



**ELABORACION DE RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES FORMULADOS CON
GOMA DE MEZQUITE Y CERA DE CANDELILLA PARA REDUCIR LA CINETICA
DE DETERIORO EN FRESCO DEL LIMON PERSA (*Citrus latifolia* Tanaka)**

TESIS

**Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Biológicas**

Presenta

M. en C. Elsa Bósquez Molina

COMITE TUTORIAL

Dr. Jaime Vernon Carter (Director)

Dra. Isabel Guerrero Legarreta (Asesora)

México, D.F. Octubre de 2003

El Doctorado en Ciencias Biológicas
de la
Universidad Autónoma Metropolitana,
pertenece al Padrón de Posgrados de Excelencia
del
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
y
cuenta con el apoyo del mismo Consejo a través del
convenio PFP-2003

**El jurado designado por las Divisiones de Ciencias Biológicas y de la Salud
de las
Unidades Iztapalapa y Xochimilco
aprobó la tesis que presentó**

Elsa Bosquez Molina

El día 28 de Octubre del año 2003.

JURADO:

Comité Tutorial :

Tutor: Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter _____

Asesora: Dra Isabel Guerrero Legarreta _____

Sinodal: Dra. Ruth Pedroza Islas _____

Sinodal: Dra. Consuelo Lobato Calleros _____

Sinodal: Dra. Silvia Bautista Baños _____

Agradecimientos

- **Al CONACYT por el financiamiento parcial a través del proyecto G-33565 B.**
- **Al Programa Multidisciplinario CBS- CBI de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa “ Conservación de Frutas Frescas y Procesadas”.**

Dedicatoria

A la memoria de Vicente, Xochiquetzalli y de mi madre (q.e.p.d.)

A toda mi familia : mi hijo Arturo , mi padre, Esperanza mis hermanos y amigos , a quienes amo y agradezco infinitamente la comprensión y apoyo invaluable que me han brindado en todos los momentos de mi vida.

RESUMEN

Actualmente se dispone de muchas tecnologías que se han desarrollado para extender la vida útil en fresco de los productos hortofrutícolas después de su cosecha.

Uno de los métodos con potencial para conservar la vida postcosecha de frutas y hortalizas destinadas al consumo en fresco lo constituye el uso de películas o recubrimientos comestibles, éstos se formulan con materiales naturales comestibles que funcionan como una barrera para el intercambio de gases y vapor de agua. Para la mayoría de las aplicaciones de películas en los alimentos, la característica funcional más importante de una película comestible es la resistencia que presenta contra la migración de la humedad, esto es porque deben conservarse los niveles críticos de actividad de agua para que el producto mantenga una calidad y sanidad óptimas.

Sin embargo, al recubrir un fruto u hortaliza para retardar la pérdida de humedad, es necesario que exista una cierta permeabilidad al oxígeno y el dióxido de carbono para evitar una respiración anaeróbica que podría inducir desórdenes fisiológicos y una pérdida rápida de la calidad y vida útil en estos productos.

Actualmente las películas y recubrimientos comestibles se elaboran a partir de una gran variedad de polisacáridos, proteínas, ceras naturales y resinas, ya sea como componentes únicos o combinados para desarrollar películas compuestas con las que se pretende crear una atmósfera modificada en el interior del fruto para retardar el proceso de maduración y senescencia de una forma similar a la de una atmósfera controlada que es mucho más costosa. Sin embargo, resulta que las formulaciones que proporcionan un adecuado intercambio gaseoso frecuentemente no son buenas barreras para la humedad y por otro lado, las que son eficientes para reducir la pérdida de agua tienden a crear condiciones de anaerobiosis en la atmósfera interna del fruto.

Los retos técnicos involucrados en la elaboración de películas y recubrimientos comestibles con propiedades funcionales incluyen la selección del tipo y concentración de los materiales usados en la formulación, las técnicas de preparación, durabilidad, adherencia, entre otras. Por lo tanto se requiere de estudios básicos para diseñar las propiedades funcionales de películas comestibles para aplicaciones específicas.

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar recubrimientos comestibles compuestos empleando dos productos naturales producidos en México como ingredientes principales: la goma de mezquite como agente estructural y la cera de candelilla sola o combinada con cera de abeja, aceite mineral o ácido oleico en una relación 2:1, como fase lipídica y determinar sus propiedades funcionales como la permeabilidad al vapor de agua, adherencia, brillo, microestructura y potencial como recubrimiento para extender la vida postcosecha y calidad de frutos de limón Persa evaluando su efecto en la pérdida fisiológica de peso, color y cambios en composición química. Los resultados obtenidos indicaron que la naturaleza de los

materiales hidrofóbicos seleccionados influyen en el tamaño de los glóbulos y su distribución en la emulsión, en la microestructura y propiedades de barrera de los recubrimientos obtenidos. La mezcla de cera de candelilla con el aceite mineral (formulación MCOM) mejoró significativamente la permeabilidad al vapor de agua de la formulación de cera de candelilla-goma de mezquite ($50.00 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ vs. $78.21 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Se encontró que hay una relación estrecha entre las propiedades de barrera al vapor de agua y la microestructura de los recubrimientos, ya que los recubrimientos con morfología superficial más uniforme y menos defectos (fracturas, poros) exhibieron valores bajos de permeabilidad al vapor de agua. Los limones Persa exhibieron un 31.5% menos pérdida fisiológica de peso con respecto a los frutos sin recubrimiento, además, retuvieron su color verde y no presentaron alteración alguna en los parámetros fisicoquímicos de calidad evaluados durante 25 días de almacenamiento.

Palabras clave: recubrimientos comestibles; emulsiones aceite-en-agua; cera de candelilla; goma de mezquite.

SUMMARY

Many storage techniques have been developed to preserve fresh postharvest horticultural commodities.

One method for extending postharvest life of fruits and vegetables is using films or coatings made of natural edible materials that act as barriers to gases and water vapor. The most important functional characteristic of an edible coating or film for many food applications is its resistance to moisture migration. This is because critical levels of water activity must be maintained if the product is to exhibit optimum quality and acceptable safety. However, if the edible film or coating is applied on fruits or vegetables to retard moisture loss, a certain degree of oxygen and carbon dioxide permeability is necessary to avoid anaerobic respiration resulting in physiological disorders and rapid loss of quality. Films and coatings are currently being developed from a variety of polysaccharides, proteins, natural waxes and resins, either alone or in mixtures to produce composite films that attempt to create a modified atmosphere inside the fruit. These films and coatings delay ripening and senescence in a similar way to the more costly controlled atmospheres. However films or coating formulations that provide adequate gas exchange are often unsuitable barriers to water, while those efficient for reducing water loss tend to create anaerobic conditions in the internal fruit atmosphere. The technical challenges involved in producing films or coatings with functional properties include type and concentration of materials used in the formulation, film-forming techniques, durability, adhesiveness, among others. Therefore basic studies are needed to tailor the functional properties of edible films to various specific applications.

The objective of this work was to develop emulsified composite edible coatings using mesquite gum as structural material and candelilla wax alone and blended with beeswax, white mineral oil and oleic acid (2:1 ratios) as lipid phase; evaluating their functional properties such as water vapor permeability, gloss, microstructure as well as their potential to extend postharvest life and quality of Persian limes through their effect upon physiological weight loss, color and chemical composition changes in fruits. Results showed that the nature of the hydrophobic materials selected influenced the emulsion globule size and its distribution, as well as the microstructure and moisture barrier properties of the coatings. The blend of candelilla wax-mineral oil (MCOM) improved WVPc of candelilla wax-mesquite gum coating formulation (50.00 g·mm·kPa⁻¹·d⁻¹·m⁻² vs. 78.21 g·mm·kPa⁻¹·d⁻¹·m⁻²). There was a close relationship between performance and coating microstructure. Coatings showing more uniformity and less defects (fissures, fractures, pinholes) surface morphology were those exhibiting the lowest WVP values. The MCOM formulation provided the lowest physiological weight loss, most adequate green color retention and unaltered physicochemical parameters in Persian limes, in comparison to the rest of coating formulations, tested during 25 days of storage at ambient temperature.

Keywords: edible coatings; oil-in-water emulsions; candelilla wax; mesquite gum.

INDICE

	Página
RESUMEN	vi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN	3
III. ANTECEDENTES	6
3.1. ANTECEDENTES TÉCNICO-CIENTÍFICOS	6
3.1.1. PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES	
3.1.1.1. Historia de los recubrimientos	6
3.1.1.2. Importancia y funciones	7
3.1.1.3. Materiales y propiedades	10
3.1.1.3.1. Hidrocoloides: Polisacáridos y proteínas	10
3.1.1.3.2. Lípidos y resinas	12
3.1.1.3.3. Multicomponentes	13
3.1.1.4. Formulación de películas y recubrimientos	15
3.1.2. EMULSIONES	16
3.1.2.1. Concepto y clasificación	16
3.1.2.2. Particionamiento o distribución de ingredientes en las emulsiones	18
3.1.2.3. Complejidad de las emulsiones	19
3.1.2.4. Formación de emulsiones	20
3.1.2.4.1. Mecanismos de inestabilidad de las emulsiones	21
3.1.2.5. Propiedades de las emulsiones	22
3.1.2.5.1. Fracción volumétrica de la fase dispersa	22
3.1.2.5.2. Distribución del tamaño de partícula	24
3.1.2.5.3. Propiedades interfaciales	26
3.1.2.5.4. Carga y cristalinidad de las gotas	26
3.1.2.5.5. Emulsificantes	27
3.1.2.5.6. Adsorción competitiva	30

3.1.2.6.	Importancia de las propiedades químicas de los componentes de la formulación y técnica de preparación en la eficiencia funcional de películas y recubrimientos	33
3.1.2.6.1.	Influencia de las propiedades químicas de los componentes	33
3.1.2.6.2.	Procesos de preparación de películas y recubrimientos comestibles	37
3.1.2.6.3.	Influencia de la técnica de preparación en las interacciones entre las sustancias hidrofóbicas y los agentes formadores de películas	39
3.1.2.7.	Caracterización de las propiedades funcionales de las películas y recubrimientos comestibles	41
3.1.2.7.1.	Propiedades de transporte de masa	42
3.1.3.	MATERIALES SELECCIONADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACION	47
3.1.3.1.	Goma de Mezquite: Estructura química y propiedades. Compuestos hidrofóbicos	47
3.1.3.2.		51
3.1.4.	LIMON PERSA	54
3.1.4.1.	Producción. Situación mundial y nacional del limón persa (<i>Citrus latifolia</i> Tanaka). Importancia económica	54
3.1.4.2.	Características botánicas. Fisiología postcosecha. Atributos de calidad	55
3.1.4.3.	Tecnologías de conservación en fresco	62
IV .	OBJETIVOS	68
V.	HIPOTESIS	69
VI.	MATERIALES Y METODOS	70

6.1.	Materiales	70
6.1.1.	Emulsiones	70
6.1.2.	Sales para la preparación de soluciones de a_w conocida	70
6.1.3.	Material biológico: Limón persa	70
6.2.	Métodos	71
6.2.1.	Determinación del volumen interno máximo (ϕ)	71
6.2.1.1.	Formulaciones	71
6.2.1.2.	Preparación de las emulsiones	72
6.2.2.	Emulsiones con diferente composición hidrofóbica	73
6.2.2.1.	Formulaciones	74
6.2.3.	Caracterización de las emulsiones	74
6.2.3.1.	Determinación del tamaño de partícula y estabilidad de las emulsiones	74
6.2.3.2.	Viscosidad de las emulsiones	75
6.2.4.	Formación de las películas	75
6.2.5.	Caracterización de las películas	76
6.2.5.1.	Determinación del grosor	76
6.2.5.2.	Determinación del brillo	76
6.2.5.3.	Determinación de la permeabilidad al vapor de agua	77
6.2.5.4.	Corrección del método para la determinación de permeabilidad de películas comestibles en condiciones estáticas de la celda de prueba	78
6.2.5.5.	Análisis microestructural de las películas por microscopía de barrido	83
6.2.6.	Aplicación y evaluación del efecto de las formulaciones en limón persa	83
6.2.7.	Análisis estadístico de datos	84
6.2.7.1.	Efecto de la fracción volumétrica	85
6.2.7.2.	Efecto de la composición de la fase hidrofóbica y el grosor de las películas en la permeabilidad al vapor de agua	85
6.2.7.3.	Efecto de la composición química de la fase hidrofóbica de las películas en la calidad de los frutos de limón persa	86

VII. RESULTADOS Y DISCUSION	87
7.1. Fracción volumétrica (ϕ) de las emulsiones	87
7.2. Tamaño de partícula y estabilidad de las emulsiones reformuladas	91
7.3. Permeabilidad de los recubrimientos	95
7.4. Efecto de los recubrimientos en la conservación y calidad del limón persa.	101
7.5. Microestructura de la superficie de los recubrimientos	105
VIII. CONCLUSIONES	111
X. LITERATURA CITADA	113
ANEXOS	124

INDICE DE FIGURAS	Página
Fig. 3.1. Funciones selectivas y activas de películas y recubrimientos.	9
Fig. 3.2. Recubrimiento o película en bicapa (a) y emulsificada (b)	15
Fig. 3.3. Regiones en las que se distribuyen los ingredientes en una emulsión	18
Fig. 3.4. Mecanismos físicos de inestabilidad de las emulsiones	22
Fig. 3.5. Mecanismos de transferencia de moléculas de vapor en recubrimientos emulsificados	25
Fig. 3.6. Posición de diferentes tipos de surfactantes adsorbidos en la interfase	28
Fig. 3.7. Adsorción competitiva entre surfactantes y biopolímeros	32
Fig. 3.8. Proceso de difusión activada.	43
Fig. 3.9. Modelo estructural “Wattle –blossom” según Garti y Reichman (1993).	50
Fig. 3.10. Ubicación de los constituyentes más importantes del limón.	60
Fig. 3.11. Intercambio gaseoso y de vapor de agua en el tejido vegetal.	64
Fig. 3.12. Intercambio gaseoso y de vapor de agua en el tejido vegetal con recubrimiento.	65
Fig. 6.1. Aspecto de las películas-recubrimientos obtenidas y las muestras circulares	76
Fig. 6.2. Esquema de la celda de prueba empleada para determinar la permeabilidad al vapor de agua.	82
Fig. 7.1. Curvas de flujo de emulsiones de mezquite con diferente fracción volumétrica de cera de candelilla	89
Fig. 7.1a Distribución del tamaño de partícula de las formulaciones emulsificadas después de 24 h , y (b) 1 año de envejecimiento.	93
Fig. 7.1b Distribución del tamaño de partícula de las formulaciones emulsificadas después de 1 año de envejecimiento	94
Fig. 7.2 (a). Relación entre la permeabilidad al vapor de agua y el grosor de las películas comestibles MCO y MCOM.	97
Fig. 7.2 (b). Relación entre la permeabilidad al vapor de agua y el grosor de las películas comestibles MC y MCB.	98
Fig. 7.3 Efecto de los recubrimientos en la cinética de pérdida de peso de los frutos de limón persa (<i>Citrus latifolia</i> Tanaka) .	102
Fig. 7.4. Aspecto de los limones persa tratados con las diferentes formulaciones, después de 25 días de almacenamiento a 25°C ± 2°C, 80 % HR	103
Fig. 7.5. Microfotografías de la topografía exhibida por las películas emulsificadas de las diferentes formulaciones.	107

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.	Usos Posibles de Películas Comestibles y Recubrimientos	8
Tabla 3.2.	Influencia de las técnicas de preparación en la eficiencia contra la transferencia de agua de las películas comestibles.	41
Tabla 3.3.	Composición de la Goma de mezquite (<i>Prosopis laevigata</i>)	49
Tabla 3.4.	Composición aproximada de la cera de candelilla	51
Tabla 3.5.	Composición aproximada de la cera de abeja.	52
Tabla 3.6.	Propiedades de algunas ceras	53
Tabla 3.7.	Azúcares totales y Acidez del Limón	58
Tabla 3.8.	Composición proximal del jugo de limón (g/100 g)	59
Tabla 6.1.	Formulaciones con fase interna (cera de candelilla) variable	72
Tabla 6.2.	Composición y punto de fusión de la fase hidrofóbica dispersa de las emulsiones	74
Tabla 6.3.	Punto de fusión de los materiales hidrofóbicos	73
Tabla 7.1.	Características de las emulsiones goma de mezquite- candelilla	87
Tabla 7.2.	Tamaño de Partícula y Tasa de Coalescencia de las Emulsiones	92
Tabla 7.3.	Grosor, Permeabilidad al vapor de agua y brillo de recubrimientos a base de goma de mezquite	96
Tabla 7.4.	Permeabilidad al vapor de agua ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) en función del grosor, estimadas con los modelos de regresión no-lineales	
Tabla 7.4.	Composición Química de los Frutos de Limón Persa	104
Tabla 7.5.	Efecto de los recubrimientos comestibles en el color de limón persa (<i>Citrus latifolia</i> Tanaka)	105
Tabla 7.6.	Relación entre la permeabilidad, microestructura de las películas y pérdida de peso de los limones recubiertos.	108

I. INTRODUCCION

El creciente interés por el desarrollo de películas y cubiertas comestibles para incrementar la conservación de alimentos se debe fundamentalmente a las exigencias, cada vez mayores, de reducir el impacto en la contaminación ambiental que se ha producido con el incremento de desechos generados por el uso de envases y plásticos de origen sintético o no biodegradables para el empaque y distribución de alimentos.

La alternativa más viable para solucionar esta problemática, la constituye el desarrollo de materiales biodegradables con propiedades funcionales como empaque y que ofrezcan costos competitivos a los materiales de empaque plásticos actuales.

De acuerdo con Krochta y De Mulder-Johnston (1997), una película comestible se define como aquella capa delgada de material comestible formada sobre un alimento como un recubrimiento, o colocada (lo que implica que debe ser pre-formada) sobre o entre los componentes de los alimentos. Su propósito es el de inhibir o reducir la migración de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas, lípidos, pigmentos, etc.; servir como vehículo para aditivos alimentarios (antioxidantes, antimicrobianos, saborizantes, colorantes); y/o mejorar la integridad mecánica o características de manejo del alimento en cuestión. En algunos casos las películas comestibles con buenas propiedades mecánicas pueden llegar a sustituir las películas de empaque sintéticas.

Actualmente las películas y cubiertas comestibles encuentran una amplia variedad de aplicaciones: cubiertas de chocolate para nueces y frutas, cubiertas de cera para frutas y hortalizas, fundas para salchichas, etc. Los retos técnicos involucrados en producir alimentos y conservarlos con calidad estable, indican que el uso de este tipo de recubrimientos y películas será mayor de lo que actualmente es. Sin embargo, a pesar de que la información técnica disponible para la elaboración de películas comestibles es amplia, no es universal para todos los productos, lo que implica un reto para el desarrollo de recubrimientos y películas específicas para cada alimento.

En el caso particular de frutas y hortalizas para consumo en fresco, los recubrimientos comestibles proporcionan una cubierta protectora adicional cuyo impacto tecnológico es equivalente al de una atmósfera modificada, por lo tanto representan una alternativa a este tipo de almacenamiento ya que es posible reducir la cinética de los cambios de calidad y pérdidas en cantidad a través de la modificación y control de la atmósfera interna en estos productos vegetales (Park, 1999).

Sin embargo, aunque estas cubiertas pueden incrementar el periodo de vida útil y mejorar el aspecto del producto, el cual resulta con más brillo y por ello más atractivo para algunos consumidores, también tienen sus limitantes pues entre las principales desventajas que se han reportado de las formulaciones actuales, se encuentra el hecho de que pueden generar el desarrollo de sabores y olores desagradables como resultado de la inducción de anaerobiosis, o que la cubierta se vuelve quebradiza

proporcionando un aspecto desagradable a la superficie del producto (Nussinovitch y Lurie, 1995).

De aquí se desprende que la conservación de un fruto sano y fresco, cubierto con una formulación cerosa, dependerá, en gran medida, del tipo y proporción de los materiales empleados en la formulación, así como de la técnica de preparación, que en el caso de la técnica de emulsificación es importante caracterizar las propiedades reológicas y de estabilidad de la emulsión de la que se obtendrá la película o recubrimiento ya que esto permitirá, por un lado, evaluar sus bondades como cubriente (grosor, homogeneidad del recubrimiento, rendimiento, etc.), y por otro, es determinante de las propiedades funcionales de la película cubriente formada (permeabilidad al vapor de H₂O, O₂, CO₂, y C₂H₄, , brillo, aspecto, etc.) (Hagenmaier y Shaw, 1991a, b, 1992; Baldwin y col., 1997).

II. JUSTIFICACIÓN

México ocupa el quinto lugar como productor de cítricos a nivel mundial, con una superficie cultivada de 450,000 hectáreas, siendo la naranja la de mayor importancia, con más del 60% de la superficie cultivada, seguida del limón, toronja y mandarina (Mata, 1996).

El estado de Veracruz es el principal productor, ocupando una superficie de 153,000 hectáreas cultivadas por 54,000 productores, con rendimientos entre 12 y 13 toneladas por hectárea, y cuenta con 80 empacadoras y 9 jugueras.

En 1995 se produjeron en el mundo 87.5 millones de toneladas de cítricos, el 65% de ellas correspondió a naranja, 6% a toronja y el 4% restante a otras especies. México

contribuye con el 5% de la producción mundial de cítricos y con el 3% de la industrialización.

Cabe señalar que la exportación en fresco de limón persa y toronja está adquiriendo un potencial económico importante (comunicación personal con productores y comercializadores de la zona productora, 2001). Según datos económicos recientes, la exportación de limones en total ascendió de 129 284 toneladas en 1994 a 155 241 toneladas en 1995, y el de las toronjas y pomelos de 498,568 Kg en 1994 a 1.744 ton en 1995 (Curti, 1996; Bancomext,1998).

En base a lo anterior, es necesario reducir las pérdidas de cítricos cosechados y conservar su calidad mediante la aplicación de tecnologías postcosecha adecuadas que a su vez permitan garantizar una capacidad competitiva a nivel de mercados internacionales.

En este orden de ideas, la tecnología de recubrimientos comestibles biodegradables ofrece grandes alcances ya que es compatible con las actuales necesidades para reducir las consecuencias ambientales de los envases y embalajes de materiales sintéticos utilizados en la comercialización y conservación de la calidad de productos vegetales frescos (Nussinovitch y Lurie, 1995). Por otro lado, se dispone de diferentes materiales naturales que ofrecen nuevas oportunidades para el desarrollo de cubiertas y películas comestibles que pueden implementar e incluso sustituir muchas de las técnicas utilizadas actualmente en la preservación de frutas y hortalizas frescas, tales como las atmósferas modificadas o controladas y la refrigeración.

Es un hecho que las emulsiones desarrolladas a base de cera de candelilla (de composición no reportada), tienen ventajas sobre otras ceras para mantener la calidad de frutas frescas por periodos prolongados (3 meses en el caso de cítricos), tanto a temperatura ambiente como en refrigeración (Paredes-López y col., 1974. Lakshminarayana, y col., 1974; Saucedo y col., 1978; Chávez y col., 1993); y esto aunado al potencial que ofrece la goma de mezquite como agente estabilizador de emulsiones acuosas, plantea la posibilidad de obtener formulaciones a base de 2 ingredientes naturales producidos en México, con mejores propiedades para su aplicación como recubrimientos comestibles en frutas.

Cabe enfatizar que la cera de candelilla está considerada como GRAS (Generally Recognized as Safe), y por lo tanto está aprobada por la FDA (Food and Drug Administration) para su uso en cubiertas de frutas y hortalizas, bebidas, confitería y salsas (Code of Federal Regulations Title 21, part 172.735.1990.U.S. Government Print Office. Washington,D.C., citado por Hernández y Baker, 1991).

En el caso de la goma de mezquite (*Prosopis laevigata*), ésta se encuentra registrada y aprobada a nivel nacional para su uso en alimentos y actualmente se encuentra en tramitación su registro y aprobación en la FDA (Vernon-Carter y col., 2000)

Así también, hay que señalar que la importancia económica y social de una explotación integral del cultivo de la cera de candelilla (*Euphorbia antisiphylitica*) radica en que esta actividad representa una fuente de ingresos para amplios sectores rurales en zonas áridas y semiáridas del noroeste del país (Pozas y col., 1975; Bósquez y col., 1993). Una situación similar se tendría para el caso de la goma de mezquite.

III. ANTECEDENTES

3.1 ANTECEDENTES TÉCNICO-CIENTÍFICOS

3.1.1. PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES

3.1.1.1. Historia de los recubrimientos

El uso de recubrimientos para frutas y hortalizas es una práctica antigua que se desarrolló para imitar las cubiertas naturales de los productos vegetales comestibles. Existen reportes que datan de los siglos XII y XIII en los que se menciona que en China se realizaba la inmersión en cera de naranjas y limas para retardar la pérdida de agua (Kaplan, 1986; Greener y Fennema, 1994). Durante el S. XVI se practicaba en Inglaterra el “enmantecado”, esto es, el recubrimiento con grasa de productos alimentarios para prevenir también la pérdida de humedad de éstos. En el S. XIX se emplearon películas a base de gelatina para la preservación de carnes y otros alimentos, alrededor de los 30's ya se encontraban comercialmente disponibles ceras parafínicas que se derretían con calor para el recubrimiento de cítricos (Nussinovich y Lurie, 1995), y en los comienzos de los años 50's se desarrollaron emulsiones aceite-agua con cera de carnauba para el recubrimiento de frutas frescas y hortalizas (Kaplan, 1986; Kester y Fennema, 1986). De mediados de los 50's a mediados de los 80's se realizó bastante trabajo orientado al uso de películas y recubrimientos para extender la vida de anaquel y mejorar la calidad de alimentos frescos, congelados y procesados, el cual se ha reportado tanto en la literatura científica como de patente. Desafortunadamente, la mayor parte de este trabajo es de valor limitado debido a la carencia de datos cuantitativos de las características de barrera de los recubrimientos.

Se ha reportado que las ceras fueron las primeras cubiertas comestibles empleadas en frutas y en los años 1930s se disponía comercialmente de ceras de parafina derretidas en caliente para su aplicación como recubrimiento de manzanas y peras.

En años recientes, se ha reportado que es posible conseguir efectos similares de barrera al vapor de agua y gases en productos tropicales utilizando diferentes mezclas de aceites, ceras y celulosa (Nísperos-Carriedo y col., 1990, Baldwin y col., 1995a, b).

3.1.1.2. Importancia y funciones

Las películas o recubrimientos comestibles pueden cumplir muchos de los requisitos involucrados en la comercialización de alimentos entre los que destacan el valor nutricional, la sanidad, alta calidad, estabilidad y economía, al realizar una o más de las funciones indicadas en la Tabla 1.

Pueden emplearse como barrera a gases y vapor de agua, para este propósito se aplican sobre la superficie del alimento como es el caso en el recubrimiento de frutas y hortalizas frescas, en donde la función primordial es la de restringir la pérdida de humedad de la fruta hacia el ambiente y reducir la absorción de oxígeno por la fruta para disminuir la tasa de la actividad respiratoria (Fig. 3.1) (Kester y Fennema, 1986, 1989; Hagenmaier y Baker, 1996; Debeaufort y col., 1998).

TABLA 3.1. Usos Posibles de Películas Comestibles y Recubrimientos

FUNCIÓN / APLICACIÓN	TIPO ADECUADO DE PELÍCULA
Retardar migración de humedad	Lípido, compuesto ^a
Retardar migración de gas	Hidrocoloide, lípido, o compuesto
Retardar migración de aceite y grasa	Hidrocoloide
Retardar migración de soluto	Hidrocoloide, lípido, o compuesto
Mejorar la integridad estructural o propiedades de manejo.	Hidrocoloide, lípido, o compuesto
Retener compuestos volátiles del sabor	Hidrocoloide, lípido, o compuesto
Vehículo de aditivos alimentarios	Hidrocoloide, lípido, o compuesto

^a Una película compuesta consiste de una combinación de componentes lipídicos e hidrocoloides para formar una bicapa o conglomerado.

Fuente: (Greener y Fennema, 1994).

Una de las ventajas de esta tecnología es el hecho de que estos materiales pueden servir como vehículos de otros ingredientes con un propósito específico diferente, así por ejemplo, se han incorporado en las formulaciones agentes antimicrobianos, saborizantes, antioxidantes y pigmentos.

También pueden mejorar las propiedades de manejo-mecánico o integridad estructural de un producto alimentario, como sucede en productos compuestos de muchas partículas discretas. Tal es el caso de la parte de encima de una pizza en donde podría utilizarse una película para mantener sus componentes en su lugar durante la distribución del producto; las cubiertas pueden ofrecer alguna protección física en productos que son susceptibles a daños físicos durante el transporte como en frutas y hortalizas frescas.

Adicionalmente, las películas y recubrimientos representan una alternativa a los materiales comerciales de empaque que se emplean en los productos alimentarios, pues desde el punto de vista de protección del ambiente, se conciben como menos costosos que los plásticos por lo que su uso con este propósito reduciría significativamente la basura del envasado asociada con los alimentos frescos y procesados.

Funciones Selectivas de las Películas y Recubrimientos Comestibles

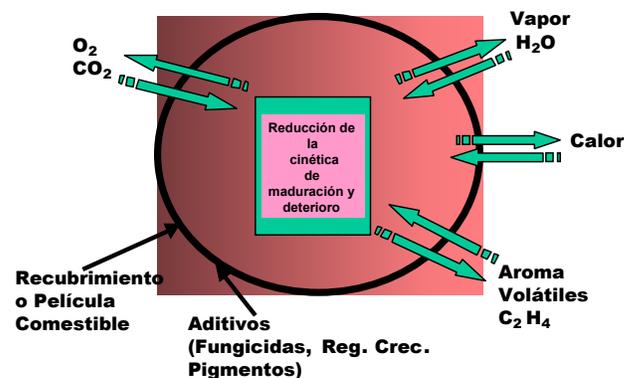


Fig. 3.1. Funciones selectivas y activas de películas y recubrimientos.

Es claro que las películas y recubrimientos comestibles en frutas y hortalizas frescas proporcionan el mismo efecto de una atmósfera modificada, por lo que en muchos casos no son exitosas, y de hecho la calidad del producto vegetal se puede empeorar; de aquí que, el éxito de los recubrimientos comestibles para productos frescos, dependerá del adecuado control que ejerzan en la composición gaseosa interna (Park, 1999).

3.1.1.3. Materiales y propiedades

Las películas y recubrimientos comestibles se elaboran con biopolímeros naturales de alto peso molecular que proporcionan una matriz macromolecular con resistencia cohesiva alta. Los tipos de macromoléculas que se emplean para este propósito son hidrocoloides (proteínas, polisacáridos) los cuales debido a su naturaleza hidrofílica, son muy sensibles al agua. Los otros componentes mayoritarios en la formulación lo constituyen los lípidos y resinas; pero las formulaciones pueden incluir plastificantes, emulsificantes, agentes de superficie activa (surfactantes), agentes de liberación específica de compuestos, lubricantes, etc., por lo que realmente se trata de formulaciones multicomponentes (Gennadios y Weller, 1990; Baldwin y col., 1995b).

3.1.1.3.1 Hidrocoloides: Polisacáridos y proteínas

Los biopolímeros de alto peso molecular y solubles en agua son denominados comúnmente hidrocoloides. Las películas o recubrimientos formulados con hidrocoloides tienen aplicaciones en los casos en los que el control de la migración del vapor de agua no es el objetivo, ya que éstas son excelentes como barrera para la difusión del O₂, CO₂ y lípidos. La mayoría de estas películas también tienen propiedades mecánicas y estructurales deseables que las hace útiles para mejorar la integridad estructural de productos frágiles. Los hidrocoloides utilizados para la elaboración de recubrimientos se clasifican de acuerdo con su composición, carga molecular y solubilidad en agua (Kester y Fennema., 1986, 1989; Bosquez y col., 2000).

Polisacáridos. Entre los carbohidratos formadores de películas están incluidos la celulosa, pectinas, almidón, almidones químicamente modificados, alginatos, quitosano, carragenina y gomas vegetales. Las películas formuladas con polisacáridos ofrecen buena barrera a los gases y se adhieren bien a las superficies cortadas de frutas y hortalizas. Sin embargo, su funcionalidad como barrera contra la pérdida de humedad es pobre debido a su naturaleza hidrofílica (Baldwin y col., 1995a). Hay gran disponibilidad, generalmente son de bajo costo y no son tóxicos (Nisperos-Carriedo, 1994). Entre las ventajas potenciales de los recubrimientos a base de polisacáridos se pueden mencionar que no son grasosos, son películas de bajas calorías y pueden emplearse para extender la vida de anaquel de frutas y hortalizas sin alto riesgo de desarrollar condiciones de anaerobiosis, por lo que su aplicación en la agricultura se ha vuelto popular debido a sus propiedades para modificar la atmósfera interna de una manera similar a las atmósferas controladas (Nisperos-Carriedo, 1994).

Proteínas. Las proteínas como la caseína, gelatina, proteína de soya, zeína, albúmina de huevo, etc., son buenas formadoras de películas y se adhieren a las superficies hidrofílicas pero en la mayoría de los casos no resisten la difusión al vapor de agua. Los recubrimientos a base de proteínas para productos vegetales, no han tenido mucho éxito. Sin embargo, el desarrollo de cubiertas compuestas en las que se combinan proteínas con materiales hidrofóbicos, ofrecen muchas oportunidades para este propósito (Kester y Fennema, 1989; Gennadios y col., 1994). Se ha reportado que la pegajosidad que comúnmente se observa en frutos como los dátiles, higos, pasitas, ciruelas pasas y chabacanos deshidratados, se

reduce notablemente con recubrimientos formulados con cera de carnauba, un aceite vegetal, zeína de maíz y un agente humectante (Gunnerson y Bruno, 1990; citado por Gennadios y col., 1994). Otro estudio reveló que la calidad de algunos productos mínimamente procesados se mejora con recubrimientos que contienen caseína en su formulación (Avena-Bustillos y col., 1993).

3.1.1.3.2. Lípidos y resinas

Los recubrimientos a base de estos componentes como ingredientes mayoritarios se elaboran con ceras y aceites como la cera o aceite de parafina, cera de abejas, cera de carnauba, cera de candelilla, aceite mineral, aceite vegetal, monoglicéridos acetilados, ácido esteárico, ácido láurico, o ésteres de ácidos grasos-sacarosa. Generalmente, estas cubiertas son barreras efectivas contra la humedad, mientras que las que contienen resinas (shellac, rosin de madera, etc.) son más permeables al vapor de agua aunque en menor grado que algunos recubrimientos de polisacáridos (Hagenmaier y Shaw, 1991b). Estos recubrimientos se han experimentado en frutas y hortalizas enteras. Se ha reportado que algunos lípidos y la mayoría de las cubiertas de resinas, pueden generar condiciones anaeróbicas debido a sus características de baja permeabilidad a gases; además no se adhieren a superficies cortadas de naturaleza hidrofílica (Hagenmaier y Shaw, 1992; Baldwin, 1995b). Entre los materiales lipídicos que se han empleado para la elaboración de formulaciones destinadas a productos ligeramente procesados, se encuentran la cera de abejas, monoglicéridos acetilados, ácido esteárico, ácido láurico y ésteres de ácidos grasos-sacarosa (Avena-Bustillos y col., 1994; Wong y col., 1994).

3.1.1.3.3. Multicomponentes

Con la intención de aprovechar las ventajas de los diferentes componentes, las formulaciones se elaboran combinando los materiales mencionados en diferentes proporciones. En estas cubiertas compuestas, el uso de 2 ó más materiales simplemente combinados o laminados permiten mejorar las propiedades de intercambio gaseoso, adherencia y permeabilidad al vapor de agua. Las películas compuestas de quitosano y algunos ácidos grasos de punto de ebullición alto producen una sal de ácido graso-quitosano, en donde la transmisión del agua depende de la hidrofobicidad de la cadena del ácido graso, encontrándose que con la película de ácido láurico-quitosano se obtiene una estructura única de placas sobrepuestas que mejoran la propiedad de resistencia al agua de la cubierta, mientras que la tasa de difusión gaseosa no se afecta por la hidrofobicidad de la película (Wong y col., 1992). Este tipo de recubrimientos tienen potencial para cubrir productos vegetales enteros o mínimamente procesados.

Otros ingredientes. Ciertos componentes se adicionan, en menores cantidades, a las formulaciones de los recubrimientos para modificar las propiedades mecánicas; a estos compuestos se les clasifica como plastificantes o emulsificantes (Baldwin y col., 1997).

Los compuestos lipofílicos se usan frecuentemente para ambos propósitos, e incluso pueden utilizarse como el principal ingrediente formador de la película. Los plastificantes incrementan la flexibilidad de la cubierta, mejorando la dureza y funcionamiento disminuyendo la formación de escamas y grietas. A nivel molecular,

estos compuestos debilitan las fuerzas intermoleculares entre las cadenas adyacentes del polímero, disminuyendo la fuerza tensil e incrementando simultáneamente la flexibilidad de la película. Los plastificantes lipídicos más comúnmente empleados incluyen aceites, lecitina, ceras, ácidos grasos y derivados (Kester y Fennema, 1989; Cuppett, 1994; Greener y Fennema, 1994).

Debido a la inherente flexibilidad de los monoglicéridos acetilados, algunas veces se incorporan en la formulación de una cubierta a base de ceras para impartir plasticidad adicional sin disminuir materialmente la resistencia de la cubierta a la transferencia de humedad (Kester y Fennema, 1986).

Cualquiera que sea el propósito del aditivo, es importante considerar que siempre existe la posibilidad de que puede alterar adversamente las propiedades de resistencia al vapor de agua, gases o transporte de solutos. La influencia de un aditivo dado dependerá de su concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y grado de interacción con el polímero (Kester y Fennema, 1986).

Las formulaciones actuales, demandadas por una industria dinámica como la de frutas y hortalizas frescas, contienen una variedad de ingredientes GRAS o ingredientes aprobados por la FDA, que se aplican en una gran variedad de formas (Baldwin, 1997).

3.1.1.4. Formulación de películas y recubrimientos

Los recubrimientos y películas desarrollados con la combinación de sustancias hidrofóbicas y sustancias hidrofílicas básicamente pueden tener dos formas: una cubierta en bicapa o un recubrimiento emulsificado (Fig. 3.2)

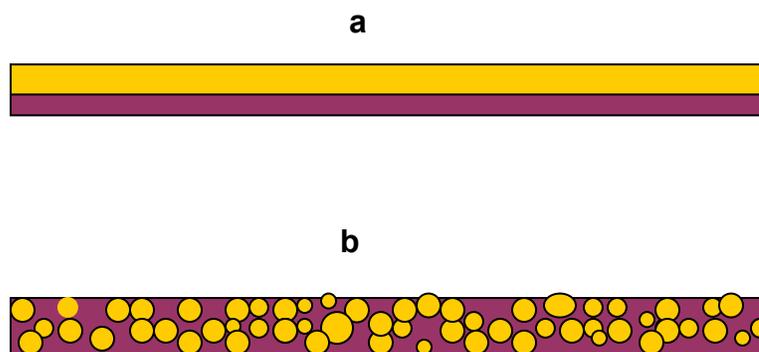


Fig. 3.2. Recubrimiento o película en bicapa (a) y emulsificada (b)

Se ha reportado que las películas laminadas en bicapa son más eficaces como barrera contra la transferencia de agua (Kester y Fennema, 1989; Greener y Fennema, 1989; Martin-Polo y col., 1992a; Debeaufort y Voilley, 1995). Sin embargo la principal desventaja de las películas o recubrimientos en bicapa es que su preparación requiere de 4 pasos: 2 aplicaciones y 2 etapas de secado; siendo esta la razón por la cual la industria alimentaria se inclina por el uso de formulaciones emulsificadas en las que los lípidos (aceites o ceras) y las sustancias formadoras de matrices estructurales están asociadas en una emulsión. En este caso el recubrimiento se aplica sobre la superficie del alimento y sólo se requiere una etapa

de secado. Es importante señalar que la técnica de preparación de la formulación afecta la estructura final de la película o recubrimiento formado.

3.1.2. EMULSIONES

3.1.2.1. Concepto y clasificación

Una emulsión es un sistema que contiene por lo menos dos líquidos no miscibles (generalmente agua y aceite) con uno de ellos disperso en forma de pequeños glóbulos esféricos en el otro. En la mayoría de los alimentos, los diámetros de los glóbulos generalmente varían entre 0.1 a 100 μm .

Las gotas de la emulsión se refieren a la **fase dispersa o fase interna** y el líquido circundante se denomina **fase continua o fase externa** (Zografi, 1970; Mc Clements, 1999).

Las emulsiones se clasifican de acuerdo a la forma en que se encuentran distribuidas las fases en el sistema; así entonces, un sistema en el que las gotas de aceite se encuentran dispersadas en una fase acuosa se le denomina emulsión aceite en agua (O/W emulsión, por sus siglas en inglés), mientras que un sistema que consiste en gotas de agua dispersadas en una fase oleosa es denominada emulsión agua en aceite (W/O emulsión, por sus siglas en inglés).

De acuerdo con la concentración de fase dispersa, las emulsiones se pueden clasificar en tres clases:

- a) Emulsiones con **menos del 30%** de fase dispersa (baja relación). 1a. Categoría.
- b) Emulsiones **entre 30-70%** de fase dispersa (media relación). 2a. Categoría
- c) Emulsiones con **más del 74%** de fase dispersa (alta relación). 3a. Categoría

Por otro lado, de acuerdo con Lissant (1974), las propiedades de una emulsión pueden ser en muchos casos más dependientes de su configuración física y topológica que de las propiedades químicas de los constituyentes. Así por ejemplo, en el caso de la categoría 1, las gotas individuales no se interfieren unas con otras apreciablemente y las propiedades físicas del sistema completo estarán determinadas principalmente por la naturaleza de la fase externa o continua. Conforme aumente la fase dispersa, mayor interferencia habrá entre las gotas, lo cual ocasiona un aumento en la viscosidad del sistema completo. Cuando la fase dispersa alcanza aproximadamente un 50-52% en volumen, esto correspondería con una relación de esferas uniformes empacadas en un arreglo cúbico. A relaciones mayores, las partículas de la fase dispersa son forzadas a un contacto íntimo, y, a menos que la formulación sea polidispersa, la emulsión mostrará una viscosidad alta y un comportamiento de flujo no-newtoniano.

Con una fase dispersa aproximada del 68%, se obtiene otra forma de empaquetamiento, las esferas uniformes se acomodan en un arreglo tetradecahédrico; sin embargo las emulsiones en este rango usualmente no son estables, a menos que se empleen emulsificantes especiales. Cabe mencionar que la mayoría de los emulsificantes convencionales y tradicionales pierden eficacia a, o por encima de este rango de tal manera que las emulsiones se invierten, es decir, la fase dispersa (antes menor) se convierte en externa.

3.1.2.2. Particionamiento o distribución de ingredientes en la emulsión

Para propósitos prácticos las emulsiones pueden considerarse como sistemas constituidos por tres regiones con propiedades fisicoquímicas diferentes: el interior de los glóbulos, la fase continua y la interfase (Fig. 3.3).

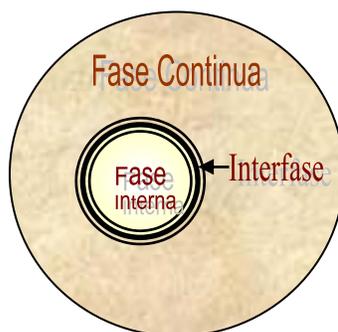


Fig. 3.3. Regiones en las que se distribuyen los ingredientes en una emulsión.

Las moléculas de los componentes en una emulsión se distribuyen entre estas tres regiones de acuerdo a su concentración y polaridad. Las moléculas no polares tienden a localizarse principalmente en la fase oleosa, las moléculas polares en la fase acuosa y las moléculas anfifílicas en la interfase.

Es importante señalar que aún en el equilibrio existe un intercambio continuo de moléculas entre las tres diferentes regiones a una tasa que depende del transporte de masa de las moléculas a través del sistema; y esto también puede presentarse cuando se produce alguna alteración en las condiciones ambientales de la emulsión (cambio en la temperatura, dilución, etc.).

El hecho más relevante radica en que tanto la ubicación como el transporte de masa de las moléculas dentro de la emulsión, tienen una influencia significativa tanto en las propiedades sensoriales como en la estabilidad fisicoquímica de los productos finales

emulsificados (Dickinson y Stainby, 1982; McClements, 1999). Lo que en el caso particular de las películas y recubrimientos emulsificados se refleja en sus propiedades de barrera y mecánicas.

3.1.2.3. Complejidad de las emulsiones

Las emulsiones son mucho más complejas que los sistemas simples de tres componentes mencionados ya que pueden contener una gran variedad de ingredientes como los que se mencionan a continuación:

Fase acuosa: azúcares, sales, ácidos, bases, surfactantes, proteínas y carbohidratos.

Fase oleosa: mezclas complejas de compuestos solubles en lípidos como triglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos libres, ceras, esteroides, y vitaminas.

Región interfacial: puede contener una mezcla de varios compuestos de superficie activa, incluyendo proteínas, fosfolípidos, surfactantes, alcoholes y partículas sólidas.

Por otro lado, la interacción entre estos componentes da origen a varias entidades estructurales en cada región: cristales de grasa, cristales de hielo, agregados proteicos, burbujas de aire, cristales líquidos y micelas de surfactantes.

Otro factor adicional que complica aún más el comportamiento de estos sistemas son las variaciones de temperatura, presión y agitación mecánica durante su elaboración, manejo y almacenamiento, lo cual provoca alteraciones significativas en sus propiedades en general.

3.1.2.4. Formación de emulsiones

Al proceso de conversión de líquidos inmiscibles en una emulsión, o de reducir el tamaño de las gotas de una emulsión pre-existente se le conoce como homogeneización. Este proceso se realiza utilizando homogeneizadores que someten ambos líquidos a una intensa agitación mecánica.

La emulsión más sencilla podría formarse homogeneizando aceite puro con agua pura, pero las dos fases se separarían rápidamente dado que las gotas tienden a unirse con gotas vecinas cuando colisionan entre ellas, conduciendo eventualmente a una separación completa de las fases, así entonces, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables debido a que el contacto entre las moléculas de agua y aceite no son favorables energéticamente, sin embargo, es posible formar emulsiones que son *cinéticamente estables (metaestables)* por un periodo razonable (algunos días, semanas, meses, o años) mediante la incorporación de un tercer componente previo a la homogeneización; el tercer componente está conformado por sustancias conocidas como *emulsificantes y/o agentes espesantes* .

Los emulsificantes son moléculas superficialmente activas, es decir, que se adsorben en la superficie de las gotas, formando una membrana protectora que retarda la aproximación de las gotas y su agregación. Por lo general son moléculas anfifílicas (contienen grupos polares y no polares en la misma molécula). Los espesantes son sustancias que se adicionan para aumentar la viscosidad de la fase continua disminuyendo el movimiento de las gotas. Un estabilizante es cualquier sustancia

que pueda añadirse para favorecer la estabilidad de una emulsión ya sea que se trate de un emulsificante o un espesante (McClements, 1999).

La estabilidad a largo plazo de las emulsiones aceite en agua puede lograrse mediante el engrosamiento de la fase acuosa o adsorbiendo una película de moléculas de polímeros sobre el lado acuoso de la interfase aceite-agua. La mayoría de los polisacáridos actúan como estabilizadores modificando las propiedades reológicas del medio de dispersión (Dickinson y Stainsby, 1988).

3.1.2.4.1. Mecanismos de inestabilidad en emulsiones

A la habilidad que posee una emulsión para resistir cambios en sus propiedades a través del tiempo se le denomina estabilidad de una emulsión. Sin embargo, hay una variedad de mecanismos de tipo fisicoquímico que pueden ser responsables de alteraciones en las propiedades de una emulsión y por lo tanto es necesario identificar cuáles de ellos son importantes en el sistema bajo consideración. Los mecanismos físicos de inestabilidad más importantes se ilustran en la Figura 3.4.

El *cremado* y la *sedimentación* son formas gravitacionales de separación; en el primer caso se debe al hecho de que las gotas tienen una densidad menor que el líquido de la fase continua, y en la sedimentación las gotas poseen mayor densidad.

La *floculación* y la *coalescencia* son mecanismos de separación debido a la agregación de las gotas o partículas. En la floculación se observa la reunión de dos o más gotas pero cada una de ellas conserva su integridad individual, mientras que en la coalescencia el proceso involucra la fusión de dos o más gotas para formar una

gota de mayor tamaño. Los 2 tipos últimos de inestabilidad mencionados son los más comúnmente asociados con una emulsión (sistema multicomponente).

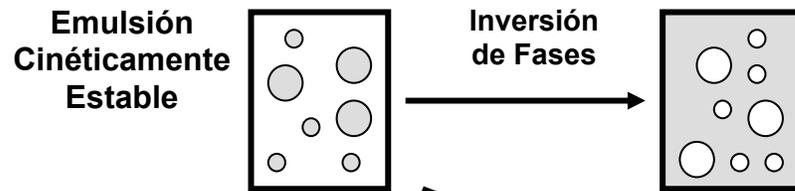


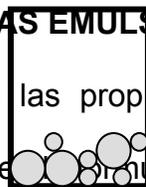
Fig. 3.4. Mecanismos físicos de inestabilidad de las emulsiones

3.1.2.5. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

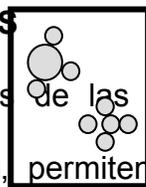
Los factores que determinan las propiedades de las emulsiones y como éstas pueden alterarse por cambios en la formulación, permiten en cierto grado, describir y predecir el comportamiento de las emulsiones (McClements, 1999).



Cremado



Sedimentación



Floculación



Coalescencia

Separación gravitacional

Separación por agregación

3.1.2.5.1. Fracción volumétrica de la fase dispersa (ϕ)

La concentración de las gotas o partículas en una emulsión está dada por la fracción volumétrica de la fase dispersa (ϕ), que equivale al cociente del volumen de las gotas de la emulsión (V_D) entre el volumen total de la emulsión (V_E):

$$\phi = \frac{\text{volumen de glóbulos } (V_D)}{\text{volumen total emulsión } (V_E)}$$

El conocimiento del valor de ϕ es muy importante ya que la concentración de las gotas o partículas tiene una influencia determinante en la apariencia, textura, estabilidad y costos de los productos elaborados por emulsificación. En el caso particular de las formulaciones desarrolladas para la obtención de recubrimientos o películas comestibles la homogeneidad de la distribución y el tamaño de las

partículas hidrofóbicas dispersas se reflejará en las propiedades de barrera finales como la permeabilidad al vapor de agua y gases. En algunas situaciones es más conveniente expresar la composición de una emulsión en términos de *la fracción de masa dispersada* (ϕ_m), la cual está relacionada con la fracción de volumen por la siguiente ecuación:

$$\phi_m = \phi \rho_2 / \rho_2 \phi + (1 - \phi) \rho_1$$

en donde ρ_1 y ρ_2 son las densidades de las fases continua y dispersa, respectivamente. Cuando las densidades de las dos fases son iguales, la fracción de masa es equivalente a la fracción volumétrica.

Normalmente la ϕ de una emulsión es un valor conocido ya que la concentración de los ingredientes para prepararla se conocen; sin embargo se presentan variaciones cuando los glóbulos se acumulan en el fondo o en la superficie de la emulsión debido al cremado o sedimentación, por lo que es importante contar con técnicas analíticas para medir esta característica.

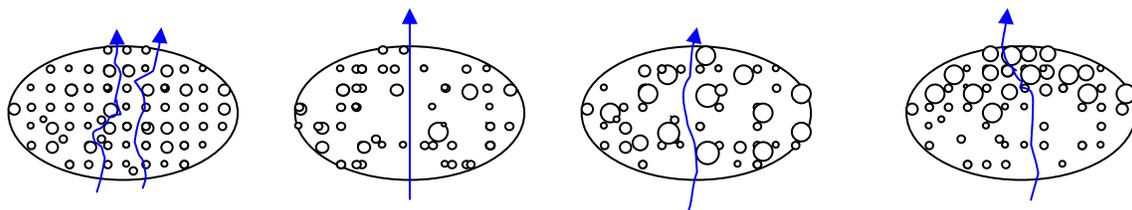
3.1.2.5.2. Distribución del tamaño de partícula

El tamaño de las partículas (glóbulos) que contiene una emulsión determina muchas de sus propiedades más importantes, por lo cual es importante tener un control confiable que permita medir y predecir el comportamiento de las partículas (Dickinson y Sainsby, 1982). Si todas las gotas o glóbulos en una emulsión son del mismo tamaño, caracterizada por un parámetro (v. gr. radio o diámetro), se le

denomina *monodispersa*, pero si hay una rango de tamaños entonces se le denomina *polidispersa*.

En la realidad, la mayoría de las emulsiones contienen gotas ampliamente dispersas en tamaño, con una variación que puede ser desde 0.1 μm a 10 μm en cualquier sistema; por lo que con la caracterización apropiada de esta polidispersión es posible obtener el tamaño promedio y la amplitud de la distribución. Esta caracterización de las emulsiones es importante ya que la mayoría de los tipos de inestabilidad usualmente se manifiestan primero en el comportamiento de las gotas grandes.

En las películas y recubrimientos comestibles obtenidos por emulsificación, la transferencia de masa ocurre a través de la matriz estructural, la cual constituye la fase continua en la emulsión, así que el material permeante (gases o vapor de agua) seguirá una trayectoria que estará determinada por el tamaño y la forma en que se encuentren dispersadas las partículas hidrofóbicas en el sistema. En la Fig.3.5 se ilustran los posibles mecanismos de permeación a través de un recubrimiento emulsificado. Cuando el tamaño de las partículas hidrofóbicas es pequeño y su distribución es homogénea, entonces la tortuosidad del recubrimiento es mayor ofreciendo una mayor resistencia a la permeación, dado que las moléculas tendrán que recorrer un camino más complejo (Fig . 3.5a); cuando la distribución no es



(a) (b) (c) (d)

Fuente: Debeaufort y Voilley, 1995.

Fig. 3.5. Mecanismos de transferencia de moléculas de vapor en recubrimientos emulsificados

homogénea y la emulsión presenta inestabilidad de floculación o coalescencia (Fig. 3.5b), entonces se forman zonas altamente hidrofílicas en donde la difusión del permeante encuentra poca resistencia, es decir, la permeabilidad es mayor y, debido a la hidratación, aumenta la probabilidad de una pérdida de estabilidad estructural del recubrimiento. Lo mismo ocurriría en el caso en donde se tienen partículas hidrofóbicas grandes con distribución heterogénea (Fig. 3.5c). Otra forma en la que puede incrementarse la permeabilidad ocurre cuando se presentan fenómenos de cremado y coalescencia durante el secado o deshidratación de la emulsión, dando lugar a la formación de un recubrimiento con “bi-capa” (Fig. 3.5d), es decir, con una cara hidrofóbica y una hidrofílica, con altas probabilidades de pérdida estructural de ésta última por ser fácilmente hidratable.

3.1.2.5.3. Propiedades interfaciales

La región interfacial es una región muy angosta (generalmente de unos pocos nanómetros de grosor) que rodea a la gota de la emulsión y contiene una mezcla de aceite, agua y moléculas de emulsificante. Solo representa una pequeña fracción del volumen total de una emulsión pero desempeña un importante papel en la

determinación de las propiedades fisicoquímicas y sensoriales más importantes de toda la emulsión. Por esta razón hay un interés particular en investigación para elucidar los factores que determinan la composición, estructura, grosor, reología y carga de esta región.

La composición y estructura de la región interfacial está determinada por el tipo y concentración de las especies de superficie activa presentes, así como por los eventos que ocurren durante y después de la formación de la emulsión. Tanto el grosor como la reología de la región interfacial influyen en la estabilidad de las emulsiones y determinan la difusión de las moléculas (entran o salen de las gotas).

3.1.2.5.4. Carga y cristalinidad de las gotas

Carga eléctrica. Muchas de las propiedades fisicoquímicas y sensoriales de las emulsiones están gobernadas por la magnitud y signo de la carga eléctrica de las gotas. El origen de esta carga se debe a las moléculas del emulsificante adsorbido que pueden estar ionizadas o son ionizables (Dickinson y Stainsby, 1982; McClements, 1999). Esta carga eléctrica determina la naturaleza de las interacciones con otras especies cargadas o el comportamiento en un campo eléctrico; si la carga es grande, se evita la agregación de las gotas por la repulsión electrostática que se establece entre ellas; por otro lado, las emulsiones estabilizadas con emulsificantes ionizados son particularmente sensibles al pH y fuerza iónica de la fase acuosa. Es importante recordar que las interacciones con otras especies como biopolímeros, surfactantes, vitaminas, antioxidantes, sabores y minerales pueden tener implicaciones en la calidad general de un producto emulsificado.

La acumulación de especies cargadas sobre la superficie de las gotas y la tasa a la que ocurre esta acumulación dependerá del signo de la carga de las especies, la fuerza de la interacción electrostática, la concentración de las especies y la presencia de cualquier otra especie cargada que pudiera competir por la superficie.

Cristalinidad. El estado físico de las gotas en una emulsión también puede influir en las propiedades más importantes de las emulsiones incluyendo su apariencia, reología sabor, aroma, y estabilidad. De aquí que sea importante tener un conocimiento de los factores que determinan tanto la cristalización como el derretido (fundido) y las fases de transición de las sustancias emulsificadas, ya que éstas usualmente se presentan durante su elaboración, almacenamiento o manejo de las emulsiones O/W.

3.1.2.5.5. Emulsificantes La naturaleza física de la región interfacial es crucial para obtener una emulsión de alta calidad y para conseguirla frecuentemente se adicionan emulsificantes; la función principal de estos compuestos es la de promover y/o estabilizar una emulsión (Dickinson, 1993; Stauffer, 1999; McClements, 1999).

En la industria alimentaria, el término “emulsificante” hace referencia a los surfactantes de moléculas pequeñas, pero las proteínas y algunos polisacáridos pueden actuar como agentes emulsificantes poliméricos y estas macromoléculas pueden actuar también como estabilizantes (Dickinson, 1993; Stauffer, 1999). En otras palabras, un emulsificante no necesariamente confiere estabilidad duradera, sino simplemente tiene la capacidad de adsorberse rápidamente en la interfase

recién creada durante la emulsificación (Fig.3.6); mientras que la estabilidad a largo plazo usualmente es conferida por las proteínas y polisacáridos.

Para que estos compuestos sean efectivos deben reunir tres características principales: Primero, debe adsorberse rápidamente en la superficie de las gotas de la emulsión durante la homogeneización. Segundo, debe reducir la tensión interfacial en forma significativa. Tercero, debe formar una capa interfacial que evite el agregado de las gotas (McClements, 1999).

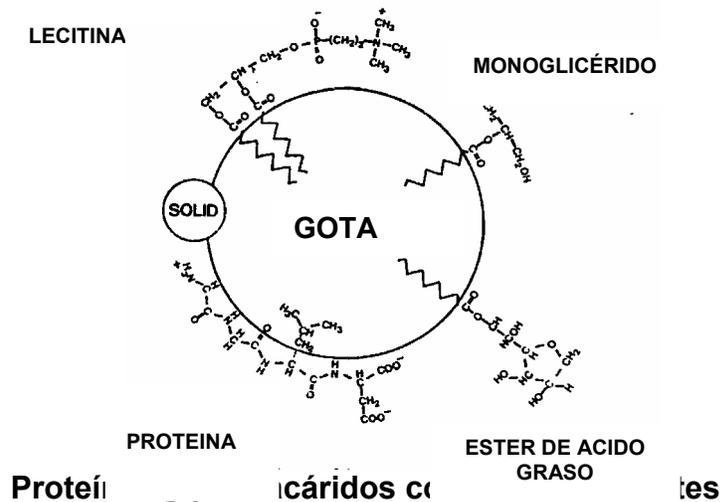


Fig.3.6 Posición de diferentes tipos de surfactantes adsorbidos en la interfase

Las proteínas son emulsificantes poliméricos naturales, la fuerza termodinámica que impulsa la adsorción de las proteínas en la interfase es la remoción de los residuos de aminoácidos no polares del ambiente de puentes de hidrógeno de la solución acuosa y el desplazamiento simultáneo de las moléculas de agua vecinas hacia fuera del ambiente hidrofóbico de la interfase aceite-agua. Posteriormente a la adsorción, las proteínas forman una barrera molecular que protege a las gotas o glóbulos contra la floculación y coalescencia. Todas las proteínas solubles pueden emplearse como

emulsificantes, siendo una característica favorable su facilidad de desdoblamiento en la interfase. Las proteínas adsorbidas pueden adoptar un amplio rango de configuraciones macromoleculares, esto es, pueden ser completamente extendidas (β -caseína) y acomodarse en forma plana en la interfase, o bien globulares compactas (β -lactoglobulina) permaneciendo en su estado enrollado nativo. El grado de desdoblamiento dependerá del área superficial disponible, el tiempo que permanecerá en contacto con la interfase y la estructura molecular previa a la adsorción (Dickinson, 1993).

Por lo que respecta a los polisacáridos, hay que señalar que contribuyen de una manera importante en el control de la estabilidad y textura de productos emulsificados. Los polisacáridos son hidrocoloides con actividad de superficie relativamente baja en las interfaces aceite-agua, esto quiere decir que no se puede esperar que formen capas principales de adsorción en sistemas que contengan también surfactantes o proteínas. El papel principal de los polisacáridos se debe a que estabilizan las emulsiones mediante la modificación de las propiedades reológicas de la fase acuosa continua. Sin embargo hay hidrocoloides naturales que funcionan exitosamente como emulsificantes, tal es el caso de la goma arábica, el exudado natural de *Acacia senegal*. Los estudios fisicoquímicos de la goma arábica reportan que es un heteropolisacárido iónico ramificado de alto peso molecular que se encuentra combinado con una pequeña cantidad de proteína ($\cong 2\%$, w/w). Sus propiedades especiales emulsificantes se deben precisamente a la presencia de

esta pequeña fracción proteica. La goma de mezquite (*Prosopis laevigata*) también posee propiedades sobresalientes para la formación de emulsiones y películas; sus principales características se abordan en la sección 3.1.3.1.

Cabe señalar que los polisacáridos que están completamente libre de material proteínico, también pueden tener propiedades emulsificantes si el polisacárido contiene suficientes grupos hidrofóbicos (metil, acetil, etc.), los derivados modificados químicamente como la metilcelulosa altamente sustituida dan actividades de superficie similares a las de los mejores emulsificantes alimentarios. Entre los polisacáridos naturales libres de proteína que tienen propiedades para formar emulsiones gruesa se encuentran las galactomananas: goma guar y goma de algarroba (Dickinson, 1993).

3.1.2.5.6. Adsorción competitiva

Cualquiera que sea el método utilizado para preparar una emulsión, existe la posibilidad de competencia entre los diferentes compuestos de superficie activa para adsorberse en la interfase recién creada (Fig.3.7) y las dos clases de moléculas que tienen una fuerte tendencia a ser adsorbidas en la interfase aceite-agua en las emulsiones alimenticias aceite-agua (O/W) son las proteínas y los surfactantes de bajo peso molecular (Dziezak, 1988; Stauffer, 1999; McClements, 1999). Hay competencia, primero, entre los diferentes surfactantes de bajo peso molecular, ya sea que se hayan añadido deliberadamente o que estén inevitablemente presentes en el aceite; y, segundo, entre estos surfactantes y los componentes macromoleculares que pueden diferir en composición, tamaño molecular o estado de agregación.

Los surfactantes pueden afectar las propiedades de las emulsiones estabilizadas con proteínas de diferentes maneras, una de ellas es produciendo una membrana adsorbida más gruesa y resistente; al rebasar las concentraciones de formación de la monocapa es posible obtener una estabilización adicional debida a la formación de cristales líquidos en la interfase o en la fase continua entre las gotas. En contraste, la adición del surfactante puede causar la desestabilización de la emulsión induciendo una agregación de las gotas debido a una desorganización o rompimiento de las capas de proteína adsorbidas durante la emulsificación por la incorporación de aire. Esta situación se complica aún más cuando se tiene una mezcla de diferentes proteínas y surfactantes en donde todos compiten por un espacio en la interfase (Courthaudon y Dickinson; 1991; Courthaudon y col., 1991; McClements, 1999).

De acuerdo con lo anterior, la composición química de la interfase raramente se ajustará a la de los ingredientes previos a la emulsificación. Esto afecta de manera significativa la formación, estabilidad y reología de las emulsiones, ya que la distribución de las proteínas y surfactantes entre la superficie de la gota y las dos fases principales de la emulsión depende del tamaño molecular, concentración y naturaleza química de las moléculas estabilizantes adsorbidas, así como del tipo de interacciones tanto en la superficie de la gota como en la fase acuosa, determinada por la composición y la estructura de la capa estabilizante (Fig. 3.7) (Fisher y Parker, 1988).

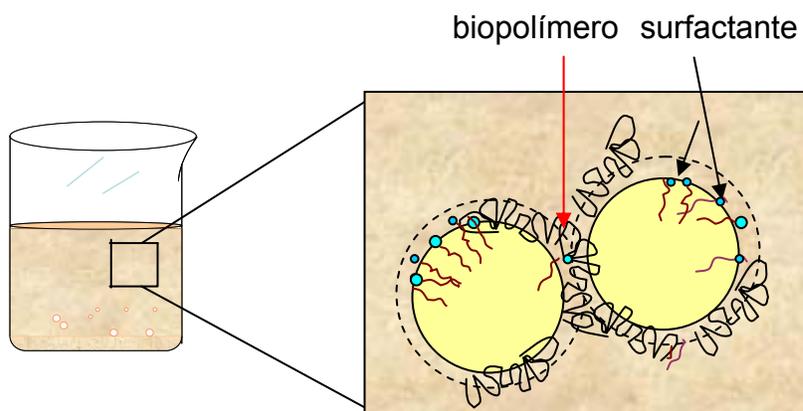


Fig. 3.7. Adsorción competitiva entre surfactantes y biopolímeros

Concretando, el grueso de las propiedades fisicoquímicas y sensoriales de los productos elaborados mediante emulsificación, van a estar determinadas por la concentración, dimensiones, interacciones y dinámica de los diferentes tipos de entidades estructurales presentes en ellos y la forma en que interaccionan unas con otras para formar las gotas de la emulsión, la región interfacial y la fase continua (átomos, moléculas, agregados moleculares, cristales, micelas, glóbulos, burbujas de aire y fases individuales); por consiguiente, el estudio de las propiedades de una emulsión puede realizarse a diferentes niveles de organización estructural (subatómica, atómica, molecular, coloidal, microscópica, macroscópica y sensorial) dependiendo de lo que interese en una investigación dada (McClements, 1999).

3.1.2.6. IMPORTANCIA DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS COMPONENTES DE LA FORMULACIÓN Y TÉCNICA DE PREPARACIÓN EN LA EFICIENCIA FUNCIONAL DE PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS

El carácter funcional de una película o recubrimiento comestible depende fuertemente de la naturaleza de sus componentes, proporción en la formulación y estructura final obtenida.

3.1.2.6.1. Influencia de las propiedades químicas de los componentes

Las investigaciones reportadas indican que la selección de una sustancia formadora de película y del aditivo selectivo o activo está en función del objetivo, la naturaleza del producto y el método de preparación y aplicación (Kester y Fennema, 1986; Debeaufort y col., 1998).

Así entonces, para el caso de frutas y hortalizas frescas, las propiedades de transferencia de masa selectiva deseadas de una película comestible tendrían que permitir el desarrollo normal de la maduración y respiración de estos productos sin riesgos de anaerobiosis (intercambio gaseoso de O_2 , CO_2 , C_2H_4), limitando en gran medida y al mismo tiempo su deshidratación durante el almacenamiento.

Componentes principales. Considerando el propósito anterior, las sustancias hidrofóbicas como las ceras y resinas y algunas proteínas no solubles en agua resultan ser los componentes más eficientes para retardar la transferencia de humedad; sin embargo si se emplean como componente único o principal, se obtienen películas gruesas y quebradizas.

Los ácidos grasos y alcoholes como formadores de películas carecen de integridad estructural y durabilidad en su forma libre, por lo tanto requieren de una matriz estructural. Los cristales lipídicos en cubiertas de ceras son excelentes barreras contra la humedad y los gases pero sus propiedades de permeabilidad dependen del empaquetamiento de los cristales lipídicos y su orientación en la dirección del permeado; y en lo que respecta a los aceites, éstos no son tan resistentes a los

gases y vapor de agua como las ceras en estado sólido. Se ha observado que la permeabilidad al vapor de agua de las películas cerosas aumenta al aumentar la polaridad, insaturación y ramificación de los lípidos, o, de la forma como el agua sea absorbida en la porción polar de la película (Hernández, 1994).

Por otro lado, la permeabilidad a gases de los biopolímeros como las proteínas y polisacáridos es mucho más baja que la que proporcionan las películas plásticas sintéticas y, además, imparten mejores propiedades mecánicas (Krochta y De Mulder-Johnstone, 1997; Debeaufort y col., 1998).

Dado que las propiedades de las diferentes sustancias pueden aprovecharse, es común elaborar formulaciones compuestas para obtener películas o recubrimientos con estructura heterogénea.

Actualmente la mayoría de las películas y recubrimientos comestibles que se formulan contienen al menos un componente capaz de formar una matriz estructural con suficiente cohesividad (proteína, o polisacárido). Se ha reportado que la fuerza cohesiva de la película está asociada a la química y estructura del biopolímero, así como al tipo de solvente, presencia de agentes plastificantes y condiciones ambientales durante la formación de la película. Una mayor cohesión estructural genera una menor flexibilidad, menor porosidad y menor permeabilidad a gases, vapores y solutos sólidos. Conforme aumenta la longitud y polaridad de la cadena del polímero, se incrementa la cohesividad; si además existe una distribución uniforme de los grupos polares a lo largo de la cadena del polímero, la probabilidad

de formación de enlaces por puente de hidrógeno intercatenarias es mayor y por consiguiente también la cohesión (Banker, 1966; Kester y Fennema, 1986).

De acuerdo con Banker (1966), un factor importante es el solvente que se emplea para la formación de la matriz ya que influye en las características del recubrimiento o película terminada, pues con una máxima solvatación y extensión de las moléculas del polímero se producirán películas con estructuras más cohesivas. Los solventes empleados para películas y recubrimientos comestibles están limitados al agua, etanol o una combinación de éstos.

Generalmente, la transferencia de agua ocurrirá a través de la porción hidrofílica de la película, por lo tanto, la permeabilidad del vapor de agua también dependerá de la relación contenida de los materiales hidrofílicos/hidrofóbicos en la formulación (Hernández, 1994).

La hidratación de las películas está, a su vez, afectada por la temperatura, por consiguiente, la permeabilidad se verá también afectada por este factor, por el % de humedad relativa (HR) y el gradiente de humedad relativa a través de la cubierta.

Aditivos en la formulación. Son varios los materiales que pueden incorporarse en las formulaciones para conseguir propiedades mecánicas, de barrera, sensoriales o nutricionales deseables en las películas terminadas; entre éstos, los más usuales son los denominados plastificantes, los cuales son compuestos de baja volatilidad que se adicionan para conferir flexibilidad a una película o recubrimiento polimérico induciendo un debilitamiento de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas adyacentes del polímero (Kester y Fennema, 1986; Shaw y col., 2002).

Se han propuesto 3 hipótesis para explicar este fenómeno; la primera plantea que el plastificante actúa como agente lubricante interno reduciendo la fricción intermolecular permitiendo una mayor libertad de movimiento a las cadenas poliméricas mayores que conforman el material. La segunda considera que el plastificante ejerce una acción de “solvatación” de los sitios polares de las cadenas poliméricas, sobre todo con altos niveles de plastificante, reduciendo la atracción intermolecular, y la tercera hipótesis propone que el movimiento térmico en las moléculas de plastificantes de bajo peso molecular, aumentan el volumen libre del polímero generando un mayor espacio para el movimiento de las cadenas mayores (Shaw y col., 2002).

Cabe señalar que también existen reportes que indican que la energía de activación (E_d) para la difusión de un gas o vapor a través de una película está relacionado con la energía requerida para separar las cadenas adyacentes del polímero; por lo tanto, la reducción en las fuerzas de atracción de las cadenas intercatenarias ocasionadas por un agente plastificante se reflejará en una disminución de la E_d , un incremento en la constante de difusión y un aumento en la permeabilidad de gases y vapores a través de la película (Banker, 1966; Kester y Fennema, 1986).

Los agentes plastificantes de grado alimentario más comunes son los polioles como el glicerol, sorbitol, manitol, sacarosa, propilenglicol y polietilenglicol. Para obtener beneficios óptimos de un plastificante, éste debe ser compatible con el polímero, es decir debe tener una estructura química y fuerzas intermoleculares similares que le permita asociarse y ser miscible con el polímero.

La interacción del agua con las cadenas poliméricas de materiales hidrofílicos es un ejemplo de plastificación externa ya que el plastificante se asocia fisicoquímicamente a la estructura del polímero reduciendo la cohesión para extender, abrir y suavizar la estructura (Banker, 1966).

Aún cuando las películas y recubrimientos comestibles pueden ser vehículos eficaces para la incorporación de aditivos, siempre existe la posibilidad de que su adición pueda alterar adversamente las propiedades de resistencia al vapor de agua, gases o transporte de solutos.

Cabe señalar que además de su eficacia como barrera, las películas y recubrimientos comestibles tienen que ser sensorial y funcionalmente compatibles con el producto cubierto, inocuos y biodegradables.

3.1.2.6.2. Procesos de preparación de películas y recubrimientos comestibles

Las películas y recubrimientos comestibles multicomponentes se han ido perfeccionando para obtener las máximas ventajas de los componentes involucrados en su formulación por lo que en el momento de su preparación se busca también establecer la mejor interacción posible entre las moléculas bajo la acción de tratamientos físicos o químicos. La microestructura y el estado físico de la superficie del recubrimiento o película terminados depende en gran medida de la técnica de preparación; así entonces la formación de las películas y recubrimientos a base de biopolímeros puede llevarse a cabo mediante alguno de los siguientes procesos (Kester y Fennema, 1986; Debeaufort y col., 1998):

- Fusión y solidificación de grasas sólidas, ceras y resinas.

- *Coacervación simple*. Consiste en inducir la precipitación o gelificación de un hidrocoloide, que se encuentra dispersado en solución acuosa, mediante la evaporación del solvente, por la adición de un solvente no-electrolito en el que el polímero no es soluble (v. gr. alcohol), por la adición de un electrolito que genere un efecto de precipitación de sales (“salting out”), o modificando el pH de la solución. Con este proceso se consigue el rompimiento del polímero y su reordenación mediante enlaces iónicos o de puentes de hidrógeno, favoreciéndose el entrecruzamiento de las moléculas para finalmente formar una matriz.
- *Coacervación compleja*. Este proceso involucra la dispersión por separado de dos hidrocoloides de carga opuesta para después combinarlos induciendo interacciones de neutralización y precipitación de la mezcla del biopolímero.
- *Gelación o coagulación térmica*. Se lleva a cabo mediante el calentamiento de la solución del biopolímero provocando su desnaturalización, gelificación o precipitación; o bien mediante un enfriamiento rápido de la solución en caliente del hidrocoloide para inducir una transición sol-gel (v. gr. gelatina).

A nivel de laboratorio, las películas se obtienen después de que la solución formadora de película o la emulsión se aplica sobre un soporte inerte, se seca y se desprende, o bien, mediante solidificación del material formador del recubrimiento o película (lípidos).

Las sustancias formadoras de cubiertas no solubles en agua como los aceites, grasas y ceras, se aplican sobre soportes, directamente sobre los alimentos como emulsiones o microemulsiones acuosas, o como soluciones en solventes orgánicos.

A nivel de procesos industriales, las técnicas pueden ser por extrusión o coextrusión para obtener películas de multicapas, laminados y el secado se realiza con tambores rotatorios para eliminar el solvente de la solución del polímero. Los empaques comestibles usualmente se emplean como cubiertas y las técnicas tradicionales de aplicación son por aspersion, inmersión, o cepillado, seguido de un proceso de secado.

3.1.2.6.3. Influencia de la técnica de preparación en las interacciones entre las sustancias hidrofóbicas y los agentes formadores de películas

Son varias las interacciones que se pueden establecer para generar una película comestible (Martin-Polo y col., 1992; Kamper y Fennema, 1984a,b; Kester y Fennema, 1989, Martin-Polo y Voilley, 1990):

- Reacción química (desnaturalización de proteínas por ácidos grasos).
- Dispersión de sustancias hidrofóbicas en la técnica de emulsificación .
- Recubrimiento sobre un soporte emulsificado.
- Adsorción sobre un soporte más o menos poroso.

Encontrándose que las diferencias en eficiencia contra la transferencia de agua guarda relación con las técnicas de preparación utilizadas (Tabla 3.2) y que entre los factores que parece son importantes de considerar están la diferencia de polaridad entre el soporte y las sustancias hidrofóbicas en la técnica de emulsificación, ya que si la diferencia es muy grande esto no permitiría la obtención de una emulsión estable y después del secado la distribución no homogénea de las sustancias hidrofóbicas limitaría la eficiencia de la transferencia al vapor de agua; en el caso de películas obtenidas por laminación o inmersión de soportes es posible obtener capas continuas de sustancias hidrofóbicas sólidas con alta eficiencia contra la transferencia del vapor de agua y el factor a considerar sería la estructura del soporte (si es porosa o no) dado que esto modifica la eficiencia de las sustancias hidrofóbicas para el transporte del agua (Martin-Polo y col., 1992).

Tabla 3.2. Influencia de las técnicas de preparación en la eficiencia contra la transferencia de agua de las películas comestibles.

MÁS EFICIENTE	MENOS EFICIENTE	Referencia
Aplicación de sustancias hidrofóbicas como ácidos grasos y ceras (parafina, jojoba, o cera de	Películas obtenidas dispersando las sustancias hidrofóbicas con el soporte antes del vaciado	Schultz y col., 1949.

abejas) sobre un soporte de pectina de baja metilación	(casting)	
Películas preparadas por emulsificación de una mezcla de ácidos grasos (esteárico y palmítico) usando hidroxipropilmetilcelulosa, como agente estructural.	Sustancias hidrofóbicas aplicadas sobre un soporte polar por inmersión.	Kampfer y Fennema, 1984b.

3.1.2.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FUNCIONALES DE LAS PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES

El uso apropiado de las películas y recubrimientos comestibles para prolongar la conservación de la calidad de los alimentos depende fundamentalmente de sus propiedades mecánicas y de barrera. Por lo tanto, es importante conocer los parámetros que se requieren caracterizar en películas poliméricas comestibles así como los métodos disponibles para cuantificarlos (Miller y Krochta, 1997).

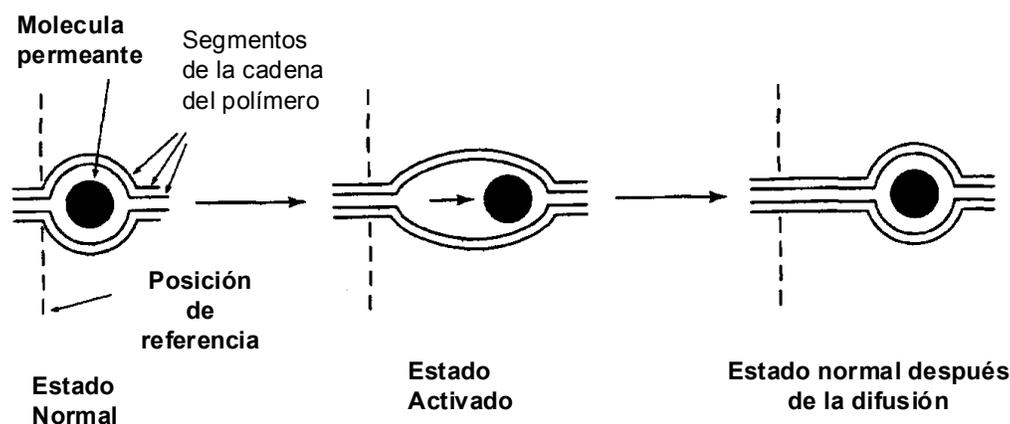
3.1.2.7.1. Propiedades de transporte de masa

Son varias las propiedades funcionales de una película o recubrimiento comestible que se relacionan con su resistencia al transporte de gases, vapor o solutos, y por ello resulta conveniente revisar la derivación teórica de la ecuación de permeabilidad y cómo se aplica a las películas, para lo cual es necesario tener presente en qué consiste el fenómeno y los términos adecuados que lo describen.

Permeabilidad. Se define como la resistencia al flujo de un penetrante o permeante a través de un recubrimiento (película) impulsado por un gradiente de presión o concentración (Kester y Fennema, 1986; Greener y Fennema, 1994).

El transporte del permeante (vapor de agua o gas) puede ocurrir por dos mecanismos:

- **difusión activada.** El proceso consiste en la formación de una apertura de un espacio (un hueco) entre una serie de segmentos de una cadena de un polímero debido a oscilaciones de los segmentos (un 'estado activo') seguido por el transporte del permeante dentro de ese hueco antes de que los segmentos regresen a su 'estado normal' (Miller y Krochta, 1997). Ocurre en ausencia de fracturas, poros u otras imperfecciones de la superficie del recubrimiento o película, e involucra en parte, la solubilización del penetrante en la matriz de la película (del lado de mayor concentración o presión); la difusión a través de toda la película es impulsada por el gradiente de concentración o presión y, finalmente, su liberación (evaporación) en el lado opuesto de la película (Fig. 3.8).



Fuente: Miller y Krochta, 1997.

Fig. 3.8 Proceso de difusión activada.

- **difusión capilar.** Esta domina en materiales que son porosos o que tienen imperfecciones como canales o fisuras. En este caso se considera que no existe algún tipo de interacción entre la barrera y el agente penetrante, y por consiguiente el paso de las sustancias es libre.

En ausencia de imperfecciones, es muy probable que la penetración del gas a través de la película ocurra por difusión activada. Si el gas es insoluble en una película, pero penetra en ésta, el mecanismo dominante es el de difusión capilar.

Para expresar matemáticamente la permeabilidad en el equilibrio, de un material que permea a través de una barrera no porosa sin imperfecciones significativas, se consideran la Primera Ley de Difusión de Fick y la Ley de Solubilidad de Henry.

El **coeficiente de difusión** describe el movimiento de moléculas de permeante a través de un polímero, y representa una propiedad cinética del sistema polímero-permeante.

La primera ley de Fick en una dimensión, define el coeficiente de difusión como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

en donde **J** es la tasa de transferencia de masa difusiva de permeante por unidad de área, **C** es la concentración de permeante, **x** es el grosor y **D** es el coeficiente de difusión.

El signo negativo indica que la migración se lleva a cabo en la dirección de baja concentración.

El **coeficiente de solubilidad** describe la disolución de un permeante en un polímero, y representa una propiedad termodinámica del sistema polímero-permeante.

El coeficiente de solubilidad se define como:

$$C = S p \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde **p** es la presión de vapor del permeante y **S** es el coeficiente de solubilidad. El coeficiente de solubilidad está en función de la temperatura y puede ser una función de la presión de vapor (o concentración del permeante disuelto).

Cuando **S** es independiente de la concentración y presión de vapor del permeante sorbido (p.ej. a concentraciones muy bajas de permeante), entonces la relación entre **C** y **p** se vuelve lineal y **S** se refiere como el coeficiente de solubilidad de la Ley de Henry. Esta relación se usa frecuentemente para calcular el coeficiente de solubilidad de las isothermas de sorción, que son gráficas de la concentración de permeante en el

espacio de cabeza por encima del polímero contra la concentración del permeante dentro del polímero.

El **coeficiente de permeabilidad** incluye tanto las propiedades cinéticas como las propiedades termodinámicas del sistema polímero-permeante y representa a la propiedad de transporte de masa global. El coeficiente de permeabilidad, **P** se relaciona a **D** y **S** de la siguiente forma:

$$\mathbf{P} = \mathbf{DS} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

cuando D y S son independientes de la concentración.

En el equilibrio, la permeabilidad está definida con D y S constantes, integrando y combinando la ecuación 1 con las ecuaciones 2 y 3 para obtener:

$$\mathbf{P} = \frac{(dM/dt)_{\text{edo. equilibrio}} L}{A \Delta p} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

En donde *M* es la cantidad de permeante (el cual puede expresarse en masa o volumen), *t* es tiempo, *L* es el grosor del polímero, *A* es transversal del polímero, Δp es la diferencia de la presión parcial a través del polímero, y **P** es el coeficiente de permeabilidad. El término (dM/dt) es la pendiente de la curva de transmisión y se requiere que se determine en el equilibrio para calcular el coeficiente de permeabilidad.

Experimentalmente, la permeabilidad puede determinarse de acuerdo con la expresión:

$$\text{Permeabilidad} = \frac{\text{peso del material penetrante} \cdot \text{grosor}}{\text{Area} \cdot \text{tiempo} \cdot \text{diferencia de la presión parcial}} = \frac{\text{g cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{mm Hg}} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Los términos “permeabilidad” y “coeficiente de permeabilidad” se usan frecuentemente como sinónimos (ASTM, 1989). En algunos casos esta práctica es válida, en otras, sin embargo, no lo es. El término “coeficiente de permeabilidad” debería usarse solamente cuando se ha establecido que la permeabilidad es constante, sin considerar gradientes de presión o concentración (estandarizados por unidad de presión o de concentración). Cuando esto ocurre, ambas leyes se cumplen (Greener y Fennema, 1994; Miller y Krochta, 1997).

La situación en donde el término “permeabilidad” puede ser adecuado y el de “coeficiente de permeabilidad” no lo es, se presenta cuando hay que describir la tasa a la que el vapor de agua permea a través de una película hidrofílica, ya que la permeabilidad determinada a 50% de humedad relativa, difiere de la determinada a 95% HR. La permeabilidad al vapor de agua de un recubrimiento comestible es muy compleja dado que al adsorberse el vapor de agua se puede producir la plastificación y/o aglomeración del material de la matriz existiendo una gran dependencia de las condiciones de humedad relativa, naturaleza estructural del polímero, su capacidad de hidratación, homogeneidad de la dispersión, entre otros factores (Greener y Fennema, 1994). Ambos términos se emplean comúnmente para describir películas de composición homogénea. Sin embargo el término “permeabilidad” se usa para películas heterogéneas en las que el gradiente de la presión parcial y el grosor de la película deben reportarse.

3.1.3. MATERIALES SELECCIONADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Como ya se ha mencionado las oportunidades que ofrecen diversos productos naturales como materia prima para el desarrollo de cubiertas y películas comestibles es amplia, y en la presente investigación se exploraron las posibilidades de obtener formulaciones considerando como ingredientes principales a dos materiales naturales que se producen en México: la goma de mezquite y la cera de candelilla.

3.1.3.1. Goma de mezquite. Estructura química y propiedades

La goma de mezquite es el exudado en forma de lágrimas esféricas de color ámbar producida por árboles de *Prosopis spp.* en respuesta a factores bióticos y abióticos como infecciones, daños mecánicos, o que se encuentran en condiciones de estrés por calor o de agua.

Las gomas naturales se han empleado ampliamente para una gran variedad de aplicaciones industriales debido a sus propiedades emulsificantes, microencapsulante, espesantes y estabilizantes, entre otras (Vernon-Carter y Sherman, 1980; Beristain y Vernon-Carter, 1994; Vernon-Carter y col., 2000; Beristain y col., 2001).

Estructura

Se ha reportado que químicamente es una sal neutra de un polisacárido ramificado de naturaleza ácida formado por un núcleo de residuos de β -D-galactosa, constituyendo un esqueleto de uniones (1-3) y ramificaciones (1-6) conteniendo L-arabinosa (formas cíclicas de piranosa y furanosa), L-ramnosa, β -D-glucuronato y 4-

o-metil- β -D-glucuronato como azúcares simples o cadenas laterales de oligosacáridos. La goma de mezquite también contiene una pequeña cantidad de proteína (0.7-5.8%) ubicada en la parte central de la estructura principal, siendo químicamente muy similar a la goma arábica (Anderson y Farquhar, 1982; Anderson y Weiping, 1989; Goycoolea y col., 1997; Vernon-Carter y col., 2000).

Recientemente se ha confirmado que la goma de mesquite empleada en el presente trabajo pertenece a la especie *Prosopis laevigata* y la caracterización química y física de ésta, reportada por Orozco-Villafuerte y col. (2003) se presenta en la Tabla 3.3.

El fraccionamiento por cromatografía de afinidad hidrofóbica reveló que la goma está constituida por cinco fracciones: la fracción 1 representa más del 85% del total de la goma, sin embargo se encontró que es particularmente baja en proteína (3.7% del total de proteína); las fracciones 2 y 3 contribuyen con aproximadamente el 11% del total de la goma y contienen aproximadamente el 25% del total proteico, mientras que las fracciones 4 y 5 contribuyen con aproximadamente el 72% del total proteico a pesar de constituir solamente el 3.7% del total de la goma.

Por lo que respecta al tamaño molecular, determinado por cromatografía de permeación en gel, se encontraron también cinco fracciones con una masa molecular que varió de 9.3×10^5 a 3.5×10^4 . Los investigadores plantean la hipótesis de que las fracciones 2 y 3 pueden ser las responsables de las propiedades emulsificantes de la goma de mesquite.

Tabla 3.3. Composición de la Goma de mezquite (*Prosopis laevigata*)

Componente	
Humedad	10.6 ± 0.5%
Cenizas (550°C)	2.2 ± 0.1%
Rotación específica	+ 77°
Nitrógeno (Kjeldahl)	0.4 ± 0.07
Proteína (Nx 6.25)	2.7 ± 0.06
Azúcares Totales	87.3 ± 6.3
Composición de azúcares después de Hidrólisis	
Ácido glucurónico	16.2 ± 1.3
Galactosa	43.3 ± 1.4
Arabinosa	40.4 ± 2.04
Ramnosa	1.3 ± 0.2

Por otro lado se ha determinado que la goma de mezquite es un polielectrolito, es decir, una macromolécula que posee un gran número de grupos ionizables. En dilución, las moléculas de la goma se disocian en un macro-ión polivalente y en un gran número de contraiones, generando un campo electrostático cuya naturaleza e interacciones determinan la conformación de la goma de mezquite en solución.

La viscosidad de la goma se incrementa conforme aumenta el pH de 4.0 a 7.0 debido a la sustitución de iones H^+ por los iones de Na^+ . Estos últimos al tener mayor grado de disociación, inducen el desdoblamiento del macro-ión con el consecuente aumento de la viscosidad. A pH de 7.0 a 9.0 la viscosidad vuelve a disminuir debido a que el macro-ión no puede expandirse indefinidamente debido a impedimentos estéricos y, como la cantidad de contraiones de Na^+ aumenta, éstos cubren sitios cargados del macro-ión provocando su encogimiento, disminuyendo la viscosidad de la solución.

La goma de mezquite es un agente emulsificante muy efectivo, esta propiedad está relacionada con su contenido proteico, el cual le confiere un modelo de estructura de “Wattle–blossom” similar a la sugerida para la goma arábica (Fig. 3.9), en la que los residuos de aminoácidos se anclan en la interfase y los bloques de carbohidratos se extienden en la solución acuosa, evitando la floculación y coalescencia de las gotas debido a efectos estéricos. Estas características y propiedades le confieren un gran potencial para su uso como material estructural en la elaboración de recubrimientos y películas comestibles emulsificadas.

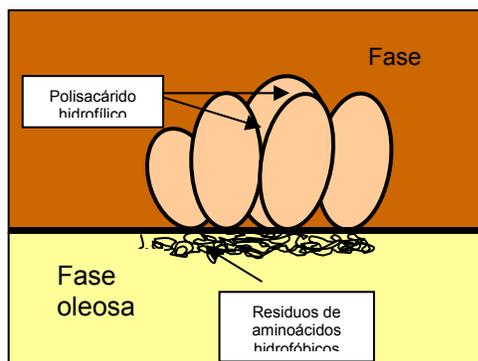


Fig 3.9. Modelo estructural “Wattle –blossom” según Garti y Reichman (1993).

3.1.3.2. Compuestos hidrofóbicos

Cera de Candelilla

Químicamente las ceras son ésteres de ácidos grasos y alcoholes superiores. La cera de candelilla se extrae de la planta silvestre *Euphorbia antisyphilitica*, que crece en las llanuras y lomeríos de las extensas regiones semi-desérticas de los estados de Coahuila, Durango, Chihuahua, Nuevo León y Zacatecas en la República Mexicana.

En su forma cruda, la cera de candelilla es de color café y cambia a un color amarillo claro una vez refinada, es de estructura amorfa y su dureza es de un grado intermedio entre la de la cera de carnauba y la de abeja. Su composición se muestra en la Tabla 5 (Hagenmaier y Baker, 1996). Está considerada como sustancia GRAS y sus usos en confitería y alimentos no tiene limitaciones más allá de las buenas prácticas de manufactura. Algunas de sus propiedades se presentan en la Tabla 3.4 (Hernández, 1994).

Tabla 3.4. Composición aproximada de la cera de candelilla

COMPONENTE	%
Hidrocarburos	30.6 – 45.6
Esteres simples	20 – 21
Esteres hidroxilados	6 – 8
Alcoholes libres, esteroides y resinas neutras	12-14
Ácidos libres	7-9
Materia mineral	0.7
Material volátil	0.5 – 1

La proporción de sus componentes determina la dureza, impermeabilidad al agua, brillo y otras características propias de la cera. Una de las principales ventajas de la cera de candelilla en el uso de recubrimientos para frutos u hortalizas es su alta permeabilidad al O₂ y CO₂ lo que permite que los productos cubiertos posean adecuados niveles internos de O₂ y de CO₂, lo que reduce la tendencia al desarrollo de sabores extraños.

Para este propósito, se utiliza como componente en fórmulas que contienen carnauba, parafinas y otras ceras.

Cera de abeja

La cera de abeja, es una secreción natural de las glándulas que las abejas obreras jóvenes tienen en el abdomen. La cera de abeja cruda se obtiene fundiendo y filtrando los panales para obtener una cera limpia. La cera de abeja contiene ácidos libres, ésteres y otros componentes naturales, que le dan características especiales, tales como propiedades emulsificantes, plasticidad y olor agradable. Su composición aproximada se presenta en la Tabla 3.5 (<http://www.multiceras.com.mx>).

Tabla 3.5. Composición aproximada de la cera de abeja.

COMPONENTE	%
Hidrocarburos	10.5 – 14.5
Monoésteres de ácidos céreos, hidroxiésteres y triésteres	71
Esteres de colesterilos	1
Alcoholes libres	1 – 1.25
Ácidos céreos libres	13.5 – 14.5
Lactosas	0.6
Materias colorantes	0.3
Humedad e impurezas minerales	1 – 2

Tabla 3.6. Propiedades de algunas ceras

Cera	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/ml)	Dureza (cm x 10 ⁻²)
Parafina	50.0-51.1	0.880-0.915	31.3
Carnauba	82.5-86.0	0.996-0.998	6.7
Cera de abeja	61.0-65.0	0.950-0.960	2-4
Candelilla	65.0-68.8	0.982-0.993	4.7

Aceite mineral (Parafina)

El aceite mineral blanco consiste de una mezcla de hidrocarburos parafínicos líquidos y nafténicos, obtenido de las últimas fracciones de la destilación del petróleo.

Está permitido su uso como aditivo alimentario y como agente protector como recubrimiento en frutas y hortalizas siempre y cuando las cantidades no excedan lo establecido las buenas prácticas de manejo (Hernández, 1994) (www.pegasal.es/prod3.htm)

Ácido oleico

Es un ácido graso insaturado, líquido oleoso e incoloro, de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, proveniente del aceite de oliva. La presencia de un doble enlace, además de producir cambios en la capacidad de reacción de los ácidos grasos cambia su forma física y su comportamiento. Los dobles enlaces pueden estar en posición Cis o Trans.

El doble enlace en posición trans mantiene la cadena casi lineal, y es parecida a la que no tiene doble enlace. En los ácidos grasos naturales la conformación normal es la cis.

3.1.4. LIMÓN PERSA (*Citrus latifolia* Tanaka)

3.1.4.1. Producción. Situación mundial y nacional del limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka). Importancia económica

Los cítricos tienen un papel relevante en la dieta de los consumidores, destacando entre éstos la naranja, seguida de la mandarina, el limón, las limas, la toronja, entre otras. Uno de los cítricos de especial importancia es el limón, producto que ha registrado un fuerte incremento en la producción mundial, lo que refleja la

importancia que ha adquirido en las preferencias de los consumidores (Curtis-Díaz, 1996).

El limón se ubica dentro del grupo de las principales frutas producidas en México, ocupando el primer lugar mundial en lo que se refiere a superficie cosechada, primer lugar en importancia de volúmenes de producción (FAOSTAT, 2000), sexto sitio en cuanto al valor de su producción y quinto por lo a que volúmenes exportados se refiere (ASERCA, 1996).

Dentro del contexto mundial México está considerado como el principal país productor de limón en las variedades persa y mexicano (CEA, 2000). El cultivo comercial es del 30% de limón persa y el 70% de limón mexicano del total nacional.

La producción del limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka) se destina fundamentalmente a la exportación aunque también para el consumo en fresco doméstico; de hecho a la fecha el mercado de limón de procedencia mexicana en EUA está dominada por el limón persa (Espinosa y col., 1992), lo que permite la generación de divisas para el país y complementa al limón mexicano con su participación en el mercado doméstico.

El limón es un cítrico originario de Asia, de donde posteriormente fue introducido por los árabes al norte de África y al continente Europeo, principalmente a España y a América a partir de la colonización española, en las zonas de clima mediterráneo.

3.1.4.2. Características botánicas. Fisiología Postcosecha. Atributos de calidad.

El limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka) o sin semilla también recibe los nombres de lima de Persia, lima de Tahití o lima Bears (Soule y Grierson, 1986).

Botánicamente, una fruta cítrica es un *hesperidium*, un tipo particular de baya con una cáscara correosa e internamente dividida en segmentos

Las frutas cítricas se desarrollan de un ovario superior con un eje que contiene óvulos sujetos a una columna central. En un corte transversal del fruto, se pueden distinguir claramente varios tejidos como el flavedo, albedo, segmentos, semillas, eje central y sacos vasculares (Wardowski y col., 1986).

El limón persa es un fruto de forma globosa a ovalada, que presenta un leve pezón, perteneciente a la familia de las rutáceas del género *Citrus* y especie *latifolia*, de cáscara lisa gruesa y resistente, de color que va del verde oscuro brillante al amarillo, de pulpa jugosa y sabor ácido, sin semilla, dividido en gajos.

El flavedo, porción exterior de color verde de la cáscara, está compuesto propiamente por el epicarpio, hipodermis, mesocarpio exterior, glándulas de aceite, pigmentos carotenoides, clorofila y vitaminas (Sinclair, 1984; Wardowski y col., 1986; Salunkhe y Kadam, 1995).

Sobre el epicarpio se encuentra una “piel protectora” o cutícula, de origen, estructura y desarrollo complejo usualmente separada de él por una capa de pectina. La cutícula consiste de una capa interna de cutina (un polímero heterogéneo de ácidos grasos), celulosa y una capa exterior constituida principalmente de cutina, con materiales semejantes a ceras en forma de placas, barras u otras formas embebidas dentro y sobre la superficie cuticular. Las ceras epicuticulares son un complejo de alcoholes primarios y secundarios, parafinas, aldehídos, dicetonas, etc., con la composición y proporción de estos compuestos se renueva continuamente conforme la fruta se desarrolla (Esau, 1976; Fahn, 1978).

El epicarpio también contiene células con plastidios, que inicialmente contienen clorofila y gradualmente se transforman en cromoplastos cuando la fruta pierde el color verde (Esau, 1976; Fahn, 1978; Wardowski y col., 1986).

Las capas de células sin color, llamada hipodermis y mesocarpio externo, está inmediatamente abajo del epicarpio y contiene las glándulas de aceite. El tamaño de estas glándulas son de 10 a 100 μm o más. El número y distribución de los constituyentes aromáticos (volátiles) en gran parte son terpenos y sesquiterpenos. El aceite es altamente fitotóxico, causando necrosis de las células del epicarpio si las glándulas se rompen por abrasión o por un golpe, la lesión característica se denomina oleocelosis (Wardowski y col., 1986). El albedo, porción interna esponjosa de la cáscara, está compuesta principalmente de celulosa, carbohidratos solubles, sustancias pécticas (protopectina y pectina), flavonoides, aminoácidos y vitaminas (Sinclair, 1984). Consiste de una red holgada de células parenquimatosas con grandes y numerosos espacios de aire como parte de un mesocarpio interno. Las células del albedo originan unas esferas empacadas fuertemente. Conforme el fruto crece, estas células se estiran a los puntos de contacto con las células de los alrededores, resultando en una red de delgadas paredes celulares y conectando con una alta porción de espacio intercelular lleno de aire. Éste es un efectivo mecanismo amortiguador contra la presión, pero un fértil medio de cultivo si el flavedo se perfora y penetran esporas fúngicas dentro de éste (Wardowski y col., 1986).

La serie de segmentos triangulares alrededor del eje central forma la porción comestible de los frutos cítricos maduros, típicamente tienen de 8 a 15 segmentos

(Sinclair, 1984). Cada segmento está rodeado por una resistente membrana continua, el endocarpio, y con una frágil membrana de mesocarpio extendida radialmente entre los segmentos adyacentes. El interior de cada segmento tiene dos componentes principales: las vesículas de jugo (o pulpa) y las semillas, éstas últimas varían en número desde ninguna como es el caso del limón persa, hasta 40-50 en la toronja (Sinclair, 1984; Wardowski y col., 1986).

La pulpa de las frutas cítricas esta dividida en segmentos (carpelos), sus paredes no son fácilmente permeables, y cada segmento está compuesto de cientos de vesículas o sacos de jugo (Sinclair, 1984).

Las vesículas de jugo son sacos multicelulares cada una encerrada en una membrana y consiste de un tallo multicelular filiforme y un cuerpo multicelular fusiforme con una diminuta glándula de aceite en el centro (Esau, 1976; Fahn, 1978; Wardowski y col., 1986).

Las vesículas están compuestas de celulosa, hemicelulosa, protopectina, pectina, azúcares, flavonoides, aminoácidos, vitamina C y sales minerales. Los constituyentes solubles del jugo están compuestos de carbohidratos solubles (glucosa, fructosa y sacarosa), ácidos orgánicos (principalmente ácido cítrico), vitamina C, vitaminas del complejo B, sales minerales y una pequeña concentración de sustancias pécticas (Fig. 3.10) (Sinclair, 1984).

Composición química

Los componentes principales del limón son carbohidratos e incluyen sacarosa, glucosa, fructosa, más trazas de otros azúcares (Wardowski y col., 1986). Los sólidos solubles en el jugo de limón están representados principalmente por el ácido

cítrico (5-7%), y la acidez es debida primordialmente a este ácido y al málico, pero también se ha reportado la presencia de ácido tartárico, ascórbico, benzoico, oxálico y succínico (Hui, 1992; Salunkhe y Kadam, 1995).

Tabla 3.7. Azúcares totales y Acidez del Limón

Limón	Azúcares totales (%)	Acidez* (ml 0.1M/100 g)
Porción comestible	2.19	5.98
Cáscara y	4.14	0.49
Jugo	1.92	7.20

* Como ácido cítrico
Fuente: Salunkhe y Kadam, 1995.

El contenido de nitrógeno de los frutos cítricos varia entre 0.1 y 0.2% en base seca. Los constituyentes nitrogenados incluyen proteínas, péptidos simples, aminoácidos, fosfátidos y sustancias relacionadas. Las proteínas son relativamente insolubles y se encuentran asociadas con las porciones sólidas del fruto como son las semillas, flavedo, albedo y pulpa.

Tabla 3.8. Composición proximal del jugo de limón (g/100 g)

Agua	Energía Kcal	Proteína N X 6.25	Lípidos Totales	Carbohidratos totales	Cenizas
90.21	27	0.44	0.10	9.01	0.24

Fuente: Hui, 1992.

Los frutos cítricos contienen carbohidratos insolubles, celulosa y pectina que provienen del material estructural. La cáscara es particularmente rica en pectina. La

principal vitamina en los cítricos es el ácido ascórbico (vitamina C), además, el jugo de los cítricos contiene complejo de vitamina B y provitamina A (carotenoides). Otras vitaminas que han sido reportadas son la biotina, ácido fólico, piridoxina, inositol, riboflavina, tiamina y niacina. Los cítricos también poseen un alto contenido de potasio (100-350 mg/100g porción comestible) y bajo contenido de sodio (1-100 mg/100 g) (Salunkhe y Kadam, 1995).

Calidad del limón persa de exportación

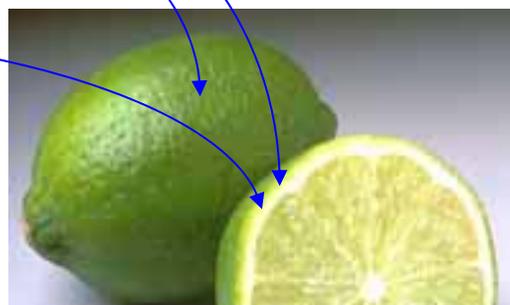
La norma oficial mexicana (NMX-FF-077-1996-SCFI) clasifica al limón persa en: Extra, Primera A y Primera B y establece las siguientes especificaciones mínimas de madurez: contenido de jugo no menor a 42% en relación a la masa (peso) total del fruto; sólidos solubles totales con un valor mínimo de 6.8% y acidez titulable no menor a 7% expresado como ácido cítrico.

En la práctica comercial, se consideran como atributos de calidad el tamaño, el porcentaje de la superficie verde, la integridad del fruto y la madurez, la cual se relaciona con el contenido de jugo (Espinosa y col., 1992).

FLAVEDO O EPICARPIO

Pigmentos: clorofila, carotenoides
Vitaminas
Aceites esenciales

ALBEDO O MESOCARPIO



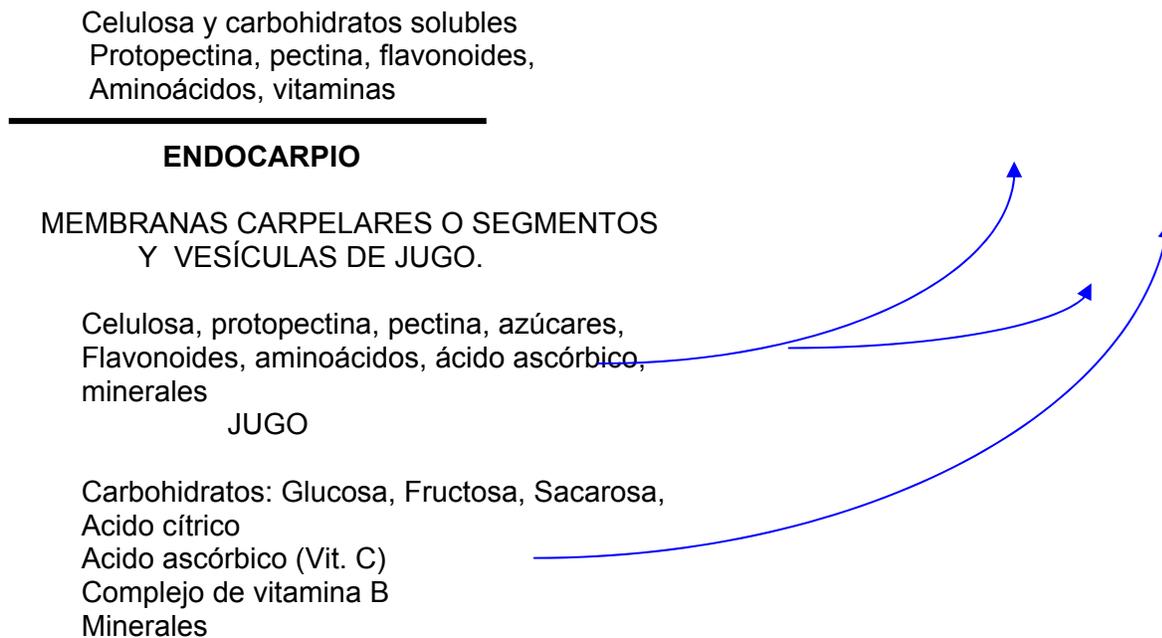


Fig. 3.10. Ubicación de los constituyentes más importantes del limón.

El porcentaje de superficie de color verde del fruto es una característica de calidad muy importante. El porcentaje de color verde demandado por Japón es del 95%, Europa el 75% y EUA del 50 a 60%. En lo que respecta al grado de madurez, sólo se exporta el producto cuyo contenido de jugo es igual o mayor de 42.7%. Los daños ocasionados por el manejo, hongos o insectos son causa de rechazo en productos de exportación, aunque en época de escasez se tolera discrecionalmente un mínimo de daños. El transporte se realiza con una temperatura de 12.8°C. Los frutos que no reúnen satisfactoriamente las características para la exportación se destinan al mercado nacional (Espinosa y col., 1992).

Fisiología postcosecha

El periodo de cosecha de los cítricos está asociado con cambios expresados notoriamente en el contenido de sólidos solubles totales (SST), acidez titulable (AT); la relación SST:AT, así como en el contenido de jugo (Ziegler, 1961; Wardowsky y col., 1986). El patrón respiratorio postcosecha que exhiben los cítricos es del tipo no climatérico y en estas frutas los cambios bioquímicos postcosecha son muy graduales. La relación azúcar/ácido tiende a elevarse bajo condiciones adecuadas de almacenamiento, ya que los ácidos tienden a disminuir más rápidamente que los azúcares. La palatabilidad tiende a incrementarse tanto como se controle el deterioro y la deshidratación, aunque los componentes volátiles del sabor podrían perderse durante el almacenamiento prolongado (Ting y Attaway, 1971; Sinclair, 1984; Wardowski y col., 1986; Braverman y Berk, 1993; Wills y col., 1989).

Las principales causas de la reducción o terminación de la vida comercial de las frutas cítricas cosechadas son:

1. Deterioro,
2. Deshidratación y consecuente pérdida de peso,
3. Sobremadurez, desarrollándose sabores extraños y/o cambios de color indeseables,
4. Ablandamiento y
5. Daño por frío en el almacenamiento refrigerado.

De éstas, la pérdida de peso durante el almacenamiento constituye el factor determinante del deterioro postcosecha de los cítricos.

Se ha demostrado que la transpiración es el principal proceso de su deterioro fisiológico, pues es el evento primario que induce la pérdida de peso y subsecuentes alteraciones fisiológicas como la desecación, arrugamiento, suavización acelerada y pérdida de la apariencia atractiva de la fruta, de tal manera que el estrés de agua resultante acelera la senescencia (Ben-Yehoshua, 1967; Ben-Yehoshua y col.,

1983). La pérdida de peso involucra principalmente a la piel y no a la pulpa de la fruta; y dado que la piel es una característica de calidad comercial visible, su apariencia es tan importante económicamente, si no es que más, que el sabor de la pulpa. De los tratamientos prealmacenamiento, el encerado de los cítricos desempeña un papel importante en la reducción de la pérdida de peso por transpiración, en la apariencia y prolongación de su vida útil (Saucedo y col., 1978; Chávez y col., 1993; Hagenmaier y Baker, 1994,1995).

3.1.4.3. Tecnologías de conservación en fresco

Los cítricos, como todas las frutas, transpiran y respiran aún después de la cosecha y consecuentemente están expuestos a deterioros físicos y microbianos que pueden generar pérdidas económicas considerables. El procedimiento comercial para reducir estos cambios indeseables involucra el lavado, desinfectado y aplicación de recubrimientos protectores en los que, en ocasiones, se incorporan productos químicos como fungicidas. Los productos así acondicionados pueden conservarse aún más al almacenarlos en condiciones adecuadas de temperatura, humedad relativa y ambiente atmosférico.

Las tecnologías desarrolladas para el almacenamiento prolongado de los productos vegetales en estado fresco tienen como fundamento retardar las reacciones bioquímicas naturales que se generan en estos productos, especialmente las relacionadas con la respiración. Entre las más comunes se encuentran: la refrigeración, las atmósferas controladas y modificadas o al vacío (Hatton y Cubbedge, 1982; Kader, 1986).

Probablemente la refrigeración sea la técnica más antigua y la más empleada; el almacenamiento en atmósferas controladas/modificadas (CA/MA, por sus siglas en inglés) es, respecto a la refrigeración, un avance tecnológico para prolongar la vida útil de los productos agrícolas, sin embargo el producto así envasado precisa siempre un almacenamiento bajo condiciones de refrigeración, lo cual incrementa la infraestructura requerida para controlar con precisión las concentraciones de bióxido de carbono y oxígeno para conseguir las condiciones óptimas para cada producto en particular. Por consiguiente, ambas tecnologías resultan costosas, por la inversión de instalación, mantenimiento, almacenamiento y transporte, amén de los costos energéticos. Es debido a esto que la tecnología del desarrollo de recubrimientos y películas comestibles a base de ceras y otros compuestos naturales, resulta atractiva ya que es posible conseguir la extensión de la vida útil de frutas y hortalizas en fresco por periodos similares a los que pueden lograrse con la refrigeración y atmósferas modificadas pero a menor costo. La mayoría de estos recubrimientos proporcionan un brillo atractivo, reducen la pérdida de peso, evitan el marchitamiento y reducen la incidencia de pudriciones microbianas. Para el caso de los frutos cítricos, el control del deterioro que se logra con la aplicación de películas o recubrimientos está relacionado con la reducción del estrés de agua en las frutas cosechadas (Ben-Yehoshua, 1967; Ben-Yehoshua y col., 1979, 1983).

Recubrimientos y permeación

Todas las frutas y hortalizas están cubiertas con una cutícula que constituye una barrera natural para el intercambio gaseoso y al vapor de agua; sin embargo en la epidermis se encuentran también estomas y/o lenticelas que son poros naturales a

través de los cuales se realiza la mayor parte de la difusión de O_2 y CO_2 mientras que el vapor de agua se desplaza a través de los poros, la cicatriz peduncular, la cutícula y heridas existentes sobre la epidermis.

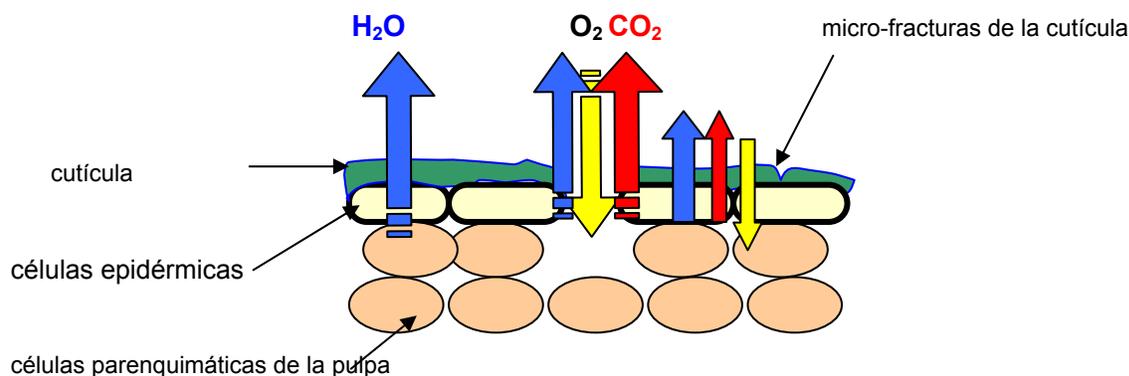


Fig. 3.11. Intercambio gaseoso y de vapor de agua en el tejido vegetal.

Con la aplicación de recubrimientos sobre la superficie de la fruta, se bloquean los poros, reduciéndose la difusión de gases y el transporte de vapor de agua, generándose, en este último caso, una reducción en la pérdida de masa del producto cubierto.

Sin embargo con la modificación de la atmósfera interna por el uso de películas y recubrimientos comestibles existe el riesgo de provocar fisiopatías (alteraciones fisiológicas) asociadas con altas concentraciones de CO_2 o bajas concentraciones de O_2 , de aquí que sea de vital importancia determinar los efectos de estos recubrimientos en la composición gaseosa interna y sus interacciones en los parámetros de calidad del producto fresco en estudio (cambios de color, pérdida de firmeza, fermentación alcohólica, tasa de decaimiento o pudrición, pérdida fisiológica de peso, etc.).

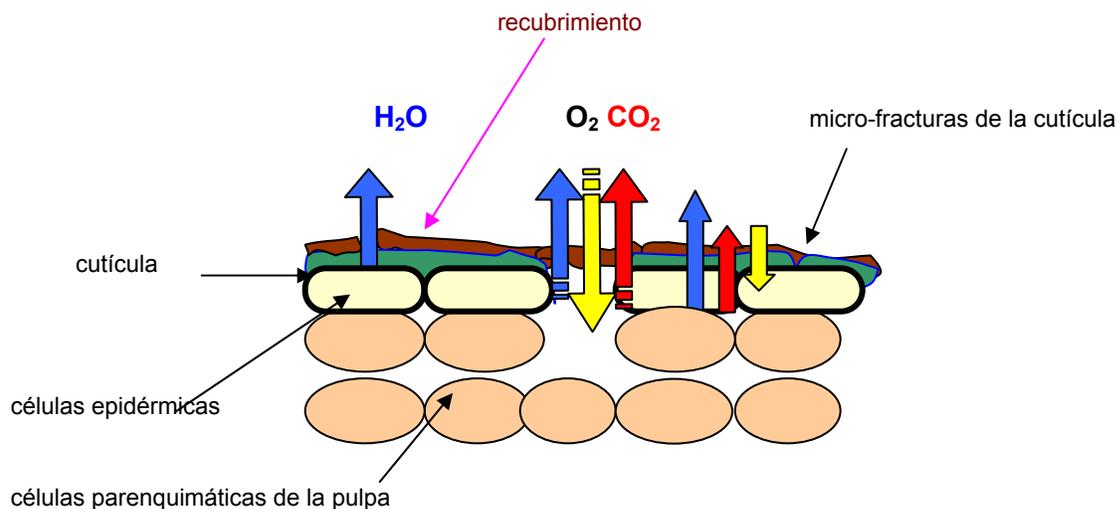


Fig. 13. Intercambio gaseoso y de vapor de agua en el tejido vegetal con recubrimiento.

Lo anterior implica que en el desarrollo de películas y recubrimientos comestibles también deben contemplarse los siguientes aspectos para establecer su potencial de aplicación:

- Determinar las propiedades de permeación a gases de los recubrimientos seleccionados.
- Determinar las propiedades de difusión de la piel y pulpa de las frutas u hortalizas seleccionadas.
- Predecir las composiciones de gas internas de los productos vegetales cubiertos con las películas o recubrimientos.
- Determinar los efectos del recubrimiento en los cambios de calidad de los productos vegetales frescos.

En algunas frutas recubiertas se han detectado niveles considerables de etanol y acetaldehído que producen cambios indeseables en el sabor lo cual se atribuye a un

insuficiente suministro de oxígeno a través de la cubierta cerosa que genera una respiración anaeróbica (Ben-Yehosua, 1967; Nisperos-Carriedo y col., 1990; Hagenmaier y Shaw, 1992).

De acuerdo con la información revisada, se puede inferir la complejidad de la elaboración de recubrimientos y películas comestibles funcionales para la conservación de alimentos; y resumiendo, cabe destacar lo siguiente:

Los recubrimientos y películas comestibles con propiedades funcionales de mayor potencial son de formulaciones multicomponentes (Kester y Fennema, 1986; Gennadios y Weller, 1990; Greener y Fennema, 1994; Nisperos-Carriedo, 1994; Baldwin y col., 1995b; Debeaufort y col., 1998).

Es importante la selección del tipo y concentración de los materiales empleados en la formulación dado que la naturaleza química determinará el carácter hidrofílico o hidrofóbico, y por consiguiente las propiedades mecánicas y de barrera de los recubrimientos o películas finales (Kester y Fennema, 1986,1989; Hagenmaier y Shaw, 1992; Wong y col., 1992; Avena-Bustillos y col., 1993; Baldwin y col., 1997; Krochta y De Mulder-Johnstone, 1997; Debeaufort y col., 1998).

De las técnicas disponibles para la preparación de recubrimientos, la emulsificación ofrece la posibilidad de obtener materiales estructurales en donde todos los componentes pueden estar asociados en una emulsión, siendo relevante el conocimiento de las propiedades y comportamiento de las emulsiones. (Dickinson y Stainby, 1982, 1988; Greener y Fennema, 1989; Martin-Polo y col., 1992a, Debeaufort y Voilley, 1995, McClemens, 1999; Dickinson, 2003).

El desarrollo y aplicación específica de materiales en forma de película o para recubrimiento de los alimentos, dependerá de sus propiedades de transferencia de masa y mecánicas, lo cual es un trabajo complejo que implica la caracterización de éstas y el estudio de los factores que las afectan (Kamper y Fennema, 1994a; Greener y Fennema, 1994; Gennadios y col., 1994; Miller y Krochta, 1997; Debeaufort y col., 1998; Díaz-Sobac y col., 2002).

Con base en lo anterior, se plantearon para la presente investigación los siguientes objetivos general y específicos.

IV. OBJETIVO

Desarrollar formulaciones multicomponentes emulsificadas a base de goma de mezquite (como material estructural) y cera de candelilla (como principal material hidrofóbico disperso) para obtener recubrimientos comestibles que permitan disminuir la cinética del deterioro en fresco de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka).

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Establecer la relación de fase dispersa a fase continua que produzca emulsiones aceite-en-agua estables, tomando como criterio de estabilidad el tamaño promedio y la distribución de partícula

2. Determinar el efecto producido por modificaciones en la naturaleza de la fase dispersa de las emulsiones O/W, consistentes en la combinación de aceite mineral, cera de abeja y ácido oleico con cera de candelilla, sobre el tamaño medio y la distribución de partícula.
3. Obtener recubrimientos a partir del secado de las emulsiones O/W aplicadas sobre una superficie sólida y evaluar:
 - su aspecto físico (facilidad de desprendimiento, inspección visual para detectar imperfecciones, maleabilidad al tacto, brillantez);
 - microestructura mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); y
 - permeabilidad al vapor de agua (WVP).
4. Determinar el efecto del grosor del recubrimiento sobre la permeabilidad al vapor de agua.
5. Determinar el efecto de la aplicación de los recubrimientos en la conservación de la calidad y la cinética de deterioro de frutos de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka), mediante la evaluación de los siguientes cambios en el tiempo: composición química, color y peso
6. Establecer relaciones entre la estabilidad de las emulsiones, la propiedad de barrera al vapor de agua, la microestructura de los recubrimientos y su efecto en la vida de anaquel de los frutos.

V. HIPÓTESIS

Las emulsiones multicomponentes formuladas con biopolímeros como la goma de mezquite (material estructural) y diferentes materiales hidrofóbicos generarán emulsiones estables y homogéneas con partículas de tamaño pequeño, que permitirán obtener recubrimientos con una microestructura adecuada para funcionar como barreras físicas a la difusión de vapor de agua y aumentar la vida útil en fresco de frutos de limón persa.

VI. MATERIALES Y METODOS

6.1 MATERIALES

6.1.1. Emulsiones

Estructural

Goma de mezquite (*Prosopis juliflora*, recatalogada como *Prosopis laevigata*). Se recolectó manualmente en forma de lágrimas en el estado de San Luis Potosí y se purificó siguiendo el método informado por Vernon-Carter y col. (1996).

Hidrofóbicos

- a) Cera de candelilla refinada, proporcionada por Ceras Desérticas, S.A. de C.V.
- b) Cera de abeja, obtenida con productores locales del estado de Morelos.
- c) Aceite mineral y ácido oleico (grado alimenticio) Hycel de México, S.A. de C.V.

6.1.2. Sales para la preparación de las soluciones salinas.

El NaCl y el KNO₃ que se emplearon para obtener soluciones salinas de actividad de agua conocida, fueron de grado analítico (J.T. Baker, Inc. Phillipsburg, NJ, EUA). Toda el agua empleada en la elaboración de las formulaciones fue destilada.

6.1.3. Material biológico: limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka)

Todos los frutos de limón que se emplearon en esta investigación se obtuvieron directamente de una huerta localizada en Martínez de la Torre, Veracruz, México.

6.2 MÉTODOS

6.2.1 Determinación del volumen interno máximo de las emulsiones (ϕ)

6.2.1.1. Formulaciones

En la formación de una emulsión, hay dos concentraciones básicas de interés, y se refiere a las cantidades de las dos fases que forman la emulsión. Como se ha puntualizado antes, a la cantidad total de fase dispersa presente en la emulsión se le denomina volumen interno o fracción volumétrica (ϕ). Varios investigadores han reportado que se requieren de concentraciones del 10% (p/p) de goma arábica o de goma de mezquite para dispersar 20% (p/p) de fase dispersa para obtener un tamaño mínimo de partícula y una alta estabilidad de la emulsión contra la coalescencia ($\sim 10^{-8}$ a 10^{-9} s⁻¹) (Williams y col., 1990; Vernon-Carter y col. 1996, 1998; Beristain y col. 2001; Vernon y Sherman, 1981; Díaz-Sobac y col., 2002).

Con base en lo anterior, en la presente investigación se empleó una concentración constante de goma de mezquite del 10% (peso) y se varió el contenido de cera de candelilla (fase dispersa hidrofóbica), considerando una relación de goma de mezquite:cera desde 1:1 hasta 1:2, con incrementos de 0.25 de cera en la emulsión. En la tabla 6.1 se presentan las formulaciones de estas emulsiones. Cabe señalar que se adicionó benzoato de sodio como conservador. Las emulsiones se formaron empleando las disoluciones de goma de mezquite a su pH natural (~ 4.6).

Tabla 6.1. Formulaciones de emulsiones de aceite-en-agua, con goma de mezquite como material estructural, y distintas fracciones volumétricas de cera de candelilla.

Componente	Formulación				
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
Relación goma:cera	1:1	1:1.25	1:1.50	1:1.75	1:2
(ϕ)	0.10	0.125	0.15	0.175	0.20
Candelilla (g)	25 (10)*	31.25 (12.5)	37.5 (15)	43.75 (17.5)	50 (20)
G. mezquite (g)	25 (10)	25 (10)	25 (10)	25 (10)	25 (10)
Benzoato (g)	0.25 (0.1)	0.25 (0.1)	0.25 (0.1)	0.25 (0.1)	0.25 (0.1)
Agua destilada	199.75(79.9)	193.50 (77.4)	187.25 (74.9)	181.0 (72.4)	174.75 (69.9)

Códigos de las formulaciones: E-1= emulsión 1, E-2= emulsión 2, etc.

* Los datos en paréntesis indican el porcentaje en la emulsión total

La fracción volumétrica de la fase dispersa más adecuada se seleccionó considerando como criterio fundamental el tamaño de partícula y su distribución, así como las características de la emulsión en términos de viscosidad y estabilidad;

como característica apreciativa también se consideró el aspecto que presentaron los frutos al recubrirlos con las emulsiones.

6.2.1.2. Preparación de las emulsiones

La fase continua se preparó dispersando la goma de mezquite en agua destilada, manteniendo una agitación constante hasta obtener una dispersión homogénea. En todas las formulaciones, el material estructural estuvo constituido por la dispersión acuosa de goma de mezquite al 10% (p/p), a la cual se le adicionó benzoato de sodio en una concentración del 0.1% (p/p) como conservador. Esta dispersión se mantuvo a 70°C. Al mismo tiempo, por separado, se formuló la fase dispersa, con distintas concentraciones de cera de candelilla como se indica en la tabla 6.1. La fase dispersa correspondiente a cada emulsión, se fue adicionando gota a gota en la dispersión del polisacárido, aplicando una agitación de 8000 rpm, en un homogeneizador Silverson L4R (Silverson Machines, Ltd., Waterside, Chesham, Bucks., Inglaterra) durante 5 minutos. Las emulsiones así preparadas se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

6.2.2. Emulsiones con diferente composición hidrofóbica

6.2.2.1. Formulaciones

Debido a que las emulsiones preparadas únicamente con cera de candelilla, como material hidrofóbico, presentaron naturaleza quebradiza al ser aplicadas a frutos de limón, se consideró la posibilidad de combinar la cera de candelilla con plastificantes, para mejorar la flexibilidad de las películas (Cuppet, 1994; Baldwin y col., 1997). Los

plastificantes utilizados fueron: aceite mineral, ácido oleico y cera de abeja, todos de origen graso. El uso de plastificantes con ceras de alto punto de fusión como la cera de candelillas, se recomienda para reducir dicho punto de fusión, ya que altos puntos de fusión se asocian a películas quebradizas (Hernández, 1994). Los puntos de fusión se determinaron con un calorímetro diferencial de barrido DSC 2010 (TA Instruments, New Castle, Delaware, EUA). Se emplearon muestras de 10 mg de cada material, las cuales se calentaron a una velocidad de 5°C/min. Todas las determinaciones se hicieron por triplicado.

En la Tabla 6.2, se muestran las composiciones y los puntos de fusión de las fases dispersas empleadas en las emulsiones reformuladas. La fracción volumétrica se mantuvo en 0.175 y la concentración de goma de mezquite en 10% (p/p) en todas las emulsiones.

Tabla 6.2. Composición y punto de fusión de la fase hidrofóbica dispersa de las emulsiones

Formulación	Composición de la fase dispersa	Punto de fusión (°C)
MC	100% cera de candelilla	69.0 ± 0.01
MCOM	67% cera de candelilla -33% aceite mineral	59.0 ± 0.00
MCO	67% cera de candelilla -33% ácido oleico	61.5 ± 0.10
MCB	67% cera de candelilla -33% cera de abeja	68.5 ± 0.50

MC = Mezquite-Candelilla; MCOM = Mezquite-Candelilla: Aceite Mineral (2:1); MCO = Mezquite-Candelilla: Ácido Oleico (2:1); MCB = Mezquite-Candelilla: Cera de abeja (2:1)

La preparación de las emulsiones incluidas en la Tabla 6.2, se realizó en forma similar a lo expuesto en el punto 6.2.1.

6.2.3. Caracterización de las emulsiones

6.2.3.1. Determinación del tamaño de partícula y la estabilidad de las emulsiones

El tamaño de las partículas y su distribución en las emulsiones se determinó utilizando un analizador de tamaño de partícula Malvern Series 2600 (Malvern Instruments, Ltd. Worcs., Inglaterra), aplicando un modelo log-normal (McClements, 2000) y definiendo el diámetro volumétrico superficial medio ($D_{3,2}$) de partícula, de acuerdo a lo informado por Sherman (1968):

$$D_{3,2} = (\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2) \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde n_i es el número de glóbulos o partículas de diámetro d_i .

La constante de coalescencia (C), se determinó a partir de la tasa de cambio en la concentración del número de glóbulos por mL (N) de la emulsión al tiempo (t), utilizando la siguiente ecuación (Sherman, 1968):

$$N_t = N_o \exp (-Ct) \quad (\text{Ec. 6.2}) \text{ y}$$

$$N_t = 6 \phi 10^{12} / \pi D_{3,2}(t) \quad (\text{Ec. 6.3})$$

en donde: ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa y $D_{3,2}(t)$ el diámetro volumétrico superficial medio (μm) al tiempo t (s). Para cada emulsión se graficó el $\ln N_t$ contra t, obteniéndose una línea recta a partir de la cual se calculó C (s^{-1}). Las determinaciones del tamaño de partícula se realizaron a partir de las 24 h de la preparación de las emulsiones y cada tercer día durante un año.

6.2.3.2. Viscosidad de las emulsiones

A todas las emulsiones se les hizo un barrido de velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) entre 1 a 1000 s⁻¹ en incrementos logarítmicos para determinar su efecto en la viscosidad (η) de las emulsiones. Se obtuvieron gráficos de η versus $\dot{\gamma}$ para visualizar el comportamiento de flujo de las emulsiones. Todas las mediciones se realizaron a 25 °C. Los puntos graficados son el promedio de 3 repeticiones.

6.2.4. Formación de las películas

Las emulsiones de cada formulación (Tabla 6.2) se aplicaron sobre placas de polimetilmetacrilato (Plexiglas) empleando un aplicador para películas húmedas (Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, Florida, EUA); este último permite obtener 8 grosores fijos diferentes. Las placas se colocaron en un horno con temperatura controlada (Felisa Mod. FE, México) y se secaron a una temperatura de 45°C por un periodo aproximado de 5 horas. Las películas obtenidas se desprendieron de las placas con una espátula y de ellas se cortaron muestras circulares (Fig. 6.1).

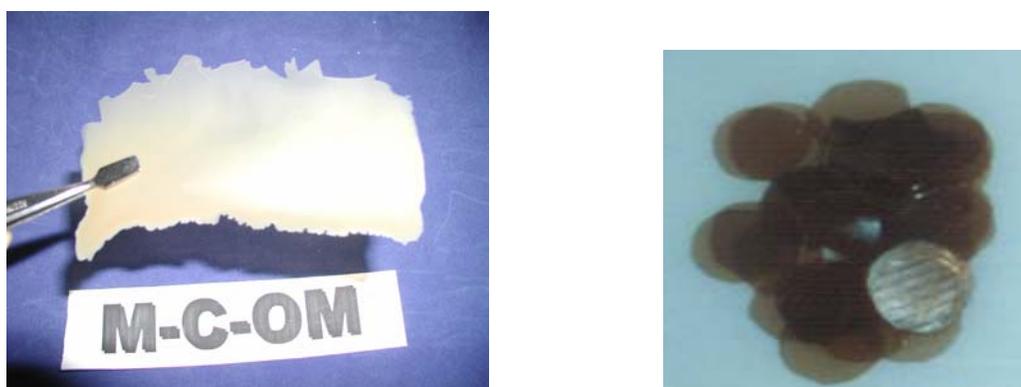


Fig. 6.1. Aspecto de las películas-recubrimientos y de las muestras circulares

6.2.5. Caracterización de las películas

6.2.5.1. Determinación del grosor

El grosor medio de las películas se calculó a partir de los datos obtenidos de 5 mediciones aleatorias efectuadas en las muestras circulares, usando un micrómetro Mitutoyo Mod. ID-C112E (Mitutoyo Corp., Japón) con una precisión de 0.001 mm.

6.2.5.2. Determinación del brillo

El brillo de las películas se determinó con un brillómetro Novo-Gloss™ 60°, de ángulo sencillo (Rhopoint Instrumentation Ltd., Inglaterra). El brillo se reporta en unidades de brillo (GU, por sus siglas en inglés), medido a 60° de una línea normal a la superficie de la película, realizándose tres determinaciones por muestra de cada una de tres réplicas por formulación.

6.2.5.3. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La permeabilidad al vapor de agua de las películas (WVP por sus siglas en inglés), se determinó empleando una modificación del Método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-80 (ASTM, 1989), conocido como el “método de la copa” o “celda de prueba”. En la figura 6.2 se presenta el esquema de la celda de permeación empleada para este propósito, en donde se indican los valores de las presiones parciales de vapor de agua, los valores de humedad relativa y la altura de los espacios de estancamiento de aire.

Las muestras circulares de las películas de grosor semejante, se equilibraron previamente en un desecador a una humedad relativa de 60%; posteriormente se colocaron cuidadosamente sobre la parte superior de viales (celda de prueba), fijándolas mediante un engargolado con tapas de aluminio perforadas. En el interior de los viales se colocó una solución sobresaturada de KNO_3 para generar una humedad relativa constante de 92.5%; cada vial se colocó en un pequeño desecador con tapa plana, el cual contenía una solución saturada de NaCl que generó una humedad relativa constante del 75%. Estas condiciones permitieron generar un gradiente de presión para que el vapor de agua difundiera a través de la película o recubrimiento, ocasionando una pérdida de peso en la sal de mayor humedad relativa (interior del vial) durante el tiempo de la prueba. Los cambios en el peso de las celdas se registraron cada hora utilizando una balanza analítica Ohaus con precisión de 0.0001g, hasta el momento en el que no se observó cambio en el peso en dos determinaciones consecutivas, esto es, cuando se alcanzó el equilibrio. El análisis de regresión de los datos registrados de la pérdida de peso en función del tiempo se empleó para calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR_m), en los casos en que se obtuvieron coeficientes de regresión mayores o iguales a 0.997 ($p < 0.01$) (McHugh y col., 1993). Todas las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C y se hicieron por quintuplicado para cada formulación y grosor ensayado.

El área del recubrimiento o película expuesta en la celda de prueba fue de $7.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ y la velocidad de transmisión de vapor de agua medida (WVTR_m , por sus siglas en inglés) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{WVTR}_m = \frac{\Delta w}{\Delta t \times A} \quad \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

en donde Δw es el cambio de peso (g) de la celda de permeación durante el tiempo Δt con una área constante de $7.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

6.2.5.4. Corrección del método para la determinación de la permeabilidad de películas comestibles en condiciones estáticas de las celdas de prueba

Se ha reportado que es importante considerar el efecto que ejerce la resistencia del aire sobre la difusión de vapor de agua a través de películas o recubrimientos con matrices hidrofílicas, sobre todo cuando se emplean sistemas estáticos (Gennadios y col., 1994).

El sistema empleado para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua en esta investigación es estático y como puede observarse en la Fig. 6.2, existen dos puntos en donde el aire puede afectar la difusión: el espacio de aire ($h_i = 1.5 \text{ cm}$) entre la película y la superficie de la solución saturada de KNO_3 en el interior de la celda (vial), y el espacio que se encuentra entre la película y la parte superior de la tapa del desecador que contiene a la celda ($h_o = 1.8 \text{ cm}$); en éstos, las capas de aire ejercen una resistencia significativa al transporte del vapor de agua de tal manera que la presión parcial del vapor de agua en el aire sobre la superficie de la solución saturada de KNO_3 (p_{w1}) es mayor que la presión parcial del vapor de agua en el lado interno de la película (p_{w3}), que a su vez es mayor que la presión parcial del vapor de

agua en lado externo de la película (p_{w4}), y ésta última es mayor que la presión parcial del vapor de agua en la superficie de la solución saturada de NaCl en el desecador (p_{w2}).

Esta condición del sistema genera una diferencia de presión parcial aparente ($\Delta p_a = p_{w1} - p_{w2}$) y una diferencia de humedad relativa aparente ($\Delta HR_a = HR_1 - HR_2$) con respecto a las que realmente prevalecen a través de la película, ($\Delta p_r = p_{w3} - p_{w4}$) y ($\Delta HR_r = HR_3 - HR_4$). Considerando los espacios de aire estático y el efecto de la resistencia de aire ejercida sobre la difusión del vapor de agua en esta prueba, se hicieron correcciones en los cálculos para obtener la permeabilidad al vapor de agua corregida (WVP_c), aplicando las ecuaciones reportadas por Gennadios y col. (1994):

$$p_{w1} = p_o (HR_1/100) \quad (\text{Ec. 6.5})$$

$$p_{w3} = p_o (HR_2/100) \quad (\text{Ec. 6.6})$$

$$p_{w2} = P_T - (P_T - p_{w1}) \text{EXP} (WVTR_m R T h_i / P_T D) \quad (\text{Ec. 6.7})$$

$$p_{w4} = P_T - (P_T - p_{w3}) \text{EXP} (-WVTR_m R T h_o / P_T D) \quad (\text{Ec. 6.8})$$

$$HR_3 = p_{w2} * 100 / p_o T \quad (\text{Ec. 6.9})$$

$$HR_4 = p_{w4} * 100 / p_o T \quad (\text{Ec. 6.10})$$

$$WVTR_c = WVTR_m (p_{w1} - p_{w4} / p_{w2} - p_{w3}) \quad (\text{Ec. 6.11})$$

$$WVP_m = WVTR_m L / p_{w1} - p_{w4} \quad (\text{Ec. 6.12})$$

$$WVP_c = WVTR_c L / p_{w2} - p_{w3} \quad (\text{Ec. 6.13})$$

En donde :

P_T = Presión total atmosférica (kPa)

p_o = Presión del vapor de agua a la temperatura de la prueba (3.167 kPa)

D = Difusividad del vapor de agua a través del aire a 25 °C = (2.81956 m² / día)

R = Constante universal de los gases (0.000462 m³ kPa/ g°K)

T = Temperatura absoluta durante la prueba (298°K)

L = Grosor del recubrimiento o película (mm)

h_i = espacio de aire entre la película y la solución de KNO₃ (m)

h_o = espacio de aire entre la película y la tapa del desecador (m)

HR_1 = Humedad relativa de la solución saturada en el interior de la celda (%)

HR_2 = Humedad relativa de la solución saturada en el interior de la celda (%)

HR_3 = Humedad relativa real en el lado interno inmediato a la película (%)

HR_4 = Humedad relativa real en el lado externo inmediato a la película (%)

p_{w1} = presión parcial de vapor de agua sobre la solución saturada de KNO₃ (Pa)

p_{w2} = presión parcial de vapor de agua sobre la solución saturada de NaCl (Pa)

p_{w3} = presión parcial de vapor de agua sobre el lado interno de la película (Pa)

p_{w4} = presión parcial de vapor de agua sobre el lado externo de la película (Pa)

$WVTR_m$ = Valor medido de la transmisión de vapor de agua (g /m² día)

$WVTR_c$ = Valor corregido de la transmisión de vapor de agua (g /m² día)

WVP_m = Permeabilidad al vapor de agua medida (g mm /kPa m² dia)

WVP_c = Permeabilidad al vapor de agua corregida (g mm /kPa m² dia)

En el anexo 2 se presenta un ejemplo de cómo se realizan los cálculos.

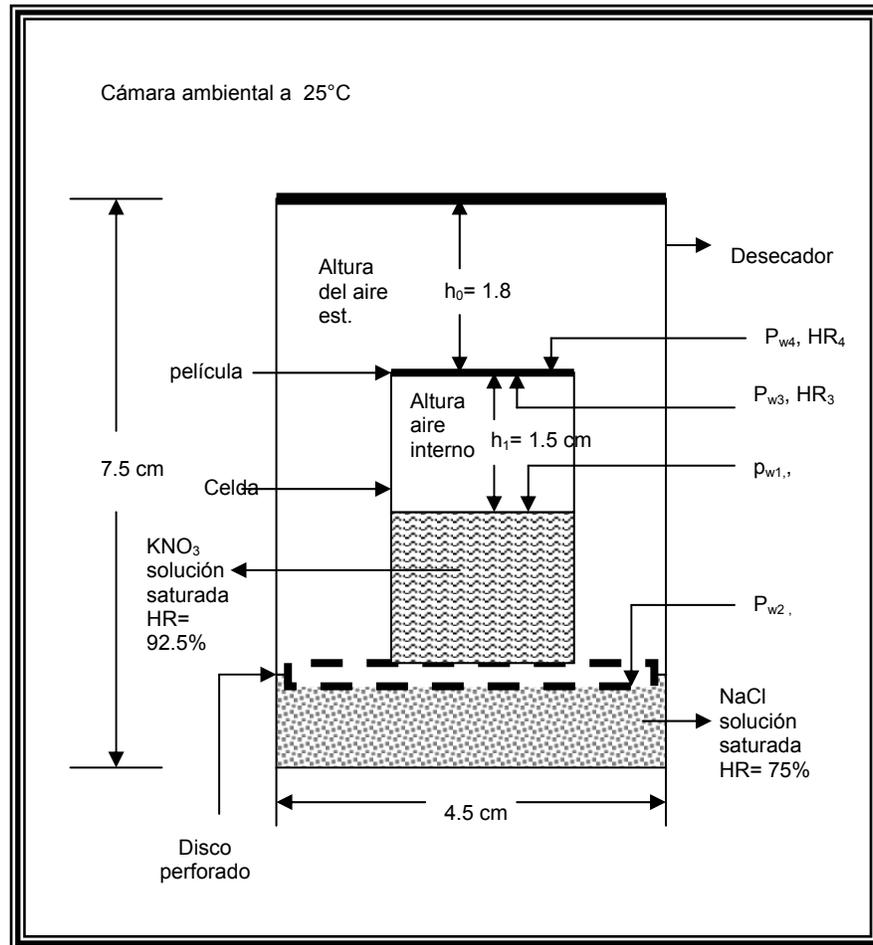


Fig. 6.2. Esquema de la celda de prueba empleada para determinar la permeabilidad al vapor de agua.

6.2.5.5. Análisis microestructural de las películas por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las emulsiones de las diferentes formulaciones se aplicaron en cubreobjetos de vidrio y se dejaron secar; posteriormente se cubrieron con una capa de oro previo a su observación por microscopía electrónica de barrido para conocer las características de morfología superficial, distribución del material hidrofóbico y microestructura. Para esto se utilizó un microscopio electrónico de barrido Zeiss DMS 940 A (Karl Zeiss, Oberkochen, Alemania) operado a 10 kV.

6.2.6. Aplicación y evaluación del efecto de las formulaciones en limón persa

Los limones persa (*Citrus latifolia* Tanaka) utilizados para esta parte del estudio se lavaron y secaron antes de aplicarles los recubrimientos. Se emplearon unidades experimentales de diez frutos con tres repeticiones por formulación, en cada análisis realizado durante todo el periodo de almacenamiento (25-30 días). Las emulsiones se aplicaron por inmersión y los frutos se dejaron secar a temperatura ambiente, después de lo cual se almacenaron a $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ y 80-85 % HR. Los frutos permanecieron bajo esas condiciones por un período total de 25-30 días. Durante el período de almacenamiento se extrajeron muestras para su análisis, cada tercer día. Todos los análisis se realizaron por triplicado. Los parámetros evaluados fueron los siguientes:

Análisis inicial

Para la selección de los limones se consideró: homogeneidad en peso (78-82 g), forma, tamaño, color verde oscuro brillante (es decir con un ángulo de matiz $h^\circ=145.9$), libres de daños mecánicos, defectos, fisiopatías y pudriciones. Los parámetros de madurez iniciales fueron los siguientes: % de jugo (49.68 ± 2.03), acidez (6.62 ± 0.06 mg ácido cítrico/100 ml jugo), °Brix (8.15 ± 0.18). Para estas determinaciones se tomaron 15 limones al azar.

Análisis durante el almacenamiento

Cinética de pérdida de peso: Para esta determinación se seleccionaron al azar 3 grupos de 5 limones cada uno por cada formulación (emulsión) aplicada; estas muestras se conservaron específicamente para este propósito durante todo el período de almacenamiento, registrándose el peso inicial y los cambios observados durante los días de muestreo señalados, empleándose una balanza digital Ohaus Explorer con una sensibilidad de 0.01 g.

Los parámetros químicos de calidad evaluados fueron: porcentaje de jugo, grados °Brix, acidez titulable y pH, los cuales se determinaron siguiendo los métodos estándar establecidos en el AOAC (1995).

Color. Se determinó individualmente en cada uno de los limones de cada muestra, utilizando un colorímetro Hunter-Lab DC-25 (HunterLab Associates, Reston, Virginia, EUA), utilizando un iluminante C, un observador estándar de 2° y los valores estándar de $L= 91.9$, $a= -0.7$ y $b= -0.3$. Los datos colorimétricos tridimensionales

están basados en funciones trigonométricas. (Kramer y Twigg, 1970; Little, 1976). Para obtenerlos, se aplicó el programa reportado por McGuire (1992), el cual permite el cálculo de los valores de croma (C) y ángulo de matiz ($^{\circ}$ h) a partir de los valores de **a** y **b**.

6.2.7. Análisis estadístico de datos

6.2.7.1. Efecto de la fracción volumétrica

El efecto de la fracción volumétrica de la cera de candelilla en las emulsiones se evaluó mediante un diseño experimental completamente al azar, en donde las variables de respuesta fueron: viscosidad, tamaño de partícula y tasa de coalescencia. A los valores obtenidos de las variables de respuesta de cada emulsión, se les determinó su desviación estándar, como medida de dispersión.

6.2.7.2. Efecto de la composición de la fase hidrofóbica y del grosor de las películas en la permeabilidad al vapor de agua

El efecto de la composición de la fase dispersa en la permeabilidad de las películas obtenidas de las distintas emulsiones se determinó a través de un Análisis de Varianza, seguido de una prueba de comparación de medias de Duncan, estableciendo una significancia (α) ≤ 0.05 . Los análisis se efectuaron utilizando el paquete computacional estadístico Statistica para Windows (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, EUA, 1997).

La interrelación entre el grosor y la permeabilidad al vapor de agua de las películas, se determinó mediante un análisis de regresión no-lineal, usando el software Microcal Origin versión 6.2.

6.2.7.3. Efecto de la composición química de la fase hidrofóbica de las películas en la calidad del limón persa

Cada una de las diferentes emulsiones señaladas en el punto 6.2.7.2., se aplicó a 100 limones. Las variables de respuesta evaluadas a los limones durante el almacenamiento fueron: contenido de sólidos solubles totales, porcentaje de acidez, porcentaje de jugo y datos de color. Los valores obtenidos de las variables de respuesta (parámetros de calidad de los limones) se sometieron a Análisis de Varianza y a prueba de comparación de medias de Duncan, estableciendo una significancia (α) ≤ 0.05 . Los análisis se efectuaron utilizando el paquete computacional estadístico Statistica para Windows (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, EUA 1997).

VII. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1. Fracción volumétrica de las emulsiones

La variación de la fracción volumétrica afectó el tamaño y distribución de partícula, viscosidad y tasa de coalescencia de las emulsiones (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Características de las emulsiones goma de mezquite-candelilla

Formulación	Parámetros ^a		
	η (cP)	tam. partícula (μm)	C (s^{-1})
E-1 , $\phi=0.1$	16.8 \pm 0.1	0.90 \pm 0.1	1.89 \pm 0.01 E-09
E-2 , $\phi=0.125$	18.2 \pm 0.1	0.97 \pm 0.2	1.01 \pm 0.05 E-08
E-3 , $\phi=0.15$	21.1 \pm 0.2	1.74 \pm 0.3	2.98 \pm 0.03 E-09
E-4 , $\phi=0.175$	27.4 \pm 0.1	1.81 \pm 0.2	3.49 \pm 0.05 E-09
E-5 , $\phi=0.2$	36.4 \pm 0.2	1.94 \pm 0.5	3.17 \pm 0.00 E-06

^a Los resultados son valores promedio de 10 determinaciones en cada caso. Códigos de las formulaciones: E-1= emulsión 1, E-2= emulsión 2, etc.

Conforme aumentó la fracción volumétrica (ϕ) de la cera de candelilla, se incrementó el tamaño de partícula de la emulsión. El efecto de la concentración de volumen de la fase dispersa ha recibido especial atención por los investigadores. La ecuación básica que relaciona la viscosidad de una suspensión (η) con la del líquido (η_0) que la suspende y la fracción volumétrica (ϕ) es la de Einstein (citado en Macosko, 1994; McClements, 1999)

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (7.1)$$

Esta ecuación supone que el líquido es Newtoniano, que las partículas son rígidas y esféricas, que no existen interacciones partícula-partícula, y predice que la viscosidad de una suspensión diluida de partículas esféricas incrementa linealmente con la fracción volumétrica de la fase dispersa, y es independiente del tamaño de partícula y de la velocidad de deformación. Sin embargo tan solo es válida para concentraciones de fase dispersa hasta de alrededor del 5 %. Manley y Mason (citado en Heldman y Singh, 1981) desarrollaron una expresión para concentraciones de fase dispersa mayores (considerada válida hasta concentraciones del 20% en volumen)

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2) \quad (7.2)$$

Esta ecuación predijo con buena aproximación los valores experimentales de la viscosidad mostrados en la figura 7.1, tomando en cuenta que la viscosidad de la solución de goma de mezquite al 10 % (p/p) fue de 13 cP.

Todas las emulsiones presentaron una distribución unimodal de tamaño de partícula (las gráficas correspondientes se presentan en el anexo 3), lo cual indicó que se obtuvo una distribución homogénea del material hidrofóbico con la concentración de goma de mezquite utilizada. La homogeneidad de tamaño de partícula es deseable, porque tamaños heterogéneos de partícula tienden a formar películas con mayores defectos y canales por los que se produce una difusión capilar (Krochta y De Mulder Johnston, 1997).

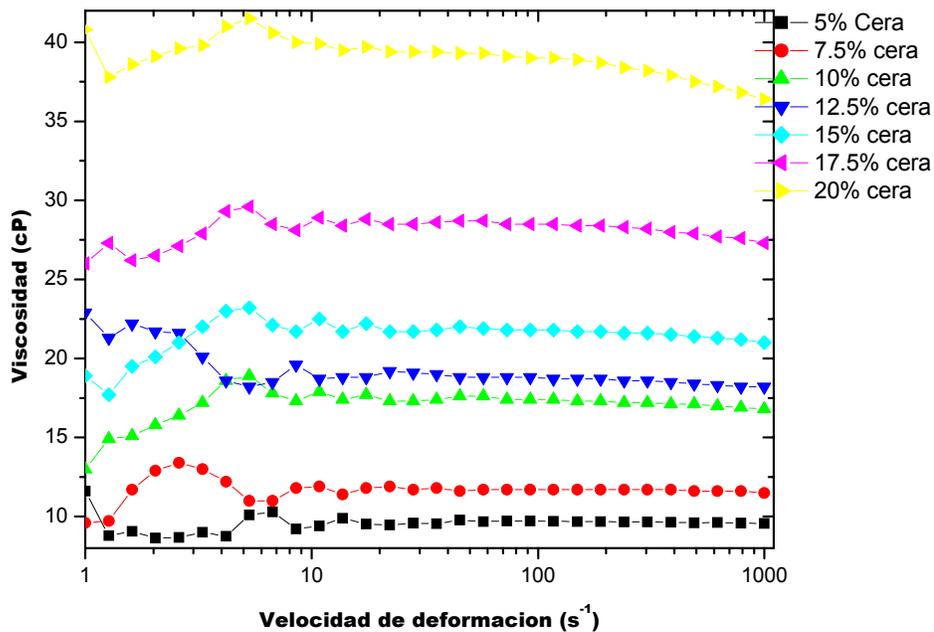


Figura 7.1. Curvas de flujo de emulsiones de mezquite con diferente fracción volumétrica de cera de candelilla

En lo referente a la estabilidad, las emulsiones con fracciones volumétricas desde un 0.1 a 0.175, exhibieron tasas de coalescencia del orden de 10^{-8} a 10^{-9} que corresponden a emulsiones muy estables (Kitchener y Musselwhite, 1968), mientras que aquella con una fracción volumétrica de 0.2 fue relativamente menos estable con una tasa de coalescencia de 10^{-6} . Estos resultados son indicativos de que el incremento en viscosidad producido por el aumento en la concentración de la fase dispersa ocasionó un mayor tamaño de partícula en la emulsión, debido a que a mayor viscosidad de las partículas de fase dispersa, más actúan como esferas rígidas, y mayor energía se requiere para dispersarlas (McClements, 1999). Concentraciones mayores al 20% en la fase dispersa inducen un comportamiento no-

Newtoniano en el flujo de las emulsiones, debido a que a mayor empaquetamiento de partículas, un mayor grado de interacción surge entre las partículas por su mayor proximidad, formándose flóculos. En un campo de flujo hidrodinámico (como el creado en una medición rotacional de viscosidad), a mayor velocidad de deformación se destruyen los flóculos y las partículas individuales se alinean con el campo de flujo ocasionando una disminución en la viscosidad (Sherman, 1968).

El resultado de todo lo discutido arriba se reflejó en la apreciación visual y adherencia de las películas cuando se aplicaron a los frutos. Se sabe desde hace muchísimos años que existe una estrecha relación entre el tamaño de partícula, la apariencia y propiedades ópticas de las emulsiones (Becher, 1972). Las emulsiones con partículas de tamaño bastante pequeño pueden ser transparentes confiriendo brillantez, debido a que las fases continua y dispersa tienden a tener el mismo índice de refracción. A mayor tamaño de partícula aumenta la turbidez produciendo opacidad. Mayores tamaños de partícula también están asociados a mayores tasas de coalescencia, lo cual incrementa la heterogeneidad en el tamaño de partícula, pudiéndose manifestar esto en la visualización de lagunas macroscópicas que al secarse dan el aspecto de formación de grumos. La adherencia de una emulsión sobre un fruto puede relacionarse a sus propiedades reológicas. En general en sistemas dispersos (emulsiones y espumas) se ha observado que las películas superficiales e interfaciales “corren” o se “drenan” a una tasa más lenta (o se adhieren mejor) conforme aumenta la viscosidad de las películas (Lobo y Wasan, 1990). Muchos autores llegan a opinar que es conveniente que las emulsiones o películas exhiban cierto grado de plasticidad, en donde se requiere exceder el valor

de un esfuerzo de cedencia finito para que las películas puedan “correr” (Aubert y col., 1989; German, 1990). En este trabajo se encontró que las formulaciones de las emulsiones E-1, E-2 y E-3, no tenían buenas características de adherencia, y aunque al secar, la apariencia del fruto era brillante. La emulsión E-5 presentó buenas características de adherencia, sin embargo los frutos mostraron un aspecto de manchado blancuzco, mientras que con la emulsión E-4 se obtuvo una buena adherencia y los frutos mostraron un aspecto brillante. Estos resultados son consistentes con lo mencionado con anterioridad. Así pues, se seleccionó como la mejor relación de fase dispersa a fase continua la emulsión E-4 en donde la fracción volumétrica de cera de candelilla fue de 17.5 % (p/p) y la concentración de goma de mezquite del 10 % (p/p). A pesar de los alentadores resultados obtenidos con las formulaciones de cera de candelilla-goma de mezquite, todas estas emulsiones produjeron películas frágiles, que tendían a cuartearse formando micas sólidas. Con esto en mente se buscó reformular la fase dispersa mediante la adición de plastificantes para modificar la fluidez de la fase dispersa.

7.2. Tamaño de partícula y estabilidad de las emulsiones reformuladas

Como se ha mencionado con anterioridad, el alto punto de fusión de la cera de candelilla hace que sus partículas dispersas se comporten como esferas rígidas. Al modificar la fase dispersa mezclando a la cera de candelilla con otros materiales de carácter lipofílico de menor punto de fusión, el punto de fusión de la mezcla disminuye (Tabla 6.2). El efecto global que causa esta disminución en el punto de fusión de la fase dispersa es la de proporcionarle un carácter más fluido a las gotas

dispersas. Estas gotas son más fácilmente deformables cuando se encuentran en un campo de flujo (como cuando se está formando la emulsión) por lo que el flujo de una gota dispersa a lo largo de otra ocasiona una pérdida relativamente menor energía debido a la fricción que cuando las esferas son más rígidas y menos deformables, manifestándose en una viscosidad de la emulsión menor, y en la producción de tasas mayores de corte de la fase continua sobre la superficie de las partículas, produciendo menores tamaños de partícula (Tabla 7.2) (Vernon-Carter, 1980; McClements, 1999).

Todas las emulsiones mostraron distribuciones unimodales y tasas de coalescencia del orden que 10^{-8} a 10^{-9} s^{-1} (Tabla 7.2), indicando una alta estabilidad (Kitchener y Musselwhite, 1968).

Tabla 7.2 Tamaño Medio de Partícula y Tasa de Coalescencia de las Emulsiones

Emulsión	Tamaño inicial de Partícula (μm)	C (s^{-1})
MCMO	1.67 ± 0.10	7.65 E-09
MC	2.55 ± 0.05	2.98 E-08
MCO	1.93 ± 0.10	8.24 E-09
MCB	1.82 ± 0.10	6.57 E-09

MC = MezquiteCandelilla; MCMO = Mezquite-Candelilla: Aceite Mineral (2:1) ;
MCO = Mezquite-Candelilla: Acido oleico (2:1) ; MCB = Mezquite-Candelilla:Cera abeja (2:1)

Cabe señalar que la mayoría de las ceras naturales como la de abeja, carnauba y candelilla poseen propiedades emulsificantes ya que químicamente son alcoholes o

ésteres de cadena larga (Hernández, 1994), y dicha estructura probablemente permita establecer interacciones con la goma de mezquite en la interfase aceite-agua dando lugar a la formación de un complejo interfacial que promueva la estabilidad de las emulsiones.

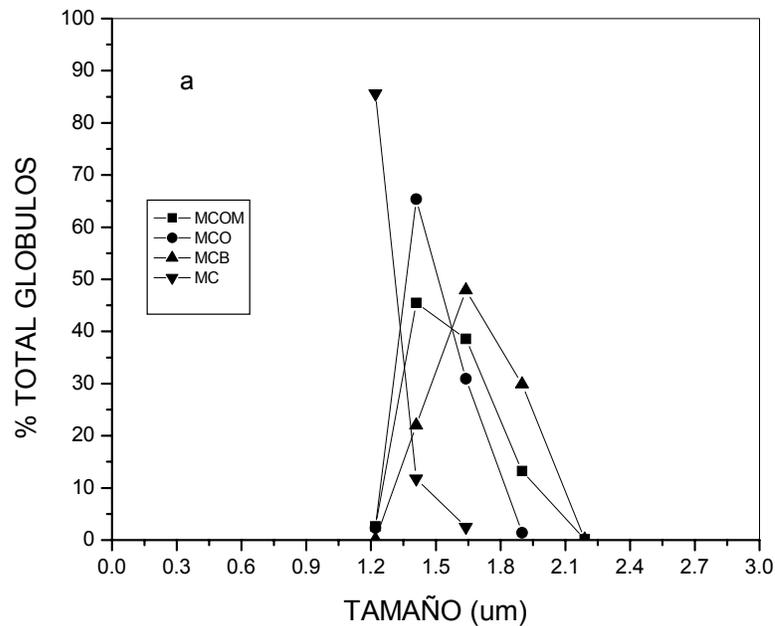


Fig. 7.1 a. Distribución del tamaño de partícula de las formulaciones emulsificadas después de 24 h

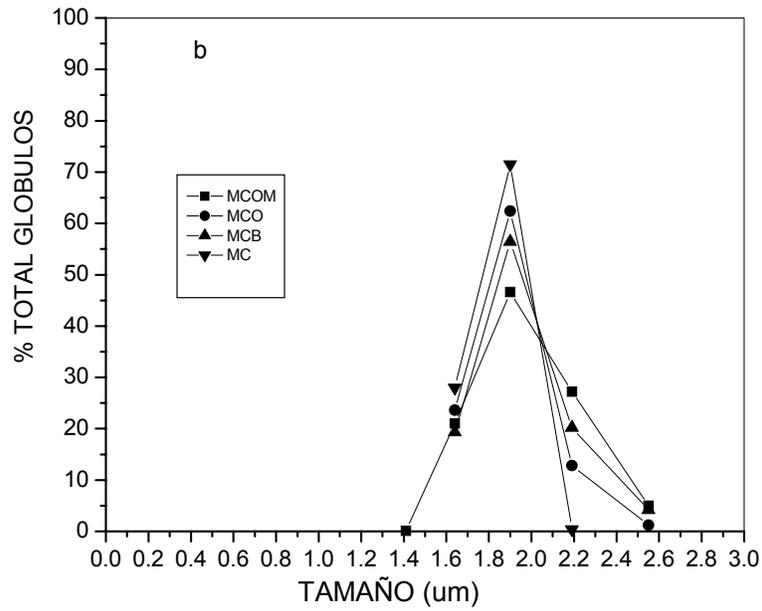


Fig. 7.1 b. Distribución del tamaño de partícula de las formulaciones emulsificadas después de un año de envejecimiento.

7.3. Permeabilidad de los recubrimientos

Los valores de permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos formulados con la goma de mesquite y las diferentes mezclas de los materiales hidrofóbicos se presentan en la Tabla 7.3 en donde se pueden observar los valores obtenidos tanto de la permeabilidad al vapor de agua medida vapor (WVP_m) como la permeabilidad al vapor de agua corregida (WVP_c). Como puede apreciarse, los valores de WVP_c resultaron considerablemente más bajos que los de la WVP_m , lo que confirmó que tanto la capa de aire estática por encima como por debajo de la película incrementaron la resistencia a la transferencia del vapor de agua ocasionando una reducción considerable entre las diferencias de humedades relativas aparentes y las presiones parciales de vapor aparentes a través de la película, con respecto a las diferencias reales de humedad relativa y presión parcial de vapor, que son las que determinan la fuerza impulsora para que se lleve a cabo el mecanismo de transferencia.

La permeabilidad de todas las películas aumentó con el grosor, y varió con la composición de la fase dispersa (Tabla 7.3). La permeabilidad corregida exhibida por las formulaciones estudiadas fue aparentemente de menor a mayor la siguiente: $MCMO < MCO < MC < MCB$. Sin embargo el grosor de las películas fue distinto para las distintas formulaciones debido a la diferencia que exhibieron en viscosidad. A pesar de esto, los datos experimentales de la permeabilidad en función del grosor de las películas se ajustaron con modelos de regresión no-lineales.

Tabla 7.3. Grosor, Permeabilidad al vapor de agua y brillo de recubrimientos a base de goma de mezquite

Formulación	Grosor (mm)	WVP _m (g.mm.kPa ⁻¹ .d ⁻¹ .m ⁻²)	WVP _c (g.mm.kPa ⁻¹ .d ⁻¹ .m ⁻²)	Error %	Brillo (U.G.)
MCMO	0.152±0.013	67.32	59.31 ± 7.45	13.4	52.1
	0.253±0.021	128.29	111.01 ± 8.68	15.5	51.6
	0.345±0.024	164.34	143.60 ± 13.04	14.3	52.2
	0.445±0.042	238.84	203.10 ± 18.04	16.7	54.3
MCO	0.169±0.012	126.12	102.60 ± 7.22	22.8	45.7
	0.237±0.010	161.38	133.11 ± 11.65	21.06	43.5
	0.349±0.012	191.81	163.98 ± 22.86	16.64	41.6
	0.420±0.015	272.92	227.61 ± 22.41	19.74	45.7
MC	0.192±0.010	110.92	94.32 ± 11.49	17.43	22.1
	0.253±0.013	176.52	145.48 ± 17.08	21.16	31.6
	0.351±0.01	225.74	188.59 ± 20.39	19.54	32.2
	0.431±0.010	234.11	200.98 ± 10.56	16.44	22.3
MCB	0.187±0.011	164.92	155.38 ± 15.07	27.12	38.9
	0.275±0.015	199.53	178.52 ± 24.34	22.06	44.4
	0.388±0.018	260.87	210.02 ± 23.90	20.45	43.3
	0.476±0.021	299.65	262.08 ± 54.81	20.31	43.8

Los datos son promedio de 5 determinaciones

MC= Mezquite-Candelilla; MCMO= Mezquite-Candelilla:AceiteMineral (2:1); MCO= Mesquite-Candelilla: Ácido Oleico (2:1); MCB = Mezquite-Candelilla: Cera de abeja (2:1)

En las formulaciones MC, MCOM y MCO el efecto del grosor en la permeabilidad al vapor de agua exhibió una relación polinomial de tercer orden ($WVP = A + B \text{ grosor} + C \text{ grosor}^2 + D \text{ grosor}^3$) con un coeficiente de correlación ($r^2=1$), mientras que la formulación MCB mostró una relación exponencial de segundo orden ($WVP = A + B e^{\text{grosor}/C}$) y un coeficiente de correlación ($r^2=0.998$) entre la WVP y el grosor (Fig. 7.2 (a), (b)). Para establecer una base comparativa del efecto del grosor de las películas sobre la difusión de vapor de agua para las distintas formulaciones se estimaron las permeabilidades utilizando los modelos descritos arriba para grosores de 0.150, 0.250, 0.350 y 0.450 mm (Tabla 7.4).

La película que exhibió la mejor barrera contra la humedad fue la formulación preparada con goma de mezquite y la mezcla de candelilla-aceite mineral (MCMO). La permeabilidad corregida estimada por las formulaciones estudiadas, de menor a mayor fue la siguiente: MCMO < MCO < MC < MCB.

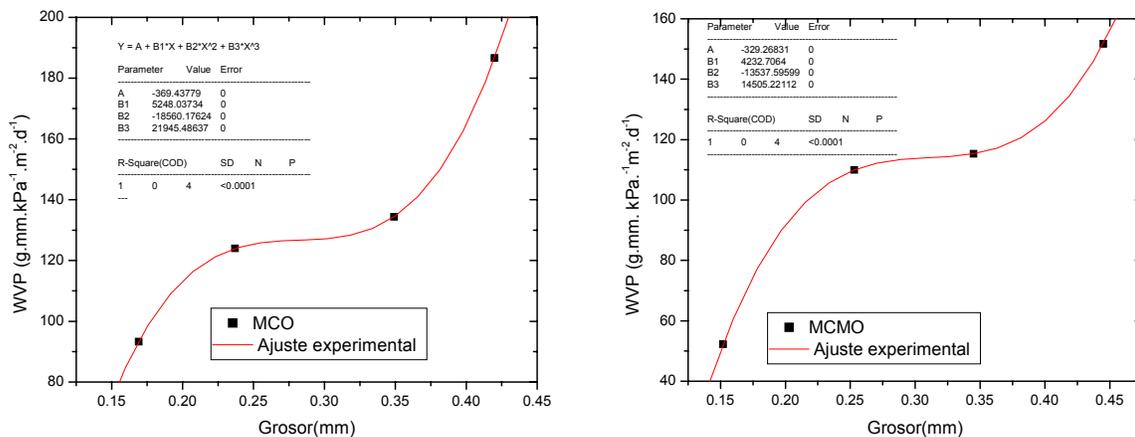


Fig. 7.2 (a). Relación entre la permeabilidad al vapor de agua y el grosor de las películas comestibles MCO y MCOM.

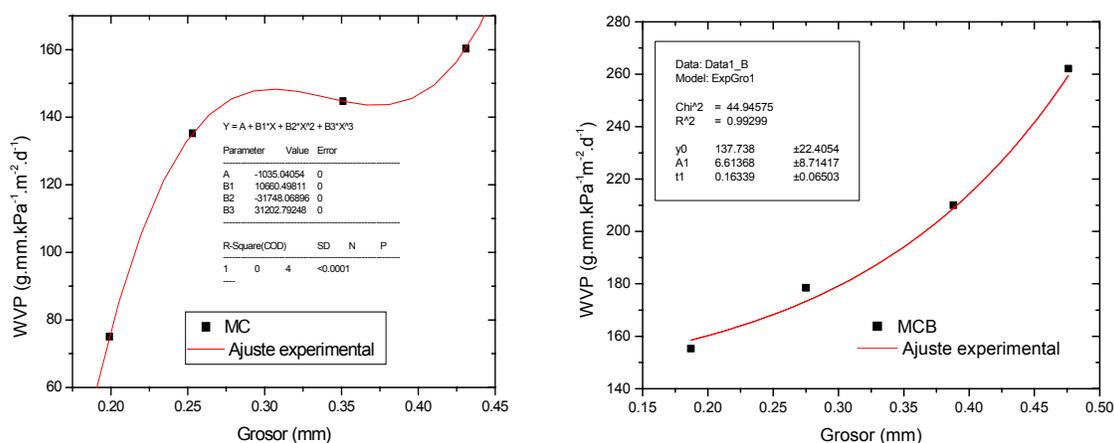


Fig. 7.2 (b). Relación entre la permeabilidad al vapor de agua y el grosor de las películas comestibles MC y MCB.

Tabla 7.4. Permeabilidad al vapor de agua ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) en función del grosor, estimadas con los modelos de regresión no-lineales

Grosor (mm)	MCOM	MCO	MC	MCB
0.150	50.00	74.17	78.21	153.56
0.250	104.46	125.47	133.38	167.54
0.350	115.74	134.67	144.82	193.32
0.450	155.87	233.53	176.55	240.86

Diversos autores han reportado que las películas comestibles que contienen sustancias hidrofóbicas en su formulación tales como las ceras contribuyen a limitar la transferencia del vapor de agua, sin embargo estas películas tienden a ser más gruesas y quebradizas (Kester y Fennema, 1986; Greener y Fennema, 1989; Martín-

Polo, Mauguin y Voilley, 1992). Por otro lado, es importante considerar que las ceras compuestas pueden generar efectos especiales que no se pueden obtener de otra manera; así por ejemplo, en la presente investigación la presencia del aceite mineral, el ácido oleico y la cera de abeja actuaron como diluyentes de la cera de candelilla modificando la maleabilidad de ésta de tal manera que se facilitó la dispersión de la fase hidrofóbica durante la emulsificación, dando lugar a diferencias importantes en lo que se refiere a la homogeneidad en la distribución final de las sustancias hidrofóbicas en la matriz de la goma de mezquite.

Otro aspecto importante a señalar es el hecho de que la permeabilidad al vapor de agua de las películas comestibles está asociada con el grosor de las mismas. En el caso de las películas poliméricas ideales la WVP es totalmente independiente del grosor y esto es considerado como una propiedad del material; sin embargo para el caso de películas comestibles se han reportado incrementos en los valores de WVP al aumentar el grosor de las películas hidrofílicas. McHugh y col., (1993) reportaron que la permeabilidad al vapor de agua aumentó con el grosor de películas hidrofílicas formuladas con caseinato de sodio, atribuyendo a la humedad relativa como la causa principal de los efectos observados. Estos autores mencionan que se han formulado otras hipótesis y diferentes mecanismos para explicar los efectos del grosor, así por ejemplo mencionan que se pueden formar diferentes estructuras con diversos grosores del mismo material y que ello puede producir el hinchamiento de la película como consecuencia de las fuerzas de atracción entre la película y el agua, entre otras.

El mecanismo de este fenómeno podría explicarse de la siguiente manera: para una película dada la WVP es la misma al comienzo de proceso de difusión a través de la película independientemente de su grosor. Sin embargo, conforme la difusión de vapor de agua procede a través de la película, una porción del vapor de agua es absorbido por las moléculas hidrofílicas que conforman la matriz hidrofílica de la película. Entre más delgada la película, hay menos moléculas hidrofílicas disponibles para la absorción de una masa unitaria de moléculas de agua, de manera que el hinchamiento de estas moléculas ocurre a una tasa más rápida que en películas de mayor grosor en donde hay un mayor número de moléculas hidrofílicas disponibles para absorber la misma masa unitaria de moléculas de agua. Así pues la difusividad efectiva de lo que debería ser, es debido a dos razones: (1) el área transversal libre se ve restringida conforme el tamaño de los poros en la película se aproximan a la trayectoria libre media de las moléculas de gas, de manera que una molécula típica de agua se colisiona predominantemente con las paredes de los poros en vez de con otras moléculas de agua; y (2) con el incremento en hinchamiento la trayectoria de los poros se distorsiona y la tortuosidad de su trayectoria aumenta la distancia que tiene que viajar una molécula de vapor de agua para atravesar un espesor dado en la película.

7.4. Efecto de los recubrimientos en la conservación y calidad del limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka)

Pérdida de peso postcosecha y brillo del limón persa

En la figura 17.3 se ilustra la evolución de la pérdida fisiológica de peso de los limones recubiertos con las diferentes formulaciones. Como se observa, en todos los tratamientos el comportamiento en la pérdida de peso (W) describió una cinética de primer orden ($-dW/dt = k W$) con un coeficiente de correlación r^2 en el intervalo de 0.990 y 0.996 (Fig. 17.3). Comparando los resultados con la formulación base de mezquite-candelilla (MC), el único tratamiento con el que los frutos exhibieron una pérdida de peso menor que con MC fueron los limones que se recubrieron con la formulación MCOM; los frutos tratados con el recubrimiento con MCO mostraron casi la misma tasa de pérdida de peso que los recubiertos con la MC, mientras que los recubiertos con la formulación MCB exhibieron una pérdida de peso a una tasa mayor que la que presentaron los frutos control (sin recubrimiento alguno).

La constante de velocidad (k) para cada formulación se presenta en la Tabla 7.4.

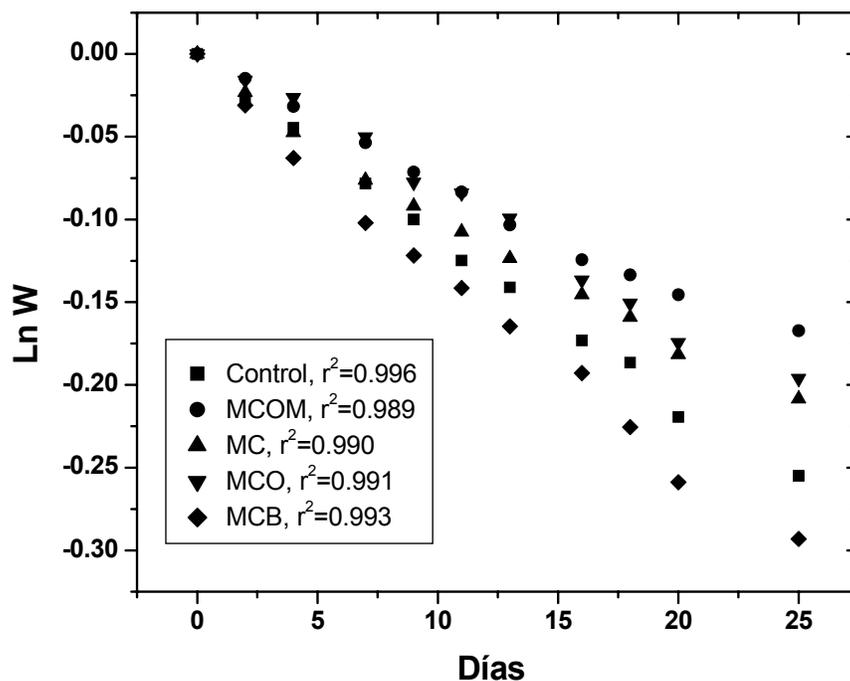


Fig. 7.3 Efecto de los recubrimientos en la cinética de pérdida de peso de los frutos de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka) .

En general, todas las formulaciones impartieron un brillo atractivo a los frutos, sin embargo la formulación MCOM fue significativamente más brillante que el resto de las formulaciones (Fig. 7.4).

Entre los efectos benéficos que pueden obtenerse con la aplicación de recubrimientos se encuentra el mejoramiento de la apariencia, en el caso de los frutos no-climatéricos como los cítricos es muy importante reducir la tasa de transpiración ya que el estrés de agua se manifiesta físicamente en una marchitez de los frutos que reduce su valor comercial y la deshidratación también acelera

drásticamente su senescencia disminuyendo su vida útil postcosecha (Sinclair, 1984; Chávez y col., 1993).

En la presente investigación, no sólo se logró un mejor control en la pérdida fisiológica de peso de los limones persa tratados con la formulación de mezquite-candelilla:aceite mineral (MCOM) sino que también se mejoró su estética al impartirles mayor brillo que los frutos control, y una apariencia más fresca y sana comparada con el resto de los frutos tratados con las otras formulaciones.



Fig. 7.4. Aspecto de los limones persa tratados con las diferentes formulaciones, después de 25 días de almacenamiento a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 80 % HR

Efecto de las formulaciones en la composición química y el color.

En la Tabla 7.4 se presentan los resultados obtenidos en los diferentes parámetros de calidad analizados en los frutos tratados con las formulaciones estudiadas. Como

puede observarse ninguno de los recubrimientos tuvo efecto alguno en la composición química de los frutos ($p < 0.05$).

Tabla 7.4. Composición Química de los Frutos de Limón Persa

Tratamiento	SST	Acidez (% ác. cítrico)	% jugo	k (d ⁻¹)
Control	7.9 ^a	6.27 ^a	50.1 ^a	0.01031
MC	7.8 ^a	6.17 ^a	49.8 ^a	0.00830
MCOM	8.1 ^a	6.00 ^a	48.8 ^b	0.00699
MCO	8.0 ^a	6.20 ^a	48.7 ^b	0.00832
MCB	8.1 ^a	6.13 ^a	49.1 ^b	0.01177

Medias en la misma columna con letra diferente son significativamente diferentes ($P \leq 0.05$).

SST = Sólidos solubles totales, k= constante de la cinética de la pérdida de peso

MC= Mezquite-Candelilla; MCOM= Mezquite-Candelilla: AceiteMineral (2:1); MCO= Mezquite-Candelilla: Acido Oleico (2:1) ; MCB = Mezquite-Candelilla: Cera de abeja (2:1)

Por lo que respecta al color, los valores determinados de luminosidad (L), Cromo (C) y ángulo de matiz (°h) que se presentan en la tabla 7.5 indican que los frutos de los diferentes tratamientos aplicados exhibieron los siguientes colores: aquellos recubiertos con la formulación MCOM mantuvieron un color verde- vívido, los limones recubiertos con las formulaciones MC, MCO y los frutos control presentaron algunas tonalidades de amarillo, finalmente, los frutos recubiertos con la MCB exhibieron un color verde seco opaco.

Tabla 7.5. Efecto de los recubrimientos comestibles en el color de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka)

Tratamiento	<u>Características del color</u> ^y				
	L*	a*	b*	C	h°
Control	49.8 ^a	-20.5 ^b	39.3 ^a	44.3 ^a	117.5 ^d
MC	32.5 ^c	-10.1 ^c	13.9 ^c	17.2 ^c	125.9 ^c
MCOM	48.2 ^a	-32.0 ^a	22.2 ^b	38.9 ^b	145.2 ^a
MCO	32.2 ^c	-10.3 ^c	12.3 ^c	16.1 ^c	130.0 ^c
MCB	37.3 ^b	-24.1 ^b	21.7 ^b	32.4 ^b	138.0 ^b

L* = luminosidad, a*= verde/rojo, b*= amarillo/azul

$C^* = [(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}]$ = croma, $h^\circ = (\text{ángulo arcotangente } b^*/a^*)$ = ángulo de matiz (0°= rojo-púrpura, 90°= amarillo, 180°= verde, 270°=azul).

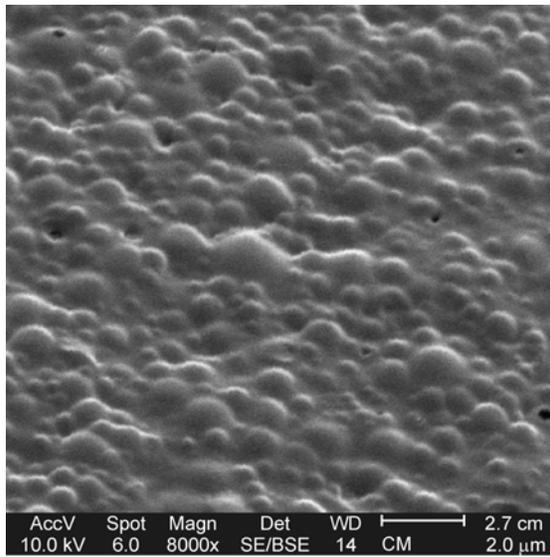
^y media de veinticinco frutos por cada recubrimiento, las diferencias entre medias se calcularon con la prueba múltiple de Duncan ($p=0.05$) (McGuire, 1992).

MC=Mezquite-Candelilla; MCMO=Mesquite-Candelilla: Aceite mineral (2:1); MCO=Mesquite-Candelilla: ácido oleico (2:1). MCB = Mesquite-Candelilla: cera de abeja (2:1)

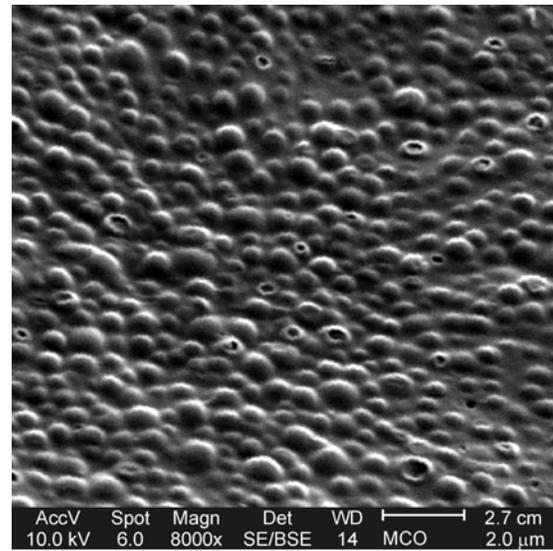
7.5. Microestructura de la superficie de las películas

El análisis realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de la superficie de los recubrimientos de las diferentes formulaciones emulsificadas reveló que hubo una estrecha relación entre la morfología de la superficie y las propiedades de barrera detectadas (Fig. 17.5). Las microfotografías muestran que la morfología, tamaño y distribución de los glóbulos de la fase hidrofóbica guardaron relación con la mezcla lipídica empleada; así por ejemplo en el caso del recubrimiento MCO se observaron glóbulos de tamaños más pequeños y más esféricos, individualmente dispersados en la matriz del polisacárido con una

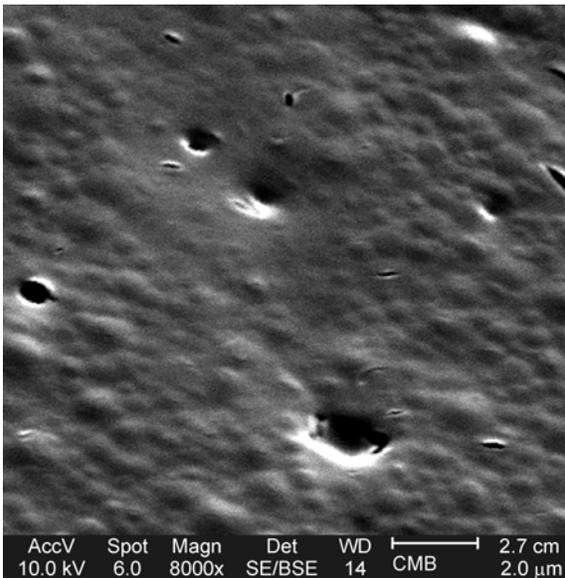
superficie caracterizada por “montecillos” muchos de los cuales presentan poros en forma de cráter (Fig. 7.5a). Este recubrimiento exhibió propiedades de barrera al vapor de agua similares al del recubrimiento de la formulación base de mezquite-candelilla (MC), hecho que permite suponer que el ácido oleico y la cera de candelilla no formaron una mezcla compatible (al menos en la proporción ensayada en este estudio) y por consiguiente no se consiguió mejorar la microestructura de la formulación MC que exhibió una estructura amorfa más agregada en la que los glóbulos de la fase lipídica presentaron tamaños más grandes y aunque se observa una superficie más homogénea hay un alto grado de montes y de microporos (Fig. 7.5b). La formulación del recubrimiento MCMO presentó características superficiales similares a la de la formulación MC, pero con estructuras lipídicas amorfas separadas por áreas de masas hidrofóbicas no definidas formando en su conjunto una superficie más continua y homogénea con mínimos defectos superficiales (Fig. 7.5c), por lo que en este caso resultó evidente que la mezcla de los materiales hidrofóbicos empleados fueron compatibles. Este recubrimiento fue el que presentó la mejor barrera contra la humedad. Por último, en el recubrimiento MCB se observó una superficie plana indefinida de material hidrofóbico como derretido mostrando perforaciones grandes y la presencia de cavidades debidas probablemente a la alta



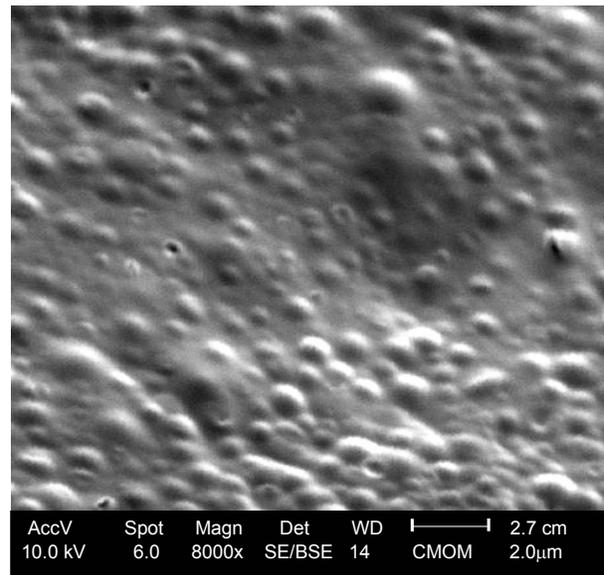
(b)



(a)



(d)



(c)

Fig. 7.5. Microfotografías de la topografía exhibida por las películas emulsificadas de las diferentes formulaciones.

maleabilidad que resultó de la mezcla de la cera de candelilla con la de cera de abeja (Fig. 7.5d), lo que se reflejó en la pobre barrera que exhibió al vapor de agua.

Los datos que se presentan en la tabla 7.6 ilustran la estrecha relación que se observó entre la permeabilidad al vapor de agua, la protección que confirieron a los frutos de limón y la microestructura de las películas. Los datos de permeabilidad que se eligieron son los que corresponderían a un grosor de 0.150 mm, ya que como se mencionó anteriormente, las emulsiones obtenidas exhibieron flujos de tipo newtoniano y su capacidad de formar películas gruesas es pobre, por lo que es de esperarse que en los frutos tratados la cubierta sea más bien delgada.

Tabla 7.6. Relación entre la permeabilidad, microestructura de las películas y pérdida de peso de los limones recubiertos.

Formulación	WVP * ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^2$)	% Pérdida de peso de los frutos **	Características topológicas de la microestructura de las películas
MCMO	50.00	15.4	Superficie continua de masas hidrofóbicas con mínimos defectos.
MCO	74.17	17.8	Superficie con numerosos glóbulos pequeños y alto grado de poros.
MC	78.21	19.0	Estructura amorfa agregada con glóbulos grandes y poros.
MCB	153.56	25.0	Superficie con aspecto de una masa de grasa fundida y presencia de hundimientos
Control	ND	22.5	ND

* Considerando el grosor de 0.150 mm

** A los 25 días de almacenamiento

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que la hipótesis planteada en la presente tesis es válida y que las propiedades de barrera al vapor de agua determinadas son perfectibles ya que el tipo y cantidad de material hidrofóbico pueden modificarse y optimizarse, dado que se ha corroborado que el efecto que tiene el material hidrofóbico en la permeabilidad al vapor de agua guarda relación con las propiedades viscoelásticas de los lípidos lo cual concuerda con lo reportado ya que se sugiere que entre más viscoelásticas sean las partículas, podrán deformarse mejor para producir una red lipídica interconectada en la matriz (Pérez-Cago y Kochta, 2001).

La literatura disponible relacionada con películas o recubrimientos en los que se han empleado gomas para la formulación de recubrimientos comestibles destaca las propiedades de coloide estabilizante y de adhesividad de la goma arábica, o bien, su potencial como inhibidor del oscurecimiento post-cocción en papas, pero no precisa datos de permeabilidad al vapor de agua con los que pudiera establecerse una comparación con esta goma que es muy similar en propiedades (Martín-Polo y Voilley, 1990; Mazza y Qi, 1991), sin embargo recientemente, Díaz-Sobac y col. (2002) reportaron que con formulaciones a base de goma de mezquite y una mezcla de ésteres de sorbitán se obtienen películas homogéneas y flexibles con propiedades de barrera al vapor de agua del orden de:

58.3 a 118.1 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^2$ en un gradiente de 92-53% HR y de

94.0 a 246.6 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^2$ con un gradiente de 92-86% HR.

Al comparar los datos anteriores con los obtenidos en el presente estudio (Tabla 7.3) se observa que los valores son similares y que además del material hidrofóbico, hay

interacciones de los factores como el gradiente de humedad y el grosor de la película que influyen en esta propiedad de barrera. Por otro lado, la literatura reporta permeabilidades tan bajas como de $1.5 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^2$ (Park y col., 1994; Fang y col., 2002) hasta de $140 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^2$ (Shaw y col., 2002) con valores intermedios entre estos extremos en los que también se destaca el papel que desempeñan el tipo y concentración de los plastificantes en las formulaciones. Sin embargo cabe señalar que no se reporta si los datos consideran la corrección por la resistencia de la capa de aire estático.

En síntesis, la obtención de un recubrimiento o película comestible funcional para un alimento dado, implica la selección de los componentes, su concentración, interacción y comportamiento en conjunto para conferir todas las propiedades deseables a partir de una formulación multicomponente específica y con la presente investigación se han sentado las bases para desarrollar recubrimientos a base de goma de mesquite con propiedades de barrera más eficientes.

VIII. CONCLUSIONES.

- La goma de mezquite posee buenas propiedades estructurales y emulsificantes, brindándole una alta estabilidad a las emulsiones en que se incorpora.
- Las propiedades reológicas y tamaño medio de partícula son afectadas por la concentración de la fase dispersa, lo que se traduce en cambios en la funcionalidad de las películas.
- El punto de fusión de la fase dispersa es de suma importancia en la topografía superficial, maleabilidad y propiedades de barrera de las películas. Altos puntos de fusión originan películas quebradizas. Puntos de fusión medios brindan una mejor flexibilidad y barrera a las películas. Pero el disminuir demasiado el punto de fusión resulta en películas muy maleables, pero también más permeables.
- Las características topológicas de las películas guardan una estrecha relación con las propiedades de barrera al vapor de agua.
- Se logró conservar con una buena calidad por un periodo de 25 días al limón persa con el recubrimiento de la formulación Mezquite-Candelilla:Aceite Mineral (2:1). El producto control dejaba de presentar características de calidad a los 15 días. Esto significa que el uso de la formulación Mezquite-Candelilla:Aceite Mineral (2:1) prolongó la vida útil del limón persa en por lo menos en un 66 %.

- El grosor de las películas afecto la permeabilidad al vapor de agua. A mayor grosor, mayor permeabilidad. Sin embargo, dado que las películas desarrolladas exhibieron un comportamiento de flujo Newtoniano, las películas tienden a “correr” al aplicarse a los frutos, resultando en películas de grosor mínimo, lo que maximiza sus propiedades de barrera.

X. LITERATURA CITADA

- Anderson, D.M.W. y Farquhar, J.G.H. 1982. Gum Exudates from the Genus *Prosopis*. *Internal. Tree Crops J.* 2:15-24.
- Anderson, D.M.W. y Weiping, W. 1989. The Characterization of Proteinaceous *Prosopis* (mesquite) Gums which are not Permitted Food Additives. *Food Hydrocolloids.* 3:235-242.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). 1995. Official Methods of Analysis of AOAC International. Capítulo 37, Fruits and Fruits Products. Vol. II. 16ava. Edición. Washington, EUA.
- ASERCA Claridades Agropecuarias. 30 Febrero, 1996. El Limón Persa y el Limón Mexicano: La Complementariedad en el Mercado. Producción Mundial 3-24.
- Avena-Bustillos, R.J., Cisneros-Zevallos, L.A., Krochta, J.M. y Saltveit, M.E. Jr. 1993. Application of Casein-lipid Edible Film Emulsions to Reduce White Blush on Minimally Processed Carrots. *Postharvest Biology and Tech.* 4:319-329.
- Avena-Bustillos, R.J., Krochta, J.M., M.E., Rojas-Villegas, R.J. y Saucedo-Pérez, J.A. 1994. Optimization of Edible Coatings formulations on Zucchini to Reduce Water Loss. *J. Food Eng.* 21: 197-214.
- ASTM. 1989. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials E 96-80. En *Annual book of ASTM standards* (Vol. 15) (pp. 745-754). Filadelfia, EUA: American Society for Testing and Materials.
- Aubert, J. H., Kraynik, A.M., y Rand P.B. (1989). Aqueous Foams. *American Scientific*, 241: 74-83.
- Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M.O., Show, P.E. y Burns, J.K. 1995a. Effect of Coatings and Prolonged Storage Conditions on Fresh Orange Flavor Volatiles, Degrees Brix and Ascorbic Acid Levels. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1321-1331.
- Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O. y Baker, R.A. 1995b. Edible Coatings for Lightly Processed Fruits and Vegetables. *HortScience*, 30 (1): 35-38.
- Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O., Hagenmaier, R.D. y Baker, R.A. 1997. Using Lipids in Coatings for Food Products. *Food Technology*, 51 (6): 56-61, 64.
- BANCOMEXT. 1998. Perfil del Limón. México, D.F.
- Banker, G.S. 1966. Film Coating Theory and Practice. *J. Pharm. Pharmac.* 18: 457-460.

- Becher, P. 1972. Emulsiones. Teoría y Práctica. Ed. Blume. Madrid, España. pp.398.
- Bennett, C.O. y Myers, J.E. 1974. Cap. 29. Molecular Diffusion and Diffusivity. Momentum, Heat and Mass transfer. 2a. Ed. Chemical Engineering Series. Mc Graw Hill., Nueva York, EUA. pp.481-491.
- Ben-Yehoshua, S.1967. Some Physiological Effects of Various Skin Coatings on Orange fruit. *Israel J. Agricult. Res.* 17:17-27.
- Ben-Yehoshua, S., Kobilier, I. y Shapiro, B. 1979. Some Physiological Effects of Delaying Deterioration of Citrus Fruits by Individual Seal-Packaging in High Density Polyethylene Film. *J. Am. Soc. Hort. Sci.* 14:868-872.
- Ben-Yehoshua, S., Shapiro, B., Even-Chen, Z. y Lurie, S.1983. Mode of Action of Plastic Film in Extending Life of Lemon and Bell Pepper Fruits by Alleviation of Water Stress. *Plant Physiol.* 73: 87-93.
- Beristain, C.I. y Vernon-Carter, E.J. 1994. Utilization of Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum as Emulsion Stabilizing Agent for Spray-dried Encapsulated Orange Peel Oil. *Drying Technology*, 12: 1727-1733.
- Beristain, C.I., García, H.S., y Vernon-Carter, E.J. 2001. Spray-dried Cardamom Essential Oil Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 34: 398-401.
- Bosquez, M.E., López, E.R. y Galván E.J. 1993. Encerado de Frutas y Hortalizas. *Rev. Hortalizas, Frutas y Flores.* Año 6. Nos. 9 y 10. Ed. Año 2000, S.A.
- Bosquez, M.E., Vernon, E.J., Pérez, L. y Guerrero, L.I. 2000. Películas y Cubiertas Comestibles para la Conservación en Fresco de Frutas y Hortalizas. *Industria Alimentaria.* 22(1):14-29, 32-36.
- Bosquez-Molina, E., Badillo-Casasola, A., Guerrero-Legarreta, I., y Vernon-Carter, E.J. (2002). Water Vapor Permeability of Mesquite Gum-Candelilla Wax Emulsion Coatings Incorporating Plasticizers. Paper 100B-34. June 15-19. Anaheim, CA: *Institute of Food Technologists Annual Meeting.*
- Braverman, J.B.S y Berk, Z. 1993. Introducción a la Bioquímica de los Alimentos. El Manual Moderno, México. pp. 314.
- Courthaudon, J.L., Dickinson, E., y Dalgleish. D.G.1991. Competitive Adsorption of β -Casein and Nonionic Surfactants in Oil-in-Water Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 145 : 390-395.

- Courthadon, J.L. y Dickinson, E. 1991. Competitive Adsorption of Lecithin and β -Casein in Oil in Water Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1365-1368.
- Cuppert, L.S. 1994. Edible Coatings as Carriers of Food Additives, Fungicides and Natural Antagonists. En: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, EUA. pp.121-138
- Curti Díaz, S. A. 1996. Manual de Producción de Limón Persa. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias (INIFAP), México. 1, 128, 131.
- Chávez, S.C., Bósquez-M., E., Madrid, R.I.R., Pelayo, Z.C., Pérez, F.L. y Ponce de León, L. 1993. Effect of Harvesting Season and Postharvest Treatments on Storage Life of Mexican Limes (*Citrus aurantifolia* Swingle). *J. Food Qual.* 16:339-354.
- Debeaufort, F. y Voilley, A. 1995. Effect of Surfactants and Drying Rate on Barrier Properties of Emulsified Edible Films. *International J. Food Sci. Technol.* 30:183-190.
- Debeaufort, F. Quezada-Gallo, J.A. y Voilley, A. 1998. Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Rev. Food Sci.* 38(4):299-313.
- Díaz-Sobac, R., Garcia, H.S., Beristain, C.I., y Vernon-Carter, E.J. (2002). Morphology and Water Vapor Permeability of Emulsion Films Based on Mesquite Gum. *J. Food Process. Preserv.* 26: 129-141.
- Dickinson, E. y Stainsby, G. 1982. *Colloid in Foods*. Applied Science Publishers, Londres, Reino Unido. pp 397.
- Dickinson, E. y Stainsby, G. 1988. Emulsion Stability. En *Advances in Food Emulsions and Foams*. Dickinson, E. y Stainsby, G., Eds., Elsevier Applied Science Publishers, Londres, Reino Unido.
- Dickinson, E. 1993. Towards More Natural Emulsifiers. *Trends Food Sci. Technol.* 4: 330-334.
- Dickinson, E. 2003. Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems. *Food Hydrocolloid* 17:25-39.
- Dziezak, J.D. 1988. Emulsifiers : The Interfacial Key to Emulsion Stability. *Food Technol.* 42 (10): 172-186.
- Esau, K. 1976. *Plant Anatomy*. Segunda Edición. Wiley & Sons. Nueva York, EUA.

- Espinosa Solares, T y Santoyo Cortés, V. H. 1992. El Mercado del Limón en México. Reporte de Investigación 08. CIESTAAM, México. pp. 2, 11, 12
- Fahn, A. 1978. Anatomía Vegetal..Ed. Blume. Madrid, España. pp:181-215
- Fang, Y., Tung, M.a., Britt, I.J., Yada, S. y Dalgleish, D.G. Tensile and Barrier Properties of Edible Films Made from Whey Proteins. *J. Food Sci.* 67:188-193.
- FAOSTAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Databases), Datos Agrícolas. 2000. Datos de Producción e Índices de Producción. <http://apps.fao.org>
- Fennema, O., Donhowe, I.G., y Kester, J.J. 1994. Lipid Type and Location of the Relative Humidity Gradient Influence on the Barrier Properties of Lipid to Water Vapor. *J. Food Eng.* 22: 225-239.
- Fisher, L.R. y Parker, N.S. 1988. Effect of Surfactants on the Interactions between Emulsion Droplets. En: Advances in Food Emulsions and Foams. Elsevier Applied Science. Londres y Nueva York. pp.45-90.
- Fishman, M.L. 1997. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. *Food Technol.* 51: 16
- Garti, N. y Reichman, D. 1993. Hydrocolloids as Food Emulsifiers and Stabilizers. *Food Struct.* 12: 411-426.
- Geankopolis, C.J. 1999. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. 3ª. Ed. CECSA. México. pp.1007.
- Gennadios, A. y Weller, C.L. 1990. Edible Films and Coatings from Wheat and Corn Proteins. *Food Technol.* 44:63-67.
- Gennadios, A., Weller, C.L., y Gooding, C.H. 1994. Measurement Errors in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films. *J. Food Eng.* 21: 395-409.
- German, J.B. 1990. Properties of Stabilizing Components in Foams. En: E.L. Gaden . Food Emulsions and Foams: Theory and Practice. pp 62-69 . Nueva York. American Institute of Chemical Engineers Symposium Series 86 (277).

- Goycoolea, F.M., Morris, E.R., Richardson, R.K. y Bell, A.E. 1995. Solution Rheology of Mesquite Gum in Comparison with Gum Arabic. *Carbohydr. Polym.* 27 : 37-45.
- Goycoolea, F.M., Calderón de la Barca, A.M., Balderrama, J.R. y Valenzuela, J.R. 1997. Immunological and Functional Properties of the Exudate Gum from Northwestern Mexican Mesquite (*Prosopis spp.*) in Comparison with Gum Arabic. *Internal. J. Biol. Macromolec.* 21 : 29-36.
- Greener, D.I. y Fennema, O. 1989. Evaluation of Edible Bilayer Films for Use as Moisture Barriers for Food. *J. Food Sci.* 54:1400-1406.
- Greener, D.I. y Fennema, O. 1994. Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions and Testing Methods. En: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, Pensilvania, EUA. pp.1-21.
- Hagenmaier, R.D. y Shaw, P.E. 1991a. Permeability of Coatings Made with Emulsified Polyethylene Wax. *J. Agric. Food. Chem.* 39:1705-1708.
- Hagenmaier, R.D. y Shaw, P.E. 1991b. Permeability of Shellac Coatings to Gases and Water Vapor. *J. Agric. Food. Chem.* 39:825-829.
- Hagenmaier, R.D. y Shaw, P.E. 1992. Gas Permeability of Fruit Coating Waxes. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 117: 105-109.
- Hagenmaier, R.D. y Baker, R.A. 1994. Wax Microemulsions and Emulsions as Citrus Coatings. *J. Agric. Food Chem.* 42: 899-902.
- Hagenmaier, R.D. y Baker, R.A. 1995. Layered Coatings to Control Weight Loss and Preserve Gloss of Citrus Fruits. *HortScience* 30: 296-298.
- Hagenmaier, R.D. y Baker, R.A. 1996. Edible Coatings from Candelilla Wax Microemulsions. *J. Food Sci.* 61:562-565.
- Hatton, T. T. y Cubbedge, R. H. 1982. Conditioning Florida Grapefruit to Reduce Chilling Injury During Low-Temperature Storage. *Journal of American Society Horticultural Science.* 107(1):57-60.
- Heldman, D.R. y Singh, R.P. 1981. *Food Process Engineering*. Second Ed. AVI Nueva York, EUA.
- Hernández, E. y R.A. Baker. 1991. Candelilla Wax Emulsion. Preparation and Stability. *J. Food Sci.* 56:1382-1387.

- Hernández, E. 1994. Edible Coatings from Lipids and Resins. En: Edible coatings and films to improve food quality. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Pensilvania, EUA. pp. 279-304.
- Hui, Y.H. 1992. Enciclopedia of Food Science and Technology. Vol 1. Wiley-Interscience Publication. EUA. pp. 422-424.
- Kader, A.A. 1986. Biochemical and Physiological Basis for Effects of Controlled and Modified Atmospheres on Fruits and Vegetables. *Food Technol.* 40:99-104.
- Kamper, S.L. y Fennema, O.R. 1984 a. Water Vapor Permeability of Edible Bilayer Films. *J. Food Sci.* 49 :1478-1481.
- Kamper, S.L. y Fennema, O. R. 1984b. Water Vapor Permeability of an Edible, Fatty Acid Bilayer Film. *J. Food Sci.* 49 :1482-1485.
- Kaplan, H.J. 1986. Washing, Waxing and Color Adding. En Fresh Citrus Fruits. W.F. Wardowski, S. Nagy y W. Grierson, eds., Westport, CT: AVI Publishing Co., pp. 379.
- Kester, J.J. y Fennema, O.R. 1986. Edible Films and Coatings. A Review. *Food Technol.* 40: 47-59
- Kester, J.J., y Fennema, O.R. 1989. resistance of Lipid Films to Water Transmission *J. Amer. Oil. Chem.Soc.* 66:1139-1146.
- Kitchener, J.A., y Musselwhite, P.R. 1968. Theory of Stability of Emulsions. En P. Sherman (Ed.), *Emulsion Science*. Londres, Inglaterra: Academic Press. pp. 122-123.
- Koelsch, C. 1994. Edible Water Vapor Barriers: Properties and Promise. *Trends Food Sci. Technol.* 5 :76-81.
- Kramer, A. y Twigg, B.A. 1970. Quality Control for the Food Industry. 3a.Ed. Vol 1. AVI Publishing, Co., Westport, Conn. EUA.
- Krochta, J.M., Baldwin, E.A. y Nisperos-Carriedo, M. (eds).1994. Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. Technomic Publishing, Co. Basilea, Suiza.
- Krochta, J.M. y De Mulder-Johnston C. 1997. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. *Food Technol.* 51(2): 61-74.

- Lakshminarayana, S., Sarmiento, L., y Ortiz, J.I. 1974. Extension of Storage Life of Citrus Fruits by Application of Candelilla Wax Emulsion and Comparison of Its Efficiency with TAG and Flavorseal. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 87:325-330.
- Lissant, J.K. 1974. Emulsions and Emulsion Technology. Parte I. Capítulo 1. Basic Theory. Marcel Dekker., Amsterdam, Holanda. pp. 68.
- Little, A.C. 1976. Physical Measurements as Predictors of Visual Appearance. *Food Technol.* 41: 74-82.
- Lobo, L.A. y Wasan, D.T. 1990. Thin Film Stability and Interfacial Rheology of Emulsion Systems. En: E.L. Gaden . Food Emulsions and Foams: Theory and Practice. pp 25-33 . Nueva York. American Institute of Chemical Engineers Symposium Series 86 (277).
- Mannheim, C.H. y Soffer, T. 1996. Permeability of Different Wax Coatings and Their Effect on Citrus Fruit Quality. *J. Agric. Food Chem.* 44: 919-923.
- Martin-Polo, M.C. y A. Voilley. 1990. Comparative Study of the Water Permeability of the Edible Film Composed of Arabic Gum and Glycerolmonoestearate. *Sciences des Aliments.* 10:473-483.
- Martin-Polo, M.C., Mauguin, C. y A. Voilley. 1992a. Hydrophobic Films and Their Efficiency Against Moisture Transfer. 1. Influence of the Film Preparation Technique. *J. Agric. Food Chem.* 40: 407-412.
- Martin-Polo, M., Voilley, A, Blond, G., Colas, B., Mesnier, M. y Floquet, N. 1992b. Hydrophobic Films and Their Efficiency Against Moisture Transfer. 2. Influence of the Physical State. *J. Agric. Food Chem.* 40:413-418.
- Mata, G.B. 1996. Es Necesario que los Citricultores se Organicen. VI Simposio Internacional sobre Sistemas de Producción en Cítricos. *Rev. Hortalizas, Frutas y Flores.* pp. 36-38.
- Mazza, G. y Qi, H. 1991. Control of alter-cooking darkening in potatoes with edible film-forming products and calcium chloride. *J. Agric. Food Chem.* 39: 2163-2166.
- McClements, D.J. 1999. Food Emulsions. Principles, Practice and Techniques. Boca Raton, Florida, EUA. CRC Press.
- McGuire, R.G. 1997. Market Quality of Guavas after Hot-water Quarantine Treatment and Application of Carnauba Wax Coating. *HortScience* 32(2): 271-274.

- Mc Hugh, T.H., Avena-Bustillos, R. y Kochta, J.M. 1993. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *J. Food Sci.* 58: 899-903.
- Miller, K.S. y Krochta, J.M. 1997. Oxygen and Aroma Barrier Properties of Edible Films: A Review. *Trends Food Sci. Technol.* 8: 228-237.
- Nisperos-Carriedo, M.O., Shaw, P.E. y Baldwin, E.A. 1990. Changes in Volatile Flavor Components of Pineapple and Orange Juice as Influenced by the Application of Lipid and Composite Films. *J. Agric. Food Chem.* 38: 1338-1387.
- Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible Coatings and Films Based on Polysaccharides. En: Edible coatings and Films to Improve Food Quality. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, Pensilvania, EUA. pp. 305-336.
- Norma Mexicana NMX-FF-077-1996-SCFI. Productos Alimenticios No Industrializados para Consumo Humano-Fruta fresca-Limón Persa (*Citrus Latifolia* Tanaka). Especificaciones. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.DGN. México.
- Nussinovitch, A. y S. Lurie. 1995. Edible Coatings for Fruits and Vegetables. *Postharvest News and Information* 6: 53N-57N.
- Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Ponce-Alquicira, E. y Vernon-Carter, E.J.2003. Mesquite Gum: Fractionation and Characterization of the Gum Exuded from *Prosopis laevigata* Obtained from Plant Tissue Culture and from Wild Trees. *Carbohydr.Polym.* (en prensa).
- Paredes-López, O., Camargo-Rubio, E. y Gallardo-Navarro, Y.1974. Use of Coatings of Candelilla Wax for the Preservation of Limes. *J. Sci. Food Agric.* 25:1207-1210.
- Park, J.W., Testin, R.F. Park, H.J., Vergano, P.J. y Weller, C.L.1994. Fatty Acid Concentration Effect on Tensile Strength, Elongation, and Water Vapor Permeability of Laminated Edible Films. *J. Food Sci.* 59: 916-919.
- Park, H. J. 1999. Development of Advanced Edible Coatings for Fruits. *Trends Food Sci. Technol.* 10: 254-260.
- Pérez-Cago, M.B. y Krochta, J.M.2001. Lipid Particle Size Effect on Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Whey Protein/beeswax Emulsion Films. *J. Agric. Food Chem.* 49 :996-1002.

- Pozas, H. R., Siade B.G. y Valdés, N.S. 1975. Candelilla. Aspectos Socioeconómicos y su Aplicación en la conservación de Cítricos. Memorias del Primer Ciclo de Conferencias sobre Conservación de Hortalizas y Frutas Frescas. FQ.UNAM/CONACyT. pp.15-26.
- Salunkhe, D.K. y Kadam, S. S. 1995. Handbook of Fruit Science and Technology. Marcel Dekker Inc. EUA.
- Saucedo, V.C., Moreno, R.A. and Lakshminarayana, S. 1978. Efecto de las Temperaturas y Recubrimientos de Ceras en la Incidencia de Daños por Frío y de Degradación de Clorofila en Limón Mexicano (*Citrus aurantifolia* Swingle). Chapingo Nueva Epoca 11-12, 13-25.
- Shaw, N.B., Monahan, F.J., O'Riordan, E.D. y O'Sullivan, M. 2002. Physical Properties of WPI Films Plasticized with Glycerol, Xylitol or Sorbitol. *J. Food. Sci.* 67: 164-167.
- Sherman, P. 1968. General Properties of Emulsions and Their Constituents. En P. Sherman (Ed.), *Emulsion Science*. Londres, Inglaterra: Academic Press. pp. 168, 332-333
- Shultz, T.H., Miers, J.C., Owens, H.S. y Maclay, W.D. 1949. Permeability of Pectinate Films to Water Vapor. *J. Phys. Colloid Chem.* 53: 1320-1324.
- Sinclair, W.B. 1984. The Biochemistry and Physiology of the Lemon and Other Fruits. University of California, Division of Agriculture and Natural Resources. Publ. 3306, Oakland, California, EUA. University of California. Soule, J. y Grierson, W. 1986. Chap.1 Anatomy and Physiology. In: Wardowski, W.F., Nagy, S y Grierson, W. (eds). 1986. Fresh Citrus Fruits. AVI. Van Nostrand Reinhold Company Inc. USA. 571 p.
- Soule, J. y Grierson, W. 1986. Cap. 1. Anatomy and Physiology. En: Wardowski, W.F., Nagy, S y Grierson, W. (eds). Fresh Citrus Fruits. AVI. Van Nostrand Reinhold Company Inc. Florida, EUA.
- Statsoft. 1997. Statistica, release 5. Tulsa, OK: StatSoft, Inc. Microsoft Corp.
- Stauffer, C.E. 1999. Emulsifiers. Eagan Press Handbook Series. St. Paul, Minnesota, EUA. pp.102
- Ting, S.V. y Attaway, J.A. 1971. Citrus Fruits. En: Hulme, A.C. (ed.) The Biochemistry of Fruits and their Products. Academic Press. Londres y Nueva York. pp.107-169.

- Vernon-Carter, E.J., y Sherman, P. 1980. Rheological Properties and Applications of Mesquite Tree (*Prosopis juliflora*) Gum 2. Rheological Properties and Stability of O/W Emulsions Containing Mesquite Gum. *J. Text. Stud.* 11: 351-355.
- Vernon-Carter, E.J., y Sherman, P. 1981. Rheological Properties and Applications of Mesquite Tree (*Prosopis juliflora*) Gum 4. Rheological Properties of Mesquite Gum Films at the Oil-Water Interface. *J. Dispersion Sci. Technol.* 2:381-397.
- Vernon-Carter, E.J., Gomez, S.A., Beristain, C.I., Mosqueira, G., Pedroza-Islas, R. y Moreno-Terrazas, R.C. 1996. Color Degradation and Coalescence Kinetics of Aztec Marigold Oleoresin-in-Water Emulsions Stabilized by Mesquite or Arabic Gums and Their Blends. *J. Text. Stud.* 27: 625-641.
- Vernon-Carter, E.J., Pedroza-Islas, R., y Beristain, C.I. 1998. Stability of *Capsicum annum* oleoresin-in-water emulsions containing *Prosopis* and *Acacia* gums. *J. Text. Stud.* 29: 553-567.
- Vernon-Carter, E.J., Beristain, C.I., y Pedroza-Islas, R. (2000). Mesquite gum (*Prosopis* gum). En: G. Doxastakis, y V. Kiosseoglou (Eds.), *Novel Macromolecules in Food Systems*. Elsevier Science B.V. Amsterdam, Holanda. pp. 217-235.
- Wardowski, W. F., Grierson, W. y Edwards, G.J. 1973. Chilling Injury of Stored Limes and Grapefruit as Affected by Differentially Permeable Packaging Films. *HortScience* 8: 173-175.
- Wardowski, W. F., Nagy, S y Grierson, W. 1986. *Fresh Citrus Fruits*. AVI. Van Nostrand Reinhold Company Inc. Nueva, York , EUA.
- Williams, P.A.; Phillips, G.O. y Randall, R.C. 1990. Structure-Function Relationships of Gum Arabic. En *Gums and Stabilisers for the Food Industry 5*. G.O. Phillip, P.A. Williams y D.J. Wedlock. IRL. Press, Oxford. Univ. Press, Nueva York, EUA.
- Wills, R.H.H., Lee, T.H., McGlasson, W.B., Hall, E.G. y Graham, D. 1989. *Postharvest. An Introduction to the Physiology and Handling of Fruits and Vegetables*. BSP Professional Books. Oxford, Londres. pp.175.
- Wong, W., Gastineau, F.A., Gregorski, K.S., Tillin, A.J. y Pavlath, A. E. 1992. Chitosan-Lipid Films: Microstructure and Surface Energy. *J. Agric. Food Chem.* 40: 540-544.
- Wong, W. S.D., Camirand, W.M. y Pavlath, A.E. 1994. Development of Edible Coatings for Minimally Processed Fruits and Vegetables. En: *Edible Coatings*

and Films to Improve Food Quality. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, Pensilvania, EUA. pp.65-88.

Ziegler, W. L. y Wolfe, S. H. 1961. Citrus Growing in Florida. University of Florida Press, Gainesville, Florida, EUA. pp. 51-54.

Zografi, G. 1970. Emulsions. En: Theory and Practice of Industrial Pharmacy . Lachman, L. Lieberman, H.A., Kanig, J.L. Eds. Lea & Febiger, Filadelfia, EUA. Cap. 16.

<http://www.multiceras.com.mx>

www.pegasal.es/prod3.htm

<http://apps.fao.org>

A N E X O S

ANEXO 1

Calculo de la tasa de coalescencia.

La tasa de coalescencia se define como el tiempo que tarda la fase dispersa en aumentar su tamaño, al unirse unas gotas con otras.

Es importante su determinación ya que permite conocer el grado de estabilidad de la emulsión. Se calcula a partir de la variación del tamaño de partícula por unidad de volumen de la emulsión con respecto al tiempo, en donde el número de gotas de la fase dispersa a cierto tiempo (N_t), está relacionado con el número inicial de gotas de fase dispersa (N_0) mediante la siguiente expresión:

$$N_t = N_0 e^{-Ct} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde C es la tasa de coalescencia, y N_t está dado por:

$$N_t = (6 \theta \times 10^{12}) / (\pi D(t)) \quad (\text{Ec.2})$$

Donde θ es la fracción volumétrica de la fase oleosa, $D(t)$ es el tamaño promedio de partícula a un tiempo t y 10^{12} es un factor de conversión de micras a cm^3 . Dado que existe una relación lineal entre el logaritmo natural de N_t y t (en segundos); C, o sea la tasa de coalescencia, estará dada por la pendiente de la recta resultante. En las emulsiones del presente trabajo la fracción volumétrica de la fase dispersa fue de 0.175, sustituyendo en la ecuación (2):

$$N_t = (6 * 0.175 * 10^{12}) / (3.1416 * D(t))$$

En la presente investigación, el diámetro utilizado fue el diámetro volumétrico superficial $D_{3,2}$, el cual se obtuvo de la gráfica que proporciona el analizador de tamaño de partícula Malvern MasterSize 2600 (Fig. A-1), realizando los cálculos se tiene:

$$N_t = (1050000000000) / (3.1416 * 1.79) = 1.87 \times 10^{11}$$

Este cálculo se realiza para cada una de las determinaciones obtenidas con respecto al tiempo.

Se calcula el Ln de N_t obteniendo un valor de 25.95286, estos valores de Ln de N_t se grafican con respecto al tiempo convertido en segundos, posteriormente se realiza una regresión lineal para obtener el valor de la pendiente que representa en la ecuación 1 la tasa de coalescencia.

Estos cálculos realizan para todas las formulaciones, tomando como criterio la escala reportada (Sherman, 1968).

Rangos de C:

$< 10^{-11}$	Muy estable
$10^{-6} - 10^{-11}$	Estable
$> 10^{-6}$	muy inestable

ANEXO 2

Ejemplo del cálculo para determinar los valores de permeabilidad al vapor de agua aplicando la corrección al método ASTM E96-80 para el caso de películas o recubrimientos comestibles en condiciones estáticas de las celdas de prueba.

1) Primero se determina la tasa de transmisión del vapor de agua ($WVTR_m$) con los datos obtenidos de los cambios en peso de las celdas de permeación a través del tiempo y empleando la ecuación 2.1, de la siguiente manera :

$$WVTR_m = \frac{\text{pendiente}}{\text{área película o recubrimiento}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

En donde la pendiente = Pérdida de peso vs. Tiempo; el análisis de regresión debe realizarse para asegurar que se obtiene el equilibrio y los coeficientes de regresión deben ser > 0.97 .

La pendiente para el ejemplo es de 0.011348756 [g/día]

El área del recubrimiento fue de 0.0000785 [m²]

$$\therefore WVTR_m = 0.011348756 / 0.0000785 = 144.578287 \text{ [g /m}^2\text{.día]}$$

2) De acuerdo con el sistema estático empleado (Fig. 13) la presión parcial del vapor de agua en el aire sobre la superficie de la solución saturada de KNO_3 (p_{w1}) es $>$ la presión parcial del vapor de agua en el lado interno de la película (p_{w3}), la que a su vez es mayor que la presión parcial del vapor de agua en lado externo de la película (p_{w4}), y ésta última es $>$ la presión parcial del vapor de agua en la superficie de la solución saturada de NaCl en el desecador (p_{w2}).

Esta condición del sistema genera una diferencia de presión parcial aparente :

$$\Delta p_a = p_{w1} - p_{w2} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

y una diferencia de presión parcial de vapor real a través de la película :

$$\Delta p_r = p_{w3} - p_{w4} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

3) El valor de p_{w1} y de p_{w3} , se pueden calcular de la siguiente manera:

$$p_{w1} = P_o (HR_1 / 100) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$p_{w3} = P_o (HR_2 / 100) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

en donde P_o es la presión de vapor de agua a la temperatura de la prueba (en este caso a 25°C) y se obtiene de tablas reportadas por la literatura (Geankopolis, 1999), y equivale a 3.167 kPa.

Sustituyendo datos en las ecuaciones 2.4 y 2.5, se tiene:

$$p_{w1} = 3.167 (92.5 / 100) = 2.929475 \text{ kPa}$$

$$p_{w3} = 3.167 (75 / 100) = 2.37525 \text{ kPa}$$

4) Las ecuaciones que permiten calcular la presión parcial de vapor corregida en el lado interno y externo de la película o recubrimiento hidrofílico, son las siguientes:

$$p_{w2} = P_T - (P_T - p_{w1}) \text{EXP} (WVTR_m RT h_i / P_T D) \quad (\text{Ec.2.6})$$

$$p_{w4} = P_T - (P_T - p_{w3}) \text{EXP} (-WVTR_m RT h_o / P_T D) \quad (\text{Ec.2.7})$$

en donde P_T es la presión atmosférica total, que considerando la altura de la Ciudad de México, equivale a 78 kPa; T es la temperatura absoluta durante la prueba = 298°K; R = Cte. Universal de los gases = 0.000462 m³ kPa / g °K; D es el coeficiente de difusión del vapor de agua en el aire, el cual dadas las condiciones de la prueba, puede estimarse mediante la siguiente ecuación (Bennet y Myers, 1974) :

$$D = \frac{1 \times 10^{-3} T^{1.75} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2}}{P [(\Sigma_A v_i)^{1/3} + (\Sigma_B v_i)^{1/3}]^2} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

En donde M_A y M_B son los pesos moleculares del agua y del aire, respectivamente, T en °K, P es la presión absoluta en kPa, v_i representa el volumen de difusión atómica (de tablas) y D está dado en $m^2/día$.

Para el caso en particular $D = 2.819561 m^2/día$

$h_i = 1.5 cm$, es el espacio de aire entre la película y la superficie de la solución saturada de KNO_3 en el interior de la celda (vial), y $h_o = 1.8 cm$ es el espacio que se encuentra entre la película y la parte superior de la tapa del desecador que contiene a la celda.

Sustituyendo datos en las ecuaciones 2.6 y 2.7, se tiene que:

$$p_{w2} = 78 - (78 - 2.929475) \text{EXP} [(171.816051(0.000462) (298)(0.015) / 78(2.81956)] = \\ = 78 - (75.070525) e^{0.0016} = 2.80826 \text{ kPa}, \quad y$$

$$p_{w4} = 78 - (78 - 2.37525) \text{EXP} [(-171.816051(0.000462) (298)(0.018) / 78(2.81956)] = \\ = 78 - (75.62475) e^{-0.0019} = 2.51893 \text{ kPa}$$

5) Con los datos anteriores se puede obtener la tasa de transmisión de vapor de agua corregida con la siguiente ecuación :

$$WVTR_c = WVTR_m (p_{w1} - p_{w4} / p_{w2} - p_{w3}) \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Sustituyendo datos:

$$WVTR_c = 161.873525 \text{ g /m}^2 \text{ día}$$

6) Con la tasa de transmisión de vapor de agua corregida y considerando el grosor de la película o recubrimiento, entonces se puede calcular la permeabilidad al vapor de agua medida del recubrimiento hidrofílico con la ecuación siguiente:

$$WVP_m = WVTR_m (\text{grosor}) / p_{w1} - p_{w4} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Sustituyendo datos,

$$WVP_m = 171.816051 \text{ g /m}^2 \cdot \text{día} (0.152\text{mm}) / (2.929475 - 2.51893) \text{ kPa} =$$

$$= 64.0173185 \text{ g.mm / kPa m}^2 \text{ día}$$

7) La permeabilidad al vapor de agua corregida, puede entonces obtenerse con la siguiente ecuación:

$$WVP_c = WVTR_c (\text{grosor}) / (p_{w2} - p_{w3}) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Y sustituyendo datos, se obtiene que:

$$\begin{aligned} WVP_c &= 161.873525 \text{ g /m}^2 \text{ día (0.152mm) / (2.80826 - 2.37525) kPa =} \\ &= 56.822673 \text{ g.mm / kPa m}^2 \text{ día} \end{aligned}$$

8) Finalmente, el porcentaje de error se calcula de la siguiente manera :

$$\% \text{ error} = (WVP_m - WVP_c / WVP_c) 100 \quad (\text{Ec. 2.12})$$

el cual para el ejemplo es de:

$$\% \text{ error} = (64.0173185 - 56.822673 / 56.822673) 100 = 12.66$$

Estos cálculos se realizan para cada una de las películas de prueba formuladas y para cada grosor.

ANEXO 3

Gráficas de tamaño de partícula y distribución de emulsiones aceite en agua de goma de mezquite con diferente contenido de cera de candelilla.

ANEXO 4

Ajuste y estadística de la curvas de las figuras 7.2 a y 7.2b

Ajuste y estadística figura 7.2 a. Formulación MCO

$$Y = A + B1*X + B2*X^2 + B3*X^3$$

Parameter	Value	Error
A	-369.43779	0
B1	5248.03734	0
B2	-18560.17624	0
B3	21945.48637	0

R ²	SD	N	P
1	0	4	<0.0001

Ajuste y estadística figura 7.2 a. Formulación MCOM

$$Y = A + B1*X + B2*X^2 + B3*X^3$$

Parameter	Value	Error
A	-329.26831	0
B1	4232.7064	0
B2	-13537.59599	0
B3	14505.22112	0

R ²	SD	N	P
1	0	4	<0.0001

Ajuste y estadística figura 7.2 b. Formulación MC

$$Y = A + B1*X + B2*X^2 + B3*X^3$$

Parameter	Value	Error
A	-1035.04054	0
B1	10660.49811	0
B2	-31748.06896	0
B3	31202.79248	0

R ²	SD	N	P
1	0	4	<0.0001

Ajuste y estadística figura 7.2 b. Formulación MCB

Model: $y_0 + Ae^{(x/t)}$

Chi² = 44.94575

R² = 0.99299

y ₀	137.738	±22.4054
A1	6.61368	±8.71417
t1	0.16339	±0.06503