversal)

ANEXO J

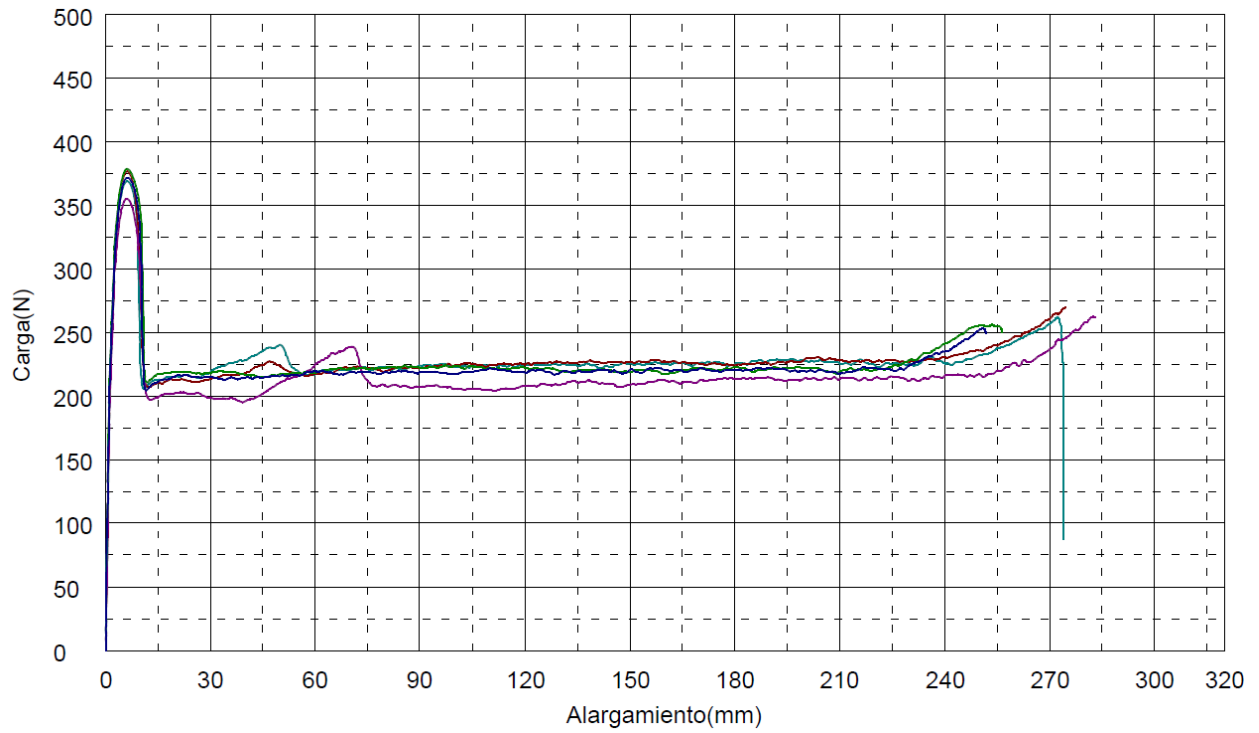


Figura 4.9 Ensayo de carga vs alargamiento para M1

Fuente: Shimadzu AG-IS-10 KN

ANEXO K

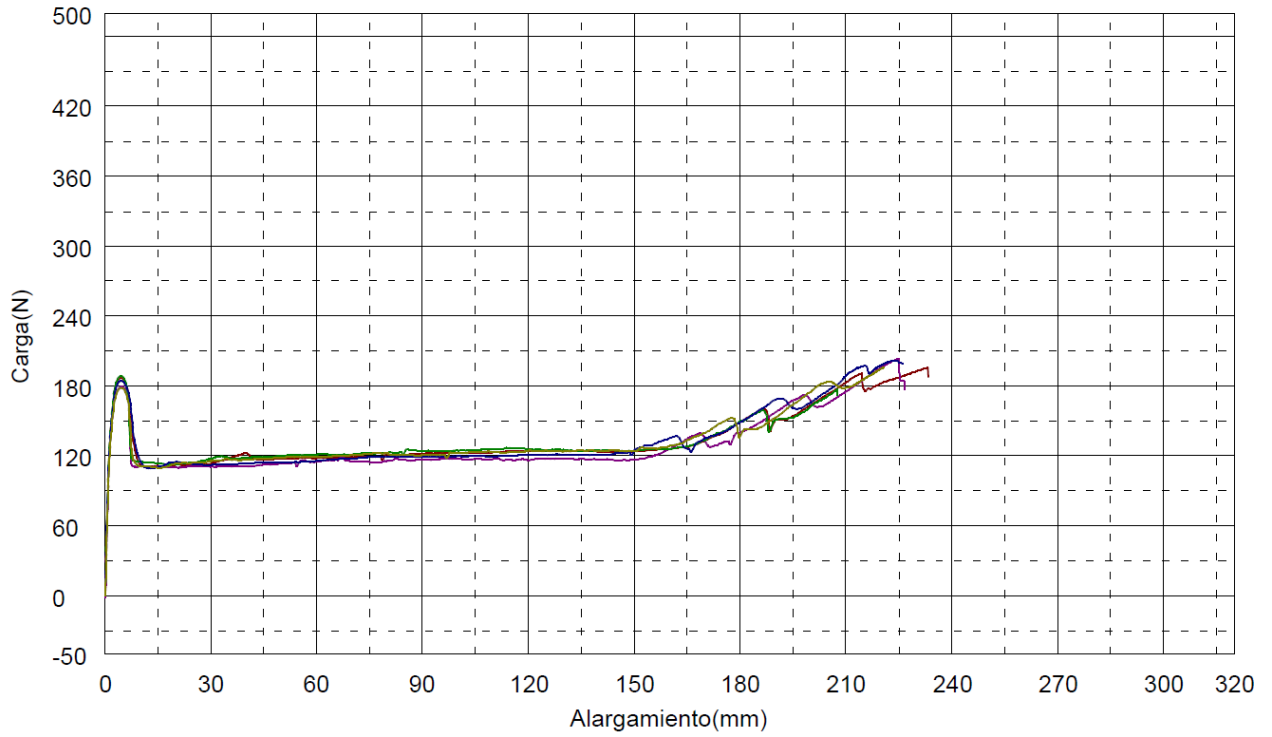


Figura 4.10 Ensayo de carga vs alargamiento para M2

Fuente: Shimadzu AG-IS-10 KN

ANEXO L

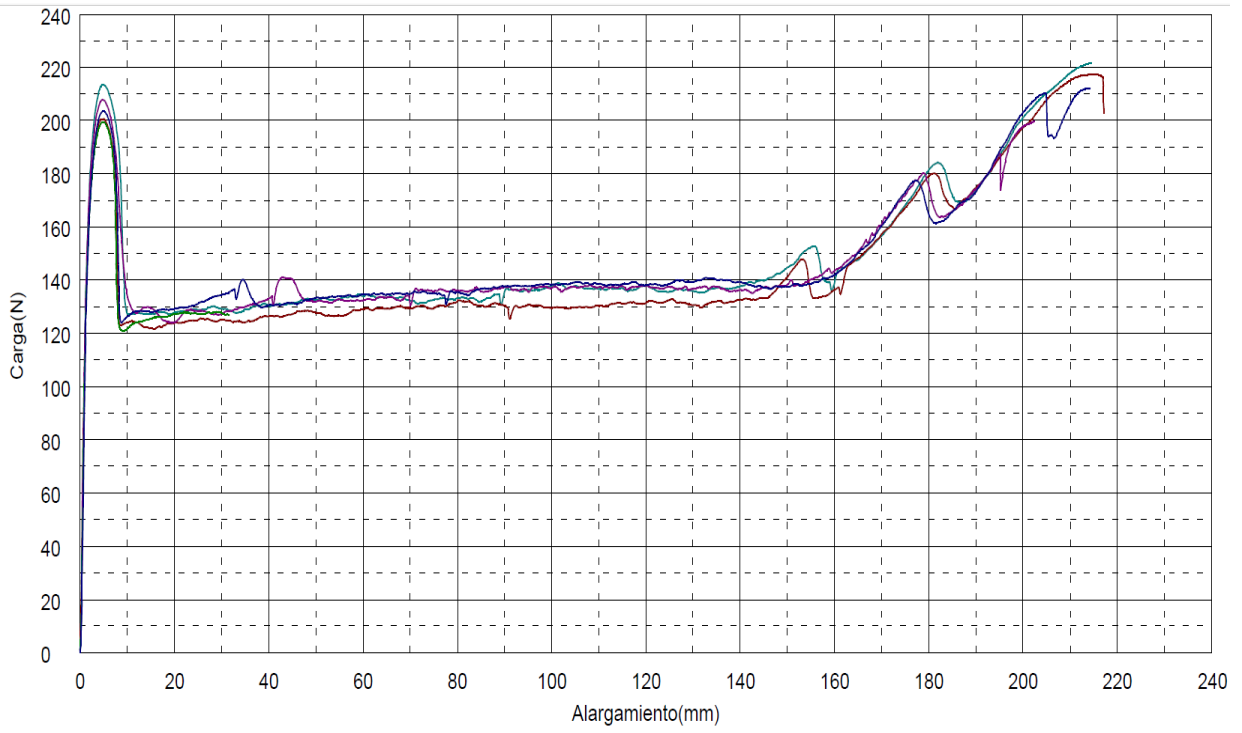


Figura 4.11 Ensayo de carga vs alargamiento para M3

Fuente: Shimadzu AG-IS-10 KN