XOCHIMILCO SERVICIOS DE INFORMACIÓN
ARCHIVO HISTORICO

13652

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Evaluación de la morfología y permeabilidad al vapor de agua de recubrimientos formulados con polisacáridos para ser aplicados como tratamiento fitosanitario en mango (*Mangifera indica cv.* manila)

TESIS

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Biológicas

PRESENTA

Rafael Rufino Díaz Sobac

Comité Tutorial

Director. Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter

Asesor. Dra. Laura Josefina Pérez Florés

Asesor. Dr. Hugo Sergio García Galindo

México, D.F. Mayo 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
además cuenta con el apoyo del mismo Consejo,con el
convenio PFP-20-93

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

Rafael Rufino Díaz Sobac

El día 27 de Mayo del año de 2003

Jurado:

Director. Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter

Asesor. Dra. Laura Josefina Pérez Florés

Asesor. Dr. Hugo Sergio García Galindo

Sinodal: Dr. César Ignacio Beristain Guevara

Sinodal: Dra. Consuelo Lobato

Agradecimientos:

Con especial agradecimiento a las Instituciones que financiaron el presente trabajo de investigación:

- **CONACYT, a través del proyecto G-33565**
- **Programa Multidisciplinario de la Universidad Autónoma Metropolitana CBS-CBI "Conservación de frutas frescas y mínimamente procesadas"**
- **CONACYT, por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado**
- **A la Universidad Veracruzana, a través del Programa de Apoyo al Desarrollo Académico**

Resumen

Las mayores pérdidas en calidad y cantidad de frutas frescas ocurren entre la cosecha y el consumo. A través de una mayor comprensión del proceso de respiración de las frutas frescas, los recubrimientos comestibles pueden generar el mismo efecto que el almacenamiento en atmósferas controladas, al modificar la composición interna de gases y una protección adicional al funcionar como material de soporte y vehículo de aditivos, principalmente antimicrobianos. Diversos recubrimientos comestibles han sido desarrollados para preservar frutas tales como naranjas, manzanas, toronjas, duraznos, peras, tomates y mangos, obteniéndose resultados satisfactorios en cuanto al retardo en la velocidad de maduración, así como en la reducción en los daños causados por la antracnosis. No obstante existen también reportes, donde se demuestra la poca o nula efectividad de los recubrimientos, generando una mala calidad de las frutas. El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar recubrimientos compuestos utilizando como material hidrofóbico una mezcla de esteres de sorbitan; y como material estructural goma de mezquite y maltodextrina. La morfología y permeabilidad al vapor de agua, los mecanismos de difusión y la termodinámica de los procesos de adsorción fueron analizados; así como la capacidad para reducir los daños poscosecha causados por el hongo *Colletotrichum gloeosporides* y la larva de la mosca *Anastrepha oblicua* en mango var. manila. Los resultados obtenidos mostraron que con biopolímeros ramificados como la goma de mezquite, se obtuvo una mejor incorporación de los agentes tensoactivos, formando emulsiones de tamaño de partícula homogénea y de mayor estabilidad. Esto permitió obtener recubrimientos más homogéneos, fáciles de aplicar, flexibles y menos higroscópicos, que los obtenidos utilizando maltodxetrina como material estructural. Sin embargo, la higroscopicidad y la permeabilidad al vapor de agua fueron menores en recubrimientos de maltodextrina. Valores de permeabilidad al vapor de agua en recubrimientos de maltodextrina de 23.4 a 45.3 g·mm/kPa·d·m^2 y de 61. 6 a 78.2, g·mm/kPa·d·m^2 fueron obtenidos en gradientes de 92-53% y de 92-86% respectivamente; mientras que en recubrimientos de mezquite se observaron valores de permeabilidad al vapor de agua de 58.3 a 118.1 (g·mm/kPa·d·m^2) y de 94.7 a 246.6 (g·mm/kPa·d·m^2) para los mismas condiciones de prueba. Las ventajas de formular recubrimientos con biopolímeros también se observaron cuando estos fueron aplicados en frutos de mango, ya que aun cuando ambas formulaciones retardaron la velocidad de maduración por espacio de 10 días, los frutos recubiertos con la formulación de goma de mezquite conservaron mejores características sensoriales (color, aroma, firmeza). Ambas formulaciones, mostraron que el uso de recubrimientos redujo la incidencia de antracnosis en un 70% en los mangos recubiertos y no permitieron el desarrollo de larvas de mosca de la fruta. La aplicación de recubrimientos podría formar parte de un conjunto de tratamientos superficiales encaminados a garantizar la certificación fitosanitaria de frutas tropicales como el mango, además de que comprueba el extenso potencial de aplicaciones que puede tener la goma de mezquite.

Palabras clave: maltodextrina, goma de mezquite, recubrimientos, permeabilidad, mango, poscosecha, almacenamiento, antracnosis, mosca de la fruta.

Summary

The biggest losses in quality and quantity of fresh fruits happen in between harvesting and consumption. The savings obtained through the reduction post-harvest losses are considered as "a hidden crop." Through a bigger understanding of the process of breathing of the fresh fruits, edible coatings can provide an additional protection to fresh fruits and they can also generate the same effect than controlled atmospheres storage, by modifying the internal composition of gases. Diverse edible coatings have been developed to preserve fruits such as oranges, apples, grapefruits, peaches, pears, tomatoes and mangoes, obtaining satisfactory results in retarding the maturation rate, and reducing damages caused by antracnosis. Nevertheless, reports also exist where the little or null effectiveness of the coatings is demonstrated, generating a bad quality of the fruits. The success of an edible coating for fresh products depends totally on their barrier properties and of the control they can exercise in the internal composition of gases. The present work had as objectives to develop compound emulsion coatings using as structural material mesquite gum and maltodextrin; as hydrophobic material a mixture of sorbitan esters; and to evaluate their morphology; permeability to water vapor, hygroscopicity degree, and their possible capacity to reduce the damages caused by *Colletotrichum gloeosporides* and larvae of the fly oblique *Anastrepha* in mango var. manila. The results obtained showed that with a branched polysaccharide (mesquite gum), a better incorporation of the low molecular weight surface active molecules was obtained, forming emulsions of homogeneous particle size. This allowed to obtain more homogeneous emulsion coating, easy to apply, flexible and less hygroscopic than those obtained using maltodextrin as structural material. Permeability values to the water vapor in emulsion coating of maltodextrin from 23.4 to 45.3 g·mm/kPa·d·m^2 and of 61.6 to 78.2, g·mm/kPa·d·m^2 were obtained in humidity gradient values ranging between 92-86% and of 92-53% respectively; while in mesquite gum coatings permeability to water vapor ranged from 58.3 to 118.1 (g·mm/kPa·d·m^2) and 94.7 to 246.6 (g·mm/kPa·d·m^2) under the same test conditions. The advantages of formulating emulsion coatings with biopolymers were also observed when they were applied in mango fruits. Both formulations slowed the maturation rate by 10 days. The fruits covered with the mesquite gum formulation retained best the sensory characteristics (color, aroma, stability). Both formulations, showed that the emulsion coatings used reduced the antracnosis incidence in 70% in the covered mangoes and they didn't allow the development of fly fruit larvae. The emulsion coating application could be part of a group of superficial treatments guided to guarantee the fito-sanitary certification of tropical fruits.

Key words: maltodextrin, mesquite gum, emulsion coating, permeability, mango, post-harvest, storage, antracnosis, fruit fly.

INDICE vii

I. INTRODUCCION 1

II. ANTECEDENTES

2.1 Visión histórica y perspectivas de los recubrimientos 2

2.2 Películas y recubrimientos: Definiciones y oportunidades de aplicación 3

2.3 Características y condiciones para la formulación de recubrimientos 5

2.4 Materiales utilizados como recubrimientos 6

2.4.1 Características y propiedades de peliculas formuladas con biopolímeros de hidrocoloides 7

2.4.2 Características y propiedades de películas formuladas con lípidos 9

2.4. 3 Caracteristicas y propiedades de las películas compuestas 10

2.4.3.1 Peliculas bicapa 11

2.4.3.2 Peliculas emulsificadas 11

2.4.3.3 Mecanismos de emulsificación y estabilización de biopolímeros 14

2.5 Consideraciones importantes para la formación de recubrimientos emulsificados 16

2.5.1 Estructurales 16

2.5.2 Fase dispersa 16

2.5.3 Estabilidad de la emulsión 17

2.6 Mecanismos de difusión en recubrimientos 17

2.7 Permeabilidad 19

2.8 Uso de recubrimientos para el almacenamiento poscosecha de frutas 20

2.9 Efecto de la aplicación de recubrimientos en el metabolismo bioquímico de respiración 23

2.9.1 Respiración 23

2.9.2 Ciclo del ácido tricarboxílico 25

2.9.3 Transporte de electrones 25

2.9.4 Velocidad de respiración 25

2.9.5 Concentración de dióxido de carbono 26

2.9.6 Síntesis de etileno 27

2.10 Atmósferas modificadas por la acción de barreras físicas 28

2.10.1 Concentraciones criticas de CO_2 y O_2 durante el almacenamiento 29

2.11 Efecto de los recubrimientos sobre el control de plagas en frutas 29

III. JUSTIFICACION 30

IV. HIPOTESIS 31

V. OBJETIVOS 31

VI. MATERIALES Y METODOS 32

6.1 Materiales

6.1.1 Materiales estructurales 32

6.1.2 Mezcla hidrofóbica 33

6.1.3 Coadyuvantes 33

6.1.4 Frutos de mango 34

6.2 Formación de emulsiones para obtener recubrimientos

6.2.1 Maltodextrina 34

6.2.2 Goma de mezquite 34

6.3 Análisis de tamaño de partícula 34

6.4 Formación de recubrimientos 35

6.5 Espesor de los recubrimientos 35

6.6 Microscopía electrónica de barrido 35

6.7 Permeabilidad al vapor de agua 35

6.7.1 Estimación de la permeabilidad para condiciones estáticas 37

6.7.2 Efecto de la temperatura sobre la permeabilidad 38

6.8 Análisis de difusión 39

6.8.1 Cinéticas de adsorción de vapor de agua para el análisis de difusión 39

6.8.2 Análisis del mecanismo de transferencia de vapor de agua 39

6.8.3 Cálculo de los coeficientes de difusión 40

6.9 Construcción de isotermas de adsorción 40

6.9.1 Cálculo de parámetros termodinámicos 41

6.10 Aplicación de recubrimientos en mango var. Manila 42

6.10.1 Almacenamiento 42

6.10.2 Pérdida de Peso 42

6.10.3 Evaluación de daños causados por antracnosis y larvas 42

6.10.4 Incidencia de antracnosis 42

6.10.5 Intensidad de las alteraciones por antracnosis 43

6.10.6 Desarrollo de larvas 43

VII. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 Análisis de tamaño de partícula 44

7.3 Apariencia física y de microestructura de recubrimientos 46

7.3.1 Microestrutura 47

7.3 Permeabilidad al vapor de agua 49

7.4 Cinéticas de adsorción de vapor de agua para

el análisis de la difusión 57

7.4.1 Análisis del mecanismo de transferencia de vapor de agua 57

7.4.2 Estimación de la difusión 59

7.5 Isotermas de adsorción 62

7.5.1 Entalpía de adsorción 64

7.5.2 Entropía de adsorción 66

7.5.3 Energía libre de adsorción 68

7.6 Efecto del recubrimiento sobre la pérdida de peso poscosecha en mangp 68

7.7 Efecto sobre el desarrollo de larvas y daños por antracnosis 68

VIII. CONCLUSIONES 74

IX. BIBLIOGRAFÍA 75

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema del posible arreglo y distribución de moléculas de material hidrofóbico en un recubrimiento compuesto 11
Figura 2.2 Mecanismos de transferencia de moléculas de vapor de agua en recubrimientos emulsificados 12
Figura 2.3 Arreglo estructural de la goma arábiga durante el proceso de emulsificación 15
Figura 2.4 Descripción gráfica del proceso de difusión activa 18
Figura 6.1 Arreglo esquemático de las celdas de prueba para determinar la permeabilidad a los gases 36
Figura 6.2 Representación esquemática de las condiciones de prueba para el análisis de permeabilidad al vapor de agua 38
Figura 7.1 Distribución del tamaño de partícula de la mezcla hidrofóbica incorporada a la hidrodispersión de maltodextrina 45
Figura 7.2 Distribución del tamaño de partícula de la mezcla hidrofóbica incorporada a la hidrodispersión de goma de mezquite 45
Figura 7.3 Aspecto de los recubrimientos formulados con maltodextrina 46
Figura 7.4 Aspecto de los recubrimientos formulados con goma de mezquite 47
Figura 7.5 Microfotografia del recubrimiento formulado con maltodextrina 48
Figura 7.6 Microfotografía del recubrimiento formulado con goma de mezquite 48
Figura 7.7 Cinética de adsorción de humedad del recubrimiento formulado con maltodextrina 56
Figura 7.8 Cinética de adsorción de humedad del recubrimiento formulado con maltodextrina/0.20 MH 56
Figura 7.9 Zonas de difusión identificadas en recubrimientos formulados con goma de mezquite/0.20 MH 58
Figura 7.10 Zonas de difusión identificadas en recubrimientos formulados con maltodextrina/0.20 MH 58
Figura 7.11 Representación gráfica de la ecuación de Fick, para el cálculo del coeficiente de difusión en recubrimientos de maltodextrina/0.20 MH 60
Figura 7.12 Representación gráfica de la ecuación de Fick, para el cálculo del coeficiente de difusión en recubrimientos de goma de mezquite/0.20 MH 60
Figura 7.13 Isoterma de adsorción de recubrimiento formulado con

Maltodextrina 63
Figura 7.14 Isoterma de adsorción de recubrimiento formulado con goma de mezquite 63
Figura 7.15 Entalpia diferencial de adsorción de recubrimiento formulado con maltodextrina 65
Figura 7.16 Entalpia diferencial de adsorción de recubrimiento formulado con goma de mezquite 65
Figura 7.17 Entropía de adsorción de recubrimiento formulado con maltodextrina 67
Figura 7.18 Entropía de adsorción de recubrimiento formulado con goma de mezquite 67
Figura 7.19 Energía libre de adsorción de recubrimiento formulado con maltodextrina 69
Figura 7.20 Energía libre de adsorción de recubrimiento formulado con goma de mezquite 69
Figura 7.21 Pérdida de peso durante el almacenamiento poscosecha de mango 70
Figura 7.22 Apariencia de mangos var. manila recubiertos 74
Figura 7.23 Apariencia de mangos var. manila no tratados 74

Indice de Tablas

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas y de barrera de peliculas y recubrimientos biodegradables 4
Tabla 2.2 Tipos y usos posibles de recubrimientos 6
Tabla 6.1 Sales que generan humedades relativas constantes 41
Tabla 7.1 Tamaño de partícula promedio y rango de dispersión en emulsiones formuladas con maltodextrina y goma de mezquite 44
Tabla 7.2 Efecto del gradiente de humedad relativa de prueba sobre la permeabilidad al vapor de agua (PVA) en recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite 50
Tabla 7.3 Efecto de la temperatura sobre la permeabilidad al vapor de agua en recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite 54
Tabla 7.4 Energía de activación para la permeabilidad al vapor de agua en recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite 55
Tabla 7. 5 Valores de difusión constante en recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite 61

Tabla 7.6 Valores de monocapa estimados con el Modelo de GAB 64

Tabla 7.7 Daño por antracnosis observado en frutos de mango durante el almacenamiento poscosecha a 15^0 y 25^{0}C 71

Tabla 7.8 Índice de intensidad del daño por antracnosis durante el almacenamiento poscosecha a 15^0 y 25^{0}C 73

I. INTRODUCCION

Las frutas y los vegetales desarrollan un deterioro progresivo inmediatamente después de ser cosechados. Las mayores pérdidas en calidad y cantidad de frutas frescas ocurre en el período que comprende de la cosecha al consumo. A nivel mundial se considera que hasta un 50% de la cosecha de productos hortofrutícolas se pierde debido al manejo y almacenamiento deficiente, y en un alto porcentaje a los daños causados por el desarrollo de hongos y larvas de insectos. En los últimos cinco años, por parte de los consumidores de frutas y vegetales, se ha observado un incremento en la demanda de productos que mantengan su apariencia natural tanto como sea posible o que se conserven por sistemas de mínimo procesamiento. Al mismo tiempo, los productores hortofrutícolas han comprendido la impostergable necesidad de reducir las pérdidas poscosecha, así como de contar con tratamientos fitosanitarios que ofrezcan inocuidad microbiológica y sean considerados como seguros para los consumidores finales.

Con base en un mayor conocimiento de los procesos de respiración y de intercambio gaseoso de las frutas frescas, ha sido posible desarrollar diversas técnicas que tienen como objetivo retardar la maduración y prolongar el tiempo de almacenamiento. El almacenamiento en refrigeración y en atmósferas controladas y modificadas se han utilizado para reducir los cambios en la calidad y las pérdidas en cantidad durante el almacenamiento poscosecha. No obstante, su implementación y operación requiere de grandes inversiones económicas.

La aplicación de películas y recubrimientos sobre frutas y vegetales, es una alternativa para extender el tiempo de almacenamiento poscosecha ya que tienen la capacidad de retardar la velocidad de respiración, la pérdida de vapor de agua y controlar y/o prevenir el crecimiento de larvas y hongos. El ampliar el tiempo de almacenamiento poscosecha utilizando recubrimientos, puede considerarse como un sistema análogo al de atmósferas modificadas ya que la permeabilidad diferencial de los recubrimientos a los gases y vapor de agua, crea una atmósfera interna, de baja concentración de oxigeno y alta de dióxido de carbono; que genera una reducción en la velocidad de respiración, en la producción de etileno, y en la pérdida de humedad. La aplicación de recubrimientos puede también considerarse como un sistema de biocontrol poscosecha de enfermedades y daños causados por microorganismos, sustituyendo parcialmente a los fungicidas, o bien como tratamiento cuarentenario, actuando solo o en combinación con otros tratamientos. Para el caso específico del mango *var. manila* que se produce en México, el principal problema de conservación y comercialización radica en la alta susceptibilidad

al desarrollo de daños causados por la antracnosis, generada por la presencia del hongo *Colletotrichum gloeosporides* que se manifiesta con el desarrollo de manchas café oscuras en la cáscara, ablandamiento de la pulpa y la pudrición del fruto. También la infestación de larvas de la mosca de la fruta del género *Anastrepha*, considerada como la principal plaga de los frutales de México, debido a que daña directamente a los frutos de mayor importancia económica, y constituye la principal limitante para obtener la certificación fitosanitaria necesaria para la movilización y comercialización tanto en el mercado nacional como para la exportación.

II. ANTECEDENTES

2.1 Visión histórica y perspectivas de los recubrimientos comestibles.

El concepto de emplear películas como recubrimiento de protección para los alimentos no es nuevo. Existen reportes que indican que desde el siglo XII, en China las frutas cítricas como limas y naranjas eran recubiertas con ceras para retardar la pérdida de peso, con lo cual se retardaba la desecación pero en algunas ocasiones se causaba fermentación (Baldwin y col., 1995). A pesar de que en estos primeros intentos de recubrir frutas no se percibió que la función total de los recubrimientos era la de reducir el intercambio gaseoso durante la respiración, si se demostró que las frutas recubiertas podrían ser almacenadas por periodos más amplios que los frutos no recubiertos. Las ceras han sido utilizadas desde hace ya muchos años para reducir los procesos de deterioro fisiológico y el crecimiento de microorganismos, y para controlar el intercambio gaseoso, entre el fruto o vegetal y el medio de almacenamiento (Nísperos-Carriedo y Baldwin, 1996). La aplicación de recubrimientos en carnes utilizando ceras y gelatina fue utilizada desde 1800 para reducir la desecación y la proliferación de microorganismos (Guilbert, y col., 1996). En 1930, ceras fundidas, cera de carnauba, parafinas y emulsiones aceite/agua llegaron a estar disponibles comercialmente como recubrimientos para peras y manzanas, y para frutas y vegetales frescos en general (Park, 1999). Patentes de películas comestibles para extender la vida de almacenamiento de alimentos datan desde 1950, y comprenden películas para carnes congeladas, para carnes de aves y para productos marinos, fabricados usando alginatos, grasas, gomas y almidones (Guilbert y col., 1996). Durante los últimos años han surgido nuevos tipos de recubrimientos comestibles desarrollados para aplicaciones específicas. Estos recubrimientos han sido formulados utilizando proteínas (caseína, zeína de maíz y gelatina), polisacáridos (almidones, celulosa y sus derivados, y alginatos), resinas, ceras (carnauba, candelilla, abeja y de maíz), y lípidos (ácidos grasos saturados, insaturados y

esterificados; mono y di-glicéridos acetilados) (Nísperos-Carriedo y Baldwin, 1996).

En los últimos cinco años han sido diseñados películas y recubrimientos biopoliméricos utilizando materiales biológicos (Guilbert y col., 1996; Marshall, 1997; Krochta y De Mulder-Johnston, 1997; Park, 1999) que tienen la ventaja sobre los sintéticos, que pueden ser biodegradables; por lo que pueden ser usados de manera efectiva para hacer recubrimientos que reemplacen a los plásticos. El desarrollo de películas poliméricas comestibles y biodegradables, usadas para prolongar el tiempo de almacenamiento poscosecha de frutas y vegetales, podría considerarse como una de las más novedosas e interesantes aplicaciones de la tecnología de recubrimientos en la conservación de alimentos, ya que los empaques poliméricos comestibles y biodegradables, ofrecen una alternativa de conservación sin costosos riesgos ambientales. No obstante debe considerarse que las películas comestibles actualmente no están diseñadas para reemplazar totalmente a los empaques sintéticos (Marshall, 1997).

Para que un material sea llamado biodegradable, este debe ser degradado completamente a CO_2, agua, metano y/o biomasa por la acción de microorganismos. La biodegradación incluye dos pasos: a) despolimerización (rompimiento de las cadenas), y b) mineralización a CO_2, agua y sales principalmente; e involucra 3 elementos claves: 1) microorganismos apropiados; 2) condiciones ambientales apropiadas y c) un sustrato polimérico biodegradable. Adicionalmente, se requiere el uso de temperatura y pH apropiados así como disponibilidad de nutrientes y oxígeno para el óptimo crecimiento de microorganismos, que conduzcan a un proceso adecuado de biodegradación (Krochta y De Mulder Johnston, 1997). En los últimos años se han investigado y desarrollado nuevas formulaciones de recubrimientos a partir de materiales biopoliméricos que permitan la conservación de frutas mediante tecnologías de procesamiento mínimo (Avena y col., 1993; Baldwin y col., 1995; Guilbert y col., 1996; Nísperos-Carriedo y Baldwin, 1996).

En la tabla 2.1 se puede observar de manera comparativa las propiedades de barrera al vapor de agua y oxígeno, así como las propiedades mecánicas de diferentes recubrimientos formulados con polímeros biodegradables.

2.2 Películas y recubrimientos: Definiciones y oportunidades de aplicación.

La refrigeración, el empaque en atmósferas modificadas y la bioconservación son de las opciones tecnológicas que pueden ayudar a prolongar la vida de anaquel de las frutas y vegetales frescos sin afectar la calidad sensorial y la composición química.

Para la bioconservación, un aspecto importante es el diseño y aplicación de cubiertas

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas y de barrera de películas y recubrimientos biodegradables.

Material	Barrera a la humedad	Barrera al oxígeno	Propiedades mecánicas
Biodegradables			
Celofán	Moderado	Bueno	Bueno
NC-W/Celofán	Bueno	Bueno	Bueno
Acetato de celulosa	Moderado	Pobre	Moderado
Almidón/PVOH	Pobre	Bueno	Bueno
PHB/V	Bueno	Bueno	Moderado
PLA	Moderado	Pobre	Bueno
Películas Comestibles			
Metil celulosa	Moderado	Moderado	Moderado
HPMC	Moderado	Moderado	Moderado
HPMC:SA-PA/cera	Bueno	Moderado	NA
Almidón alta amilosa	Pobre	Moderado	Moderado
Colágeno	Pobre	Bueno	Moderado
Gelatina	Pobre	Bueno	NA
Zeina	Moderado	Moderado	Moderado
Gluten	Moderado	Bueno	Moderado
SPI	Pobre	Bueno	Moderado
Caseína	Pobre	Bueno	NA
Caseína-Cera abeja	Moderado	Bueno	NA
WPI	Pobre	Bueno	Moderado
WPI-Cera de abeja	Moderado	Bueno	NA
Cera de abeja	Bueno	Pobre	Pobre

EtOH = Etanol
PLA = Poli (Acido láctico)
HPMC = Hi-droxipropilMetilcelulosa
SA = acido esteárico
NC-W = Nitrocelulosa – Cera
SPI = Proteína de Soya
NA = No aplica
WPI = Proteína de suero
PA = Acido palmitico
PVOH=Polivinilalcohol
PHB/V = Poli (3-Hidroxibutirato)-co-(3-hidroxivalerato)

Fuente: Krochta y De Mulder Johnston, 1997

y materiales de empaque adecuados para un mínimo procesamiento de frutas y vegetales. En general, las cubiertas comestibles pueden ser aplicadas directamente a la superficie del alimento como una barrera adicional de protección para mantener la calidad y estabilidad de un alimento. Para el caso de frutas y vegetales, las películas formuladas con polímeros comestibles y biodegradables ofrecen una alternativa de empaque sin causar daño al medio ambiente y tienen el potencial para reemplazar totalmente empaques de materiales sintéticos y no biodegradables.

Generalmente, un recubrimiento es una delgada capa de material comestible formada sobre un alimento a partir de una emulsión o hidrodispersión que es aplicado, por atomización, inmersión, ó aplicación mecánica o manual con brochas.

Por el contrario una película comestible es preformada y colocada sobre o entre los componentes del alimento (Bósquez y col., 2000). Las funciones a desarrollar se presentan en la tabla 2.2 y pueden describirse como: inhibir la migración de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y lípidos; funcionar como agente acarreador de ingredientes ó aditivos (antioxidantes, antimicrobianos, saborizantes); y/o mejorar las características de manejo del alimento (Krochta y De Mulder Johnston, 1997).

2.3 Características y condiciones para la formulación de recubrimientos.

La selección de los materiales utilizados para formar recubrimientos, se realiza en función de las condiciones a las que será sometido el recubrimiento y de las características que posee cada uno. En general, las películas y recubrimientos deben actuar como barreras diferenciales para el control de difusión de la humedad, solutos y gases, además de ser inocuas. Estas propiedades tienen una estrecha dependencia con el tipo de material usado, la técnica de formulación y de aplicación, así como las condiciones de secado (Guilbert y col., 1996). Para que un biopolímero pueda ser considerado con buenas propiedades de barrera debe cumplir condiciones como:

- Poseer una estructura compleja de manera que la barrera formada sea eficiente contra la difusión de gases.
- Ausencia de grupos químicos que interactúen con las moléculas de los gases que se difunden a través de la barrera.
- Baja sensibilidad a los cambios de estructura, en un rango de temperatura al que es expuesto generalmente.

TABLA 2.2 Tipos y usos posibles de recubrimientos

Tipo de recubrimiento	Usos
Lípidos	Retardar la migración de humedad.
Hidrocoloides, lípidos y compuestos	Retardar la migración de gases (O_2, CO_2)
Hidrocoloides	Modificar la migración de grasas y aceites.
Hidrocoloides, lípidos y compuestos	Retardar la migración de solutos,
Hidrocoloides, lípidos y compuestos	Proveer integridad estructural y maleabilidad, retener compuestos volátiles, transportar aditivos alimenticios.

Fuente: Greener y Fennema, 1994.

2.4 Materiales utilizados como recubrimientos

Los materiales que se pueden utilizar para la formulación de recubrimientos se agrupan en tres grandes grupos: lípidos, hidrocoloides y mezclas de ambos (Greener y Fennema, 1994; Baldwin y col., 1995). En la tabla 2.2 se presentó una descripción general de los materiales y las posibles aplicaciones de los recubrimientos:

Las ceras (camauba, candelilla), aceites (mineral y vegetal), parafinas, ácidos grasos, glicéridos acetilados y resinas se pueden emplear en la formulación de recubrimientos lipídicos (Hernández, 1994; Gontard y col., 1995; Baldwin y col.,1997). El uso de estos recubrimientos es limitado por la carencia de integridad estructural y maleabilidad al formar las películas y/o recubrimientos. No obstante son consideradas como barreras efectivas al vapor de agua, al intercambio gaseoso, la migración de solutos y al control de la pérdida de humedad.

- Los carbohidratos como almidones, gomas de plantas (alginatos, pectinas, goma arábiga), y almidones modificados; y proteínas del suero de leche, gluten de trigo y zeínas son los componentes más comúnmente utilizados en recubrimientos clasificados como hidrocoloides. La utilización de los hidrocoloides se debe a las modificaciones que origina en las propiedades reológicas de sistemas acuosos, actuando como agentes gelificantes y espesantes, así como aumentando la viscosidad. En la formulación de recubrimientos confieren características como: adherencia, homogeneidad, integridad estructural, poca susceptibilidad a daños mecánicos y su acción como barrera restringe la migración de gases, grasas, aceites y solutos; pero son consideradas barreras pobres al transporte de vapor de agua.
- El uso de dos o más materiales de estos grupos (lípidos e hidrocoloides) combinan las ventajas de las características individuales como barreras al formar un recubrimiento (Martín-Polo y col., 1992a;

Gontard y col., 1994; Koelsch, 1994; McHugh y Krochta, 1994d; Debeaufort y Voilley, 1995).

2.4.1 Características y propiedades de películas formuladas con biopolímeros.

Las películas constituidas por polisacáridos o proteínas tienen buenas propiedades mecánicas y organolépticas; entre estos biopolímeros, los más utilizados incluyen caseínas, proteínas de suero de leche, zeína de maíz, alginatos, almidones derivados de celulosa, pectina y otros polisacáridos de alto peso molecular como las gomas. Los biopolímeros usados para la formación de recubrimientos se clasifican de acuerdo a su composición, carga eléctrica y solubilidad en agua. Sus películas se preparan a partir de la dispersión acuosa del polímero de carácter hidrofílico y naturaleza coloidal. La entalpía de solvatación y el valor elevado de entropía favorecen la dispersión del hidrocoloide al verse incrementada la energía libre de solvatación lo suficiente para superar las fuerzas de atracción entre las partículas. Las dispersiones coloidales de polímeros se estabilizan mediante mecanismos eléctricos, en los que la macromolécula se hidrata lo suficiente como para generar una carga en la superficie de las partículas coloidales y originar repulsiones electrostáticas que mantienen la dispersión.

Las películas de biopolímeros favorecen la integridad estructural de los productos en los que se aplican y poseen propiedades de barrera contra el dióxido de carbono y oxígeno al contener al menos uno de los siguientes grupos funcionales en su estructura:

-OH -CN -Cl -F $-COOCH_3$

los cuales crean fuertes interacciones entre las cadenas de polímero, permitiendo solamente un mecanismo de transferencia de masa mediante difusión activa, restringiendo a su vez el movimiento de cadenas que permitiría, en el caso contrario, la transferencia de los gases a través de un mecanismo de difusión capilar. No obstante, todos estos grupos, exceptuando al cloro, interaccionan con el agua mediante puentes de hidrógeno, lo que da como resultado una alta sensibilidad de las películas a la humedad, y escasa propiedad de barrera contra el vapor de agua (Gennadios y col. 1994).

El grado de transferencia de vapor de agua depende del número de grupos polares que contiene el polímero. Asimismo, el nivel de humedad mantiene una fuerte influencia sobre la transferencia de gases, ya que a valores altos de humedad relativa aparecen modificaciones en la estructura por hidratación e hinchamiento, debido a la tendencia del agua absorbida a agrupar las moléculas de polímero en un arreglo distinto al original, lo que probablemente conduce a la formación de canales o fisuras que incrementan el grado de transferencia mediante un mecanismo de difusión capilar. La carga de un biopolímero puede ser determinante para la

formación de un recubrimiento. Para algunas aplicaciones una ventaja puede ser la combinación de biopolímeros de carga opuesta, tales como, gelatina y goma arábiga (Greener y Fennema, 1994).

El mecanismo de formación de las peliculas de biopolímeros puede llevarse a cabo mediante coacervación simple, coacervación compleja o coagulación térmica (Guilbert y col., 1996).

- El fenómeno de la *coacervación simple* se presenta cuando el polímero en dispersión experimenta precipitación o cambio de fase después de la evaporación del solvente durante el secado, lo que origina un rompimiento de los segmentos del polímero y su reordenación en una matriz o gel a través de enlaces iónicos o de puentes de hidrógeno. También aparece después de adicionar un solvente en el que el polímero es insoluble o al reajustar el pH del sistema, el cual favorece el entrecruzamiento de las moléculas y su precipitación.
- El mecanismo de *coacervación compleja* implica la dispersión individual de dos polímeros de carga opuesta y su incorporación mutua a fin de favorecer la precipitación a través de un fenómeno de neutralización de cargas.
- La *coagulación térmica* ocurre en polímeros que poseen numerosos grupos hidrofóbicos, los cuales interaccionan al incrementarse la temperatura de sus dispersiones hasta fusionar la estructura de agua atrapada en la vecindad de estos grupos, por lo que se asocian por medio de atracciones hidrofóbicas.

Se han desarrollado diversas formulaciones de recubrimientos utilizando materiales como gelatina, caseína, proteína de soya, proteína de suero, gluten de trigo y zeínas; así como también derivados de celulosa, como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa e hidroxipropilcelulosa (Koelsch y Labuza, 1992; Gennadios y col., 1993; Avena-Bustillos y col., 1993; Maynes y Krochta, 1994; McHugh y Krochta, 1994b; Park y col., 1994a,b). Estos recubrimientos sirven como barrera al O_2 y CO_2, y la mayoría poseen propiedades mecánicas aceptables, por lo que pueden ser utilizados para proporcionar integridad estructural. Sin embargo, debido a la naturaleza hidrofílica de estos materiales, la adsorción de humedad tiene un efecto plastificante o de hinchamiento que da como resultado la pérdida de la estabilidad estructural por la disolución y la formación de fisuras o huecos que ocasionan un incremento en la permeabilidad al vapor de agua y a los gases (Krochta, 1992). Este efecto, limita el uso de recubrimientos de carácter hidrofílico en condiciones de almacenamiento que involucren humedades relativas altas.

También se han empleado polisacáridos como almidones, almidones modificados químicamente (dextrinas y maltodextrinas), y gomas de plantas (alginatos, pectinas y goma arábiga). El uso de gomas para formar recubrimientos es muy limitado, Martín-Polo y Voilley, (1990) reportaron el uso de recubrimientos formulados con goma arábiga debido a sus características de coloide estabilizante y por su adhesividad adecuada. Mazza y Qi (1991) experimentaron el uso de recubrimientos formulados con goma arábiga en combinación con cloruro de calcio, como inhibidores del oscurecimiento post-cocción en papas. No obstante, una aplicación más amplia en la formulación de emulsiones para formar películas o recubrimientos tanto de esta goma como de otras de características estructurales similares como la de mezquite aún no ha sido estudiadas.

2.4.2 Características y propiedades de películas formuladas con lípidos.

Las sustancias lipídicas en estado sólido aparecen en numerosas formas cristalinas, por lo que cada una de estas constituyen películas que posean diferentes propiedades de barrera. Gracias a su naturaleza hidrofóbica que minimiza las interacciones con agua, todas se emplean como barrera contra la transferencia de humedad mediante un mecanismo de difusión capilar. Las películas de lípidos se forman a partir de la solidificación de sus dispersiones por enfriamiento, ya que para su preparación requieren de un calentamiento previo que favorezca su aplicación. La velocidad de enfriamiento determina en gran parte las propiedades físicas de la película resultante. Entre los lípidos utilizados sobresalen los ácidos grasos, los acilgliceroles y las ceras. Cualquier condición que produzca placas de cristales, grandes y fuertemente empacados en forma paralela al plano de la base a recubrir, tenderá a reducir el grado de transferencia.

Los recubrimientos hechos de lípidos son frecuentemente usados como barreras al vapor de agua; no obstante, su aplicación está limitada debido a que carecen de integridad estructural y durabilidad. Materiales hidrofóbicos como ceras y ésteres de ácidos han sido aplicados como recubrimientos (Kamper y Fennema, 1985; Kester y Fennema, 1989a; Hernández y Baker, 1991; Baldwin y col. 1997), observándose que representan excelentes barreras que limitan la transferencia de vapor de agua, no obstante no tienen la capacidad de formar películas con estabilidad y maleabilidad adecuada para su manejo. La resistencia al transporte de vapor de agua de un recubrimiento elaborado con lípidos, está influenciada por la polaridad de la molécula del lípido; lípidos con tendencia hidrofílica son generalmente menos efectivos como barreras que los lípidos no polares; esto es causado por la migración y sorción de las moléculas de agua en los grupos

polares del lípido, facilitándose así, el transporte de agua.

También, los lípidos que existen en estado líquido ofrecen menor resistencia a la transmisión de gas y vapor de agua que aquellos que se encuentran en estado sólido; lo cual indica que la movilidad molecular de los lípidos disminuye sus propiedades de barrera (Kester y Fennema, 1989 a,c). La diferencia en la permeabilidad entre lípidos líquidos y sólidos puede ser explicada en términos de solubilidad al vapor de agua en la fase líquida y/o la organización molecular del lípido (Fennema y col. 1994). El uso de estas películas en forma individual es limitado, debido a que la mayoría poseen escasa integridad estructural y bajo nivel de estabilidad. Estos inconvenientes hacen necesaria la combinación de estas sustancias en una matriz de soporte.

2.4.3 Características y propiedades de las películas compuestas.

La formación de peliculas compuestas combina las ventajas de barrera contra el vapor de agua de los lípidos y la capacidad cohesiva de la estructura de hidrocoloides en el que además se limita la transferencia de gases. Estas peliculas están constituidas por una capa de lipido adherida a otra de hidrocoloide, formando una bicapa, o por la incorporación de ambos materiales para formar una emulsión.

Los recubrimientos bicapa y multicapa emulsificadas se han formulado para combinar las ventajas estructurales de los hidrocoloides y de barrera al vapor de agua de los lipidos, minimizando así las desventajas de cada uno de los componentes. En estas mezclas se pueden presentar diferentes tipos de interacciones entre las sustancias hidrofóbicas y el agente formador de la película, tales como reacciones químicas; dispersión del material hidrofóbico y adsorción sobre el material. En la figura 2.1, se presenta un esquema teórico propuesto por Yamada y col., (1995); que indica la posible distribución y orientación de las moléculas hidrofóbicas en una hidrodispersión formada por un polisacárido de matriz estructural hidrofílica.

Teóricamente se considera que en una hidrodispersión formulada para obtener un recubrimiento, las moléculas de lipido se orientan en forma de esferas o "pilas compactas" estabilizadas por interacciones hidrofóbicas, las cuales se distribuyen en la matriz estructural formando una capa hidrofóbica. Investigaciones previas (Martin-Polo y col., 1992b) han demostrado que los recubrimientos obtenidos por bicapas son los más eficientes contra la transferencia de vapor de agua. Sin embargo, la primera desventaja de los recubrimientos bicapa es que su preparación requiere de cuatro etapas, dos capas y dos estados de secado; esta es la

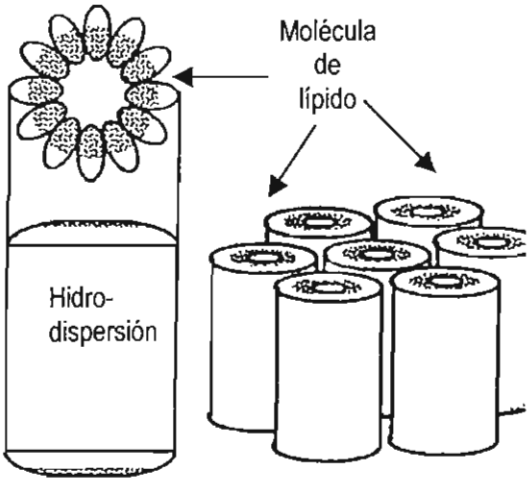


Figura 2.1 Esquema del posible arreglo y distribución de moléculas de material hidrofóbico en un recubrimiento compuesto.

Fuente: Yamada y col., 1995

razón por la que se ha propuesto usar recubrimientos emulsificados en los cuales el material graso y el agente formador del recubrimiento están asociados en una emulsión, la cual es aplicada en la superficie de un fruto y solo requiere una etapa de secado.

2.4.3.1 Películas bicapa.

Al no desarrollarse una película de un solo constituyente, la cual sea soluble en agua y con propiedades efectivas de barrera contra el vapor de agua, una posible solución es la formulación de películas compuestas en la que se combinan las excelentes propiedades de barrera de peliculas lipidicas y la baja permeabilidad de los gases en películas de polisacárido, a fin de formar una película bicapa. En estas estructuras, el recubrimiento de hidrocoloide constituye el soporte necesario para incorporar una película homogénea de lípido, que en conjunto, limiten la transferencia de gases y vapor de agua. Estos sistemas precisan de una alta afinidad entre sus componentes, así como de una elevada capacidad para formar peliculas. Sin embargo, existen algunos ácidos grasos participantes en formulaciones bicapa, los cuales no se distribuyen adecuadamente al solidificarse y solo alcanzan a aglomerarse en lentejuelas. Además, la aplicación del recubrimiento bicapa a productos alimenticios requiere de dos periodos de secado y de un calentamiento previo del componente lipídico, a fin de facilitar su aplicación. Esto no sucede con el uso de recubrimientos de emulsión, los cuales regularmente se aplican a temperatura ambiente e incluyen un solo periodo de secado (Debeaufort y Voilley, 1995).

2.4.3.2 Películas emulsificadas.

Una emulsión es un sistema disperso que contiene por lo menos dos fases liquidas no miscibles. Estos sistemas representan una herramienta importante en la elaboración de peliculas a la medida de las necesidades del alimento por recubrir, al favorecer la formación de estructuras constituidas por diversos tipos de sustancias en diferentes proporciones. En este tipo de películas, la transferencia de masa se da

a través de la matriz estructural, la cual constituye la fase continua de la emulsión y las propiedades de barrera están determinadas por el grado de transmisión tortuosa de los gases o vapor de agua alrededor de partículas hidrofóbicas dispersas en forma homogénea. En la figura 2.2, se presenta un esquema donde se ilustran los posibles mecanismos de transferencia de moléculas de gas permeante, a través de un recubrimiento emulsificado.

Si existe una distribución homogénea del material hidrofóbico (Fig. 2.2A), la tortuosidad del recubrimiento se incrementa y en consecuencia se incrementa la resistencia a la permeación, ya que el camino a recorrer por las moléculas del gas permeante es más complejo. Cuando la distribución del material hidrofóbico no es homogénea y se presentan mecanismos de coalescencia (Fig. 2.2B), existen zonas altamente hidrofílicas por donde la difusión del gas permeante encuentra poca resistencia, por lo que la permeabilidad aumenta, así como también la probabilidad de una pérdida de la estabilidad estructural del recubrimiento como consecuencia de la hidratación. Una situación similar se observa en la figura 2.2C, donde la presencia de moléculas hidrofóbicas grandes, y de distribución no homogénea facilita el paso de las moléculas del gas permeante. También la permeabilidad de un recubrimiento se incrementa

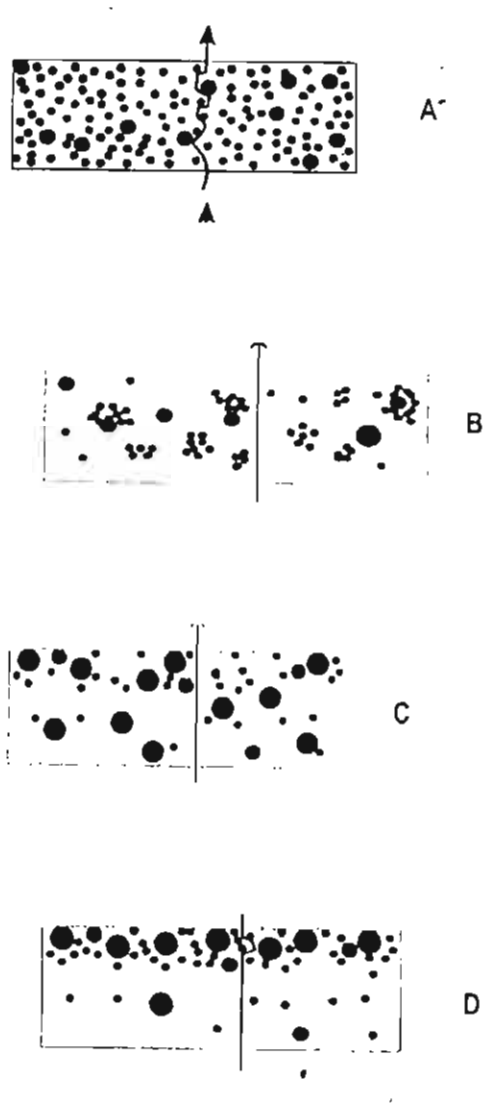


Figura 2.2 Posibles mecanismos de transferencia de moléculas de vapor de agua en recubrimientos emulsificados: A. Emulsión homogénea; B. Coalescencia; C. Heterogénea; D. Separación de fases, bicapas.

Fuente: Debeaufort, F. y Voilley, A. 1995.

cuando por efecto de la desecación del recubrimiento durante su formación en la superficie de algún material, se presentan fenómenos de cremado y coalescencia (Fig. 2.2D), dando lugar a la formación de una "barrera bi-capa", con una cara hidrofóbica, y una hidrofílica, fácilmente hidratable con las consecuencia en la pérdida de la estabilidad estructural.

En estas películas, el componente hidrocoloide además de proveer la cohesión estructural, adhiere la estructura a las superficies hidrofílicas y reduce la apariencia cerosa de la película suministrada por el componente graso. Sin embargo, la diferencia intrínseca de la polaridad entre el soporte estructural y las substancias hidrofóbicas podría no permitir la formación de una emulsión estable, ya que las partículas de la fase dispersa se unen por floculación , la cual comúnmente precede a la coalescencia.

La permeabilidad a los gases en un recubrimiento emulsificado de matriz hidrofílica depende de la forma de preparación (Martín-Polo y col., 1992), tipo y estructura de los componentes (Shellhammer y Krochta, 1997), localización y concentración del material hidrofóbico adicionado (Debeaufort y col, 1993; Sapru y Labuza, 1994), tamaño de partícula en la emulsión (McHugh y Krochta, 1994a), asi como del gradiente de presiones de vapor de agua, al cual esta sometido el recubrimiento, tanto por las diferencias en la magnitud de la fuerza conductora de la difusión, como por el efecto que tiene la humedad relativa de equilibrio (a_w) que alcanza el recubrimiento, en virtud de que al desplazarse el gradiente a zonas de humedad relativa alta, puede adsorberse agua, incrementando la permeabilidad (Gontard y col, 1993; McHugh y col, 1993).

Diversas investigaciones (Hagenmaier y Shaw, 1990; Martin-Polo y col, 1992b; McHugh y Krochta, 1994d; Debeaufort y Voilley, 1995) han reportado la formulación de emulsiones, para preparar recubrimientos hidrofóbicos, donde lípidos insaturados (C 18:1 ó C 18:2) ó ácidos grasos esterificados incorporados a una matriz estructural hidrofílica de caseína, zeína de maiz ó derivados de celulosa, actúan como hidro-repelentes para reducir la adsorción de vapor de agua. Se sugiere el uso de componentes que posean una estructura compleja, en lugar de materiales de cadena lineal, ya que estos últimos presentan una barrera más limitada para la transferencia de vapor de agua y gases (Gennadios y col., 1993). También las especies químicas de bajo peso molecular, utilizadas como "soporte" de la formulación, han mostrado tener una alta permeabilidad. Debeufort y col., (1993) propusieron que a mayor densidad y grado de cristalinidad de las estructuras poliméricas presentes, disminuye la permeabilidad en las películas formuladas como recubrimientos. Se recomienda una selección

adecuada del material hidrofóbico propuesto como agente emulsificante, pues se ha observado que los emulsificantes no-iónicos pueden ser más efectivos para reducir la permeabilidad al vapor de agua en formulaciones desarrolladas para obtener películas (Hagenmaier y Shaw, 1990).

2.4.3.3 Mecanismos de emulsificación y estabilización de biopolímeros.

Los hidrocoloides se emplean en alimentos para prevenir o por lo menos retardar alguno o varios fenómenos físicos como lo son (Dickinson, 1993): la sedimentación de partículas sólidas suspendidas; el cremado de gotas de aceite o burbujas; la cristalización de agua ó azúcar; agregación o desagregación de partículas dispersas; y la sinéresis de sistemas gelificados. Por lo tanto, los hidrocoloides alimenticios afectan una gran variedad de propiedades funcionales, ya que actúan como: agente ligante, clarificante, enturbiante, emulsificante, gelificante, espesante y agente formador de películas entre otros. Con respecto a sistemas con partículas dispersas y emulsiones, el término estabilidad se refiere a la capacidad de mantener una estructura homogénea aparente del sistema a través de la prevención del cremado o sedimentación discernible, o de cualquier separación de grasa libre o suero acuoso (Dickinson, 1988).

Un emulsificante es una sustancia con actividad superficial, que posee una alta tendencia a adsorberse en interfases aceite-agua, promoviendo la formación y rápida estabilización de gotas en una emulsión por acción interfacial (Dickinson, 1993). En términos moleculares estos compuestos son considerados amfifílicos; ya que contienen partes hidrofílicas y lipofílicas; por lo que las proteínas y algunos polisacáridos pueden actuar como agentes emulsificantes poliméricos, además de que actúan también como estabilizantes "de largo plazo" en las emulsiones. Generalmente los surfactantes de bajo peso molecular no confieren estabilidad "a largo plazo", mientras que las proteínas y polisacáridos sí. El papel de un buen estabilizador de emulsiones es el de mantener las gotas apartadas una vez que la emulsión ha sido formada.

El principal mecanismo por el cual los polisacáridos de alto peso molecular estabilizan los coloides alimenticios contra la sedimentación o cremado es modificando las propiedades reológicas de la fase acuosa continua. Por lo tanto, existe una fuerte interacción entre el control de la estabilidad y el conferir una estructura en particular, lo cual se da a través de diversas interacciones débiles entre macromoléculas en el medio acuoso. Estos hidrocoloides poseen la habilidad en común de interaccionar con el agua, pequeños iones, otros polímeros, así como grupos residentes en

interfases, con la formación de un material estructurado en medio acuoso con propiedades viscoelásticas mecánicas útiles (Dickinson, 1988).

La mayoría de los hidrocoloides son polisacáridos que tienen una baja actividad superficial en interfases aceite–agua. Esto significa que no se espera de ellos que formen capas absorbidas primarias en sistemas que también contienen surfactantes de bajo peso molecular o proteínas (Dickinson, 1993). A pesar de esto, es claro que varios hidrocoloides naturales se pueden emplear exitosamente como emulsificantes. El caso más notable es el de la goma arábiga, el exudado natural de la Acacia Senegal, que es ampliamente utilizada en la emulsificación de aceites esenciales. Estudios fisicoquímicos de la goma arábiga sugieren que consiste de una mezcla de polisacáridos iónicos ramificados de alto peso molecular en combinación con una pequeña fracción de proteína, aproximadamente 2% (Randall y col., 1988; Islam y col., 1997). Sus propiedades especiales para formar películas y actuar como agente emulsificante surgen de la presencia de esta pequeña fracción proteica. Se cree que los residuos hidrófobos de los aminoácidos se adsorben en la interfase aceite-agua y que los bloques de los carbohidratos hidrofílicos se extienden dentro de la solución acuosa, como se ilustra en la Figura 2.3., previniendo la floculación y coalescencia de las gotas a través de fuerzas de repulsión estéricas (Williams y col., 1990; Garti y Reichman, 1993).

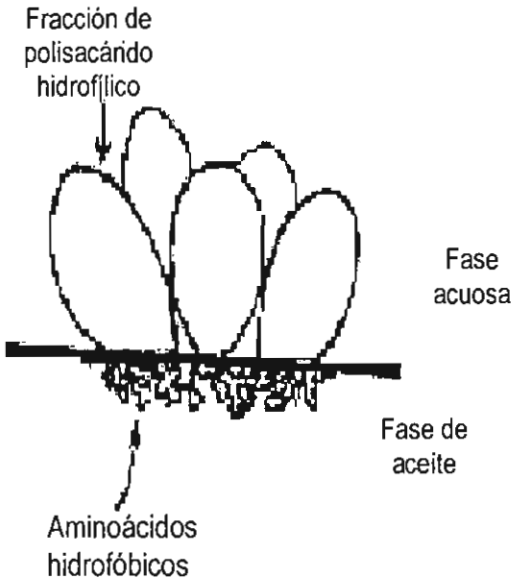


Figura 2.3 Arreglo estructural de la goma arábiga durante el proceso de emulsificación.

Fuente: Garti y Reichman, 1993

La goma de mezquite, exudada del *Prosopis juliflora*, es un biopolímero originario de México, que tiene una estructura química muy similar a la goma arábiga, pero con un mayor contenido de fracción proteica (Vernon-Carter y col., 2000). Ha sido reportada como un buen agente emulsificante (Vernon-Carter y Sherman, 1980), y como un eficiente microencapsulante de aceites esenciales (Beristain y Vernon-Carter, 1995), de alimentos balanceados (Pedroza-Islas y col., 1999; 2000), y de oleorresinas utilizadas como colorantes naturales (Vernon-Carter y col.,

1996, 1998) con incluso propiedades funcionales superiores a los de la goma arábiga. Esto le confiere gran potencialidad para su uso como material estructural en la formación de recubrimientos emulsificados.

2.5 Consideraciones importantes para la formación de recubrimientos emulsificados.

2.5.1 Estructurales.

La capacidad cohesiva de la matriz depende de manera intrínseca de la estructura del polímero y especialmente de su masa molecular, de su geometría y de la distribución de sus moléculas en el espacio. Así como de factores externos como la presión atmosférica, la temperatura y el tiempo de secado, que pueden favorecer la evaporación excesiva del disolvente o el sobreenfriamiento, lo cual produce películas no cohesivas debido a la inmovilización distribución no estructurada de las moléculas del polímero. La función del hidrocoloide en estas emulsiones, es provocar la formación de una cadena donde puedan estar dispersas las moléculas hidrofóbicas. Un polímero de cadena lineal poco compacto forma un recubrimiento de escasa funcionalidad. En cambio, la presencia de polímeros con elevado número de ramificaciones incrementa el nivel de cohesividad de las películas a medida que aumenta su concentración en la dispersión. Este efecto repercute en la funcionalidad de las peliculas y recubrimientos al inducir la formación de estructuras laminares resistentes al manejo y a la punción.

2.5.2 Fase dispersa.

La adición de agentes surfactantes hidrofóbicos a la formulación de peliculas comestibles reduce el contenido de humedad superficial y la velocidad de pérdida de agua en los alimentos recubiertos con ellas. Su naturaleza hidrofóbica y elevado nivel de complejidad en su estructura permite utilizarlos como elementos de tortuosidad en el trayecto de gases y vapor de agua mediante difusión activa a través de peliculas de hidrocoloide. McHugh y Krochta (1994a), encontraron que los tamaños pequeños de particula de fase dispersa disminuyen considerablemente la permeabilidad al vapor de agua en peliculas de emulsión, al aumentar el área interfacial del agente hidrofóbico en la estructura laminar. Este efecto se favorece al utilizar lípidos de estructura compleja, los cuales aumentan el grado de tortuosidad y la distancia de trayecto para una molécula de gas o vapor a través de toda la película de hidrocoloide.

2.5.3 Estabilidad de la emulsión.

La longitud del camino tortuoso en las peliculas y recubrimientos disminuye la velocidad de transferencia de masa, por lo que se establece que el grosor de la pelicula y la concentración de particulas de fase dispersa en

la emulsión determinan la eficacia de la película como barrera (McHugh y col., 1993). Sin embargo, Park y col., (1994a) encontraron que el aumento en el grosor afecta la funcionalidad de la película como barrera selectiva contra la transmisión de gases en alimentos como frutas y verduras; por lo que la concentración de particulas de fase dispersa en la emulsión representa un factor manipulable en la preparación de peliculas y recubrimientos. Este aspecto involucra la eficacia de los agentes emulsificantes y estabilizadores, además del grado de emulsificación alcanzado al momento de la dispersión, a fin de obtener una adecuada homogeneización del sistema que garantice la uniformidad en el tamaño y distribución de las particulas de fase dispersa. Con esto se espera que al aplicar la emulsión como recubrimiento se obtenga la funcionalidad de las peliculas como barrera contra la transferencia de masa.

2.6 Mecanismos de difusión en recubrimientos.

La transferencia de masa (vapor de agua y gases) en un recubrimiento en ausencia de reacciones químicas o bioquímicas, puede llevarse a cabo tanto por difusión molecular, como por el movimiento fluido de un líquido o un gas (Krochta, 1992). Se considera que la difusión de un gas o vapor de agua a través de una pelicula o recubrimiento comestible es una consecuencia del movimiento aleatorio de las moléculas a favor de un gradiente de concentración. El transporte neto se debe a la presencia de más moléculas sobre un lado del material en comparación al otro. El transporte de gas puede ocurrir por dos mecanismos: difusión a través de microporos y activa. La primera no considera ningún tipo de interacción entre la barrera y el agente penetrante, sea vapor de agua ú otro tipo de gas; por lo que la transferencia obedece a un fenómeno capilar a través de recubrimientos porosos o peliculas heterogéneas con un alto grado de alteraciones físicas en su estructura, como canales o fisuras que permiten el libre paso de las substancias a través de la barrera. La difusión capilar predomina en materiales porosos o con imperfecciones.

El proceso de difusión activa se ilustra en la figura 2.4, e involucra la solubilización del permeante en la superficie de la estructura, difusión a través de la misma y finalmente queda libre al lado opuesto del recubrimiento. Este término es aplicado en procesos de difusión dependientes de la temperatura y requiere de una energía de activación. En ausencia de imperfecciones, la difusión de un gas a través de una película o recubrimiento ocurre por difusión activa. Si un gas es insoluble en la matriz estructural del recubrimiento, el mecanismo dominante es el flujo capilar (McHugh y Krochta 1994e).

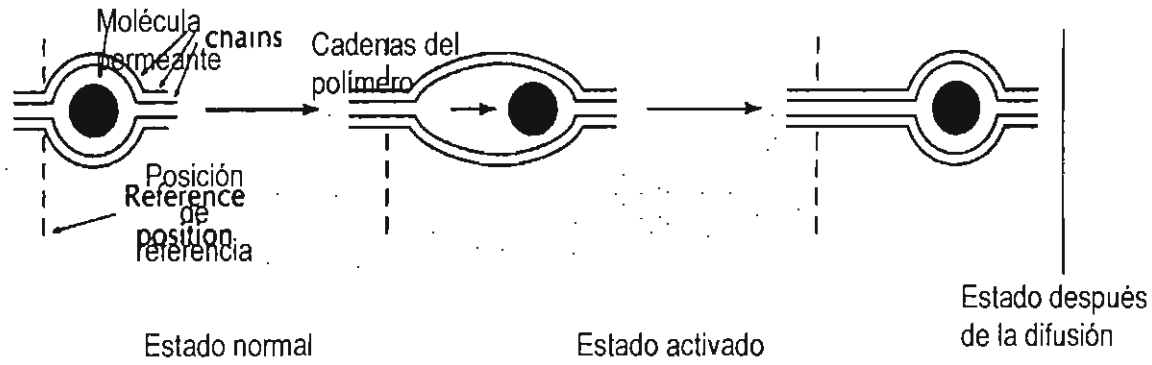


Figura 2.4 Descripción gráfica del proceso de difusión activa.
Fuente: Miller y Krochta, 1995.

La difusión de vapor de agua o gas a través de un recubrimiento es una consecuencia del movimiento aleatorio de moléculas individuales. Para la difusión de gases en materiales poliméricos se ha propuesto un sistema de clasificación, basado en la velocidad relativa de movilidad del permeante y su relajación estructural donde se consideran tres posibilidades (McHugh y Krochta, 1994e):

Caso I Difusión de Fick, se presenta cuando existe una lenta difusión del gas permeante. La movilidad del agua es más lenta que la relajación del polimero, que genera tiempos de relajación muy cortos en la estructura del polímero. Esto origina un estado de pseudo-plastificación a un valor cercano de la temperatura de transición vítrea (Tg) donde el equilibrio de sorción se alcanza rápidamente, por lo tanto se limitan las condiciones que puedan favorecer el hinchamiento de la matriz estructural.

Caso II: Es considerado un mecanismo acoplado de difusión-relajación. La difusión es muy rápida comparada con la velocidad de relajación del polímero. Estos mecanismos de difusión se presentan por debajo de la temperatura de transición vitrea (Tg) y por tanto la movilidad del polímero es lenta, como para alcanzar un completo equilibrio con el gas penetrante. Esta es una característica de la difusión a través de polímeros cristalinos. El proceso de sorción es dependiente de la cinética de hinchamiento del material.

Caso III: Difusión anómala. Ocurre cuando la difusión del permeante y la velocidad de la relajación del polimero son semejantes. Se presenta en polimeros cristalinos y desaparece

cuando el valor de la temperatura está cercano a la Tg. Bajo esta circunstancia la sorción es afectada por la presencia de microcavidades en la matriz del polímero.

La difusión y la sorción de un gas permeante en polímeros en estado "viscoso" es generalmente de tipo I o de Fick. A través de un modelo molecular, podría explicarse de la siguiente manera: Las moléculas del gas permeante "saltan" a través de las microcavidades, dando como resultado una transferencia neta del penetrante de una lado de alta concentración al otro de la película de baja concentración.

Pocas investigaciones se han desarrollado para caracterizar la temperatura de transición vitrea de películas y recubrimientos hidrofílicos, a pesar de que existen suficientes evidencias de que los efectos de difusión anómala observados en películas podrían ser consecuencia del estado de transición vitrea que ocasiona cambios estructurales dentro del recubrimiento, al ser expuesto a humedades relativas en el rango de 60 a 90% de humedad relativa.

Los cambios estructurales inducidos por efecto de la transición vitrea, podrían dar como resultado la formación de fisuras en el recubrimiento, induciendo la difusión anómala.

2.7 Permeabilidad

Se define como la resistencia al flujo de un fluido a través de un recubrimiento, influenciado por el gradiente de presión (Greener y Fennema, 1994). Se ha utilizado una combinación de la primera Ley de Fick de Difusión y la Ley de Henry de solubilidad para expresar la permeabilidad en estado estacionario de un gas a través de una barrera no porosa o con imperfecciones no significativas.

La primera Ley de Fick, es comúnmente usada para describir la permeabilidad de vapor de agua y otros permeantes a través de un recubrimiento. La ecuación para evaluar la difusión de un permenate a través de un recubrimiento es la siguiente:

$$J_{AZ} = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} \qquad \text{(Ec.2.1)}$$

Donde:

J_{AZ} es el flujo molar del componente A en la dirección z causado por la difusión molecular.

D_{AB} es la difusión molecular de A en B en m^2/s a través del recubrimiento.

C_A es la concentración de A en mol kg/m^3

z es la distancia de la difusión (espesor de la barrera).

En casos donde se presenta una transferencia de masa en estado estacionario, un coeficiente de difusión constante y homogeneidad en el recubrimiento se deriva la siguiente expresión:

$$N_{AZ} = D_{AB}\ (C_{A1} - C_{A2}) / z \qquad \text{(Ec. 2.2)}$$

Donde:

N_{AZ} describe el estado constante de la velocidad de transmisión del permeante, por unidad de área en el recubrimiento.

C_{A1} - C_{A2} son las concentraciones del gas que difunde, en la superficie del recubrimiento

z es la distancia de la difusión (espesor de la barrera)

La permeación de gases y vapor a través de una pelicula usualmente se compara calculando la permeabilidad (P_{AB}). El objetivo es determinar las diferencias de las propiedades de barrera de los recubrimiento de espesor diferente. La permeabilidad es igual al producto de la solubilidad y difusividad del permeante en la película. Al aplicar la Ley de Henry, la concentración del permeante se puede expresar como el producto del coeficiente de solubilidad (S) y las presiones parciales (P_A), suponiendo que hay un equilibrio entre la superficie del recubrimiento y la atmósfera que lo rodea. Combinando la primera Ley de Fick y la Ley de Henry se obtiene la siguiente ecuación, aplicada para calcular las permeabilidades en un recubrimiento:

$$N_{az} = D_{AB} (S_{AB} P_{A1} - S_{AB} P_{A2}) / z \qquad \text{(Ec. 2.3)}$$

$$N_{az} = P_{AB} (P_{A1} - P_{A2}) / z \qquad \text{(Ec. 2.4)}$$

La permeabilidad de vapor de agua en un recubrimiento es muy compleja, ya que las consecuencias de la adsorción de vapor de agua son la plastificación y la aglomeración, por lo tanto, existe una gran dependencia de las condiciones de humedad relativa a las que es sometido. Normalmente la permeabilidad al vapor de agua ocurre cuando un gas entra en contacto con un polímero y depende del grado de hidratación del recubrimiento.

La permeabilidad se ve afectada por factores tales como:

- Polaridad de los componentes
- Naturaleza estructural del polimero
- Naturaleza del penetrante
- Homogeneidad en la dispersión del material en el recubrimiento.

La microestructura y el estado superficial de un recubrimiento dependen principalmente de la técnica de preparación. En los recubrimientos emulsificados la superficie es generalmente irregular y su estructura heterogénea. El espesor, también es un factor importante que afecta los valores de permeabilidad. La transferencia de vapor de agua en un recubrimiento emulsificado disminuye al incrementar la hidrofobicidad ya que el paso de vapor de agua ocurre preferentemente a través de la matriz hidrofilica.

2.8 Uso de recubrimientos para el almacenamiento poscosecha de frutas.

En los últimos años, la demanda de frutas y vegetales frescas y minimamente procesados ha

crecido debido a los cambios en el estilo de vida, al incremento en el poder de compra, y a las tendencias de los consumidores por cuidar su salud. El término de procesamiento mínimo se refiere al abrillantado, pelado, rebanado o cortado y la eliminación del "corazón" de frutas y vegetales.

Se han desarrollado diferentes técnicas de almacenamiento para productos hortofruticolas frescos, con la finalidad de extender sus posibilidades de comercialización y prolongar los tiempos poscosecha. Se considera que las mayores pérdidas en calidad y cantidad de frutas frescas ocurre entre las etapas de cosecha y consumo, debido principalmente a su corta vida de almacenamiento poscosecha. La magnitud de las pérdidas poscosecha de frutas se estima del orden del 20 hasta el 70% (Baldwin y col., 1995), por manejo y almacenamiento inapropiados, así como sistemas de transporte y distribución deficientes. Para reducir las pérdidas poscosecha se han propuesto diferentes técnicas de almacenamiento que consideran el control de la temperatura, de la concentración de oxígeno y dióxido de carbono, como factores fundamentales para retardar la maduración. La regulación del proceso fisiológico de la respiración y la pérdida de vapor de agua en frutos cosechados depende de la naturaleza química y la disposición de la superficie de las capas epidérmicas. Estos procesos son modificados de manera natural por la membrana cuticular que cubre la epidermis, que se considera como una barrera natural para el intercambio bi-direccional de gases.

Un método que puede ayudar a prolongar la vida de almacenamiento de frutas frescas y mínimamente procesadas es el uso de películas y recubrimientos, que son fabricados con materiales que pueden ser comestibles, y que actúan como envolventes del producto fresco, generando una barrera semi-permeable a los gases y al vapor de agua.

Erbil y Muftugil (1986), reportaron el uso de un recubrimiento hidrofóbico emulsificado formulado con ceras y carboximetilcelulosa, para prolongar el tiempo de almacenamiento poscosecha de duraznos, manteniendo la aceptabilidad de composición y sensorial de los frutos por 14 días, en comparación con los 10 días de los frutos no recubiertos. Otros recubrimientos formulados con quitina y quitosano, han sido utilizados como recubrimientos en fresas y tomates, mostrando efectividad para retardar la maduración, así como para inhibir el crecimiento de hongos en la superficie de los vegetales (El Ghaouth y col., 1991).

Una mezcla comercial de ésteres de sacarosa-ácidos grasos, carboximetilcelulosa y mono y di-glicéridos, ha sido ampliamente utilizada bajo los nombre de "TAL Pro-long" y "Semperfresh" para recubrir manzanas "McIntosh" y "Delicious" (Santerre y col., 1989;

Chai y col., 1991; Park y col., 1994b,c). En estos estudios se ha observado que los frutos mantienen una mejor firmeza durante el proceso de maduración, y este es más lento que en los frutos almacenados sin recubrimiento. "Semperfresh" también ha sido utilizado para recubrir peras (Sumnu y Bayindirli, 1995) y para prolongar el tiempo de almacenamiento de mandarinas (Bayindirli y col., 1994) y tomates (Tasdelen y Bayindirli, 1998), observándose una adecuada efectividad del recubrimiento para retardar la maduración.

También han sido formulados recubrimientos con zeína de maíz y aplicados para prolongar el tiempo de almacenamiento poscosecha de tomates (Park y col., 1994c), observándose que el recubrimiento permitió ampliar por 6 días el tiempo de almacenamiento, sin daños a la calidad, ni indicios de fermentación anaerobia. Recubrimientos formulados con caseína (Avena-Bustillos y col,1993) y derivados de celulosa (Ayranci y Cetin, 1995) también se han experimentado para mejorar la calidad de zanahorias y papas durante el almacenamiento. Se ha experimentado el uso de recubrimientos formulados con microemulsiones, para mantener la calidad de frutas por el método de mínimo procesamiento (Guilbert, 1988; Krochta y col, 1990; Baker y Hagenmaier, 1997).

Se ha reportado para el almacenamiento poscosecha de mangos (Dhalla y Hanson, 1988) la aplicación de una mezcla de ceras naturales, encontrándose que en niveles de concentración de éstas menores al 3%; no se incrementa la vida de anaquel, mientras que a concentraciones superiores al 5% de cera, los frutos sufrieron daños manifestados por sabores desagradables y reblandecimiento de la pulpa, posiblemente como consecuencia de una baja permeabilidad al oxigeno que promueve las reacciones de fermentación anaerobia. También se ha estudiado la aplicación por inmersión de recubrimientos a base de poliésteres de sacarosa (PRO-LONG^R) al 0.75% y 1% en suspensión acuosa a mangos "Keitt" para su almacenamiento poscosecha a 25°C y 85-95% de humedad relativa. El tratamiento con 1% produjo condiciones anaerobias en los frutos con la consecuente formación de etanol en la pulpa. En los mangos tratados con la dispersión al 0.75% se redujo la rapidez de la carotenogénesis y de la pérdida de peso. Además se incrementó el tiempo de almacenamiento en 6 días adicionales con respecto a los frutos testigo que fue de 8 días. Castrillo y Bermúdez (1992) probaron la aplicación de una mezcla de ceras conocidas comercialmente como Primafresh C y Primafresh 31, para retardar la maduración de mango tipo "Bocado" almacenado a 25-27°C y 80% de HR. Con niveles del 10 y 20% de mezcla de ceras se encontró que el desarrollo de color y el contenido de azúcares y almidones fue más lento en frutos tratados, obteniéndose un tiempo máximo de 14 días de almacenamiento sin

indicios de deterioro en el fruto, en comparación con 8 días de almacenamiento en el lote testigo.

La aplicación de un recubrimiento formulado con maltodextrinas y ésteres de sorbitán retraso la velocidad de maduración de mango var. manila, ampliando el almacenamiento poscosecha por 12 días adicionales al tiempo normal de maduración, sin que se afectará de manera significativa la composición química y las características sensoriales del fruto (Díaz-Sobac y col., 1996).

Baldwin y col, 1997, reportaron la aplicación de recubrimientos formulados con celulosa, comercialmente llamado Nature Seal 2020®; y Tropical Fruit Coating 213 (TFC) formulado con cera de carnauba en mango; en ambos casos hubo una marcada reducción en la pérdida de peso y en la manifestación de daños causados por microorganismos, ayudando a mantener la calidad sensorial poscosecha.

Una buena selección de las películas y la optimización del sistema de empaque puede dar como resultado que la modificación de la atmósfera alrededor del producto prolongue su vida de anaquel y conserve su calidad.

Cuando un fruto es empacado en películas poliméricas se forma un sistema dinámico donde ocurren simultáneamente dos procesos: 1) la respiración del fruto (consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono) y 2) la difusión de éstos gases a través de la película. La velocidad de respiración del fruto dependerá de las características fisiológicas, la temperatura, humedad relativa y concentraciones de O_2 y CO_2 alrededor del mismo. La velocidad de difusión de los gases a través de la película dependerá de los gradientes de concentración y de las características de permeabilidad del empaque.

En el interior de un fruto recubierto se produce una atmósfera modificada, disminuyendo en consecuencia la velocidad de respiración por una reducción en la concentración de O_2 y un posible incremento en la concentración interna de CO_2 (Baldwin y col., 1995).

2.9 Efecto de la aplicación de recubrimientos en el metabolismo bioquímico de respiración.

2.9.1 Respiración.

La respiración es un proceso central en las células de las frutas y vegetales después de cosechados, que produce la liberación de energía a través de la ruptura de los compuestos de carbono y la formación de esqueletos necesarios para el mantenimiento y reacciones sintéticas durante la maduración poscosecha. En el metabolismo respiratorio de los carbohidratos (degradación de azúcares procedentes del almidón) participan tres etapas principales: la etapa inicial es la glucólisis donde la glucosa se rompe y se forman 2 moléculas de ácido pirúvico. Este proceso se lleva a cabo en el citoplasma y no requiere O_2. En condiciones

aerobias el piruvato se oxida a acetilCoA, el cual es el paso inicial en el ciclo de Krebs.

La segunda etapa es el ciclo de los ácidos tricarboxilicos (CAT) o ciclo de Krebs, en el que la molécula de acetil CoA derivada del ácido pirúvico se oxida hasta CO_2 y se genera poder reductor en forma de los cofactores reducidos NADH y $FADH_2$. La tercera etapa es la cadena de transporte de electrones, en la que se transfieren los electrones y los átomos de hidrógeno del NADH y $FADH_2$ que han sido removidos desde los ácidos orgánicos en el ciclo de Krebs y del 3-fosfogliceraldehído durante la glucólisis. Los cofactores reducidos (NADH y $FADH_2$) transfieren el poder reductor (electrones y/o moléculas de H_2) a través de una serie de intermedianos que participan en reacciones de oxido-reducción en las que el aceptor final es el O_2, formando agua. La energía liberada durante este transporte de electrones genera un gradiente de pH transmembranal que se usa para sintetizar la molécula de alta energía, adenosín trifosfato (ATP) que puede ser utilizada para llevar a cabo varias reacciones que requieren energía dentro de la célula. Otra etapa importante es la vía de los fosfatos de pentosa (Kays, 1991). Su función es proveer esqueletos de carbono, nicotinamin adenin dinucleótido fosfato (NADP) reducido, que se requiere para ciertas reacciones sintéticas, así como ribosa-5-fosfato para la síntesis de ácidos nucleicos.

La glucólisis, es la ruta principal del catabolismo de la glucosa que conduce a la producción de piruvato. En condiciones anaerobias la glucosa se degrada para producir ácido láctico. La glucólisis funciona tanto en condiciones aerobias y anaerobias, pero en ausencia de O_2 en periodos cortos de tiempo se acelera la glucólisis y ésta reemplaza al ciclo de Krebs como la principal fuente de energía. La restricción en la disponibilidad de O_2, ó un suministro insuficiente en la atmósfera alrededor del producto genera que el ácido pirúvico no pueda entrar al ciclo del ácido tricarboxílico y ser oxidado. Cuando esta situación ocurre, el ácido pirúvico se acumula y es usualmente descarboxilado para formar CO_2 y acetaldehído, el cual es subsecuentemente reducido a etanol. La reacción requiere energía que es provista por el NAD reducido ó NADP formado durante la oxidación de 3-fosfogliceraldehído.

Esta es una de las diversas rutas catabólicas conocidas como fermentaciones anaerobias, mediante las cuales muchos organismos obtienen energía química de varios combustibles orgánicos en ausencia de O_2. La anaerobiosis tiene consecuencias desastrosas para el tejido en términos de pérdidas en el almacenamiento y acumulación de compuestos indeseables. La energía potencial permanece almacenada en la forma de alcohol (Kays, 1991).

Las enzimas reguladoras de la via de la glucólisis son:

I. La hexoquinasa, que cataliza el paso de la glucosa a glucosa-6-fosfato (glucoquinasa).

II. La fosfofructoquinasa, que cataliza el paso de fructosa-6-fosfato a fructosa-1,6-difosfato. La fosforilación de la fructosa-6-fosfato constituye el punto de control más importante de la secuencia glucolítica. Es inhibida por concentraciones elevadas de ATP, de citrato y de ácidos grasos de cadena larga, pero es estimulada por el ADP o por el AMP. Por ello cuando se produce en la célula una concentración elevada de ATP o cuando se dispone de otros combustibles como el citrato y los ácidos grasos, la fosfofructoquinasa se inhibe interumpiéndose la glucólisis.

III. La fosfoenolpiruvatoquinasa, que cataliza el paso de fosfoenolpiruvato a piruvato. Esta enzima require de Mg^{++} ó Mn^{++}, con los que debe formar un complejo antes de unirse al sustrato. El Ca^{++} compite con los iones anteriormente citados formando un complejo inactivo. La enzima necesita también de un catión de metal alcalino, que puede ser K^{+}, Rb^{+} ó Cs^{+}; el primero es el activador fisiológico.

2.9.2 Ciclo de los ácidos tricarboxílicos.

Las reacciones de este ciclo se llevan a cabo en la mitocondria, probablemente en la superficie del interior de la membrana. El ácido pirúvico, sin embargo debe ser movilizado desde el citoplasma que es donde ocurre la glucólisis hasta la mitocondria para que la oxidación prosiga (Kays, 1991).

2.9.3 Cadena de transporte de electrones.

Los electrones son transportados desde los cofactores (NADH o $FADH_2$) a través de una serie de reacciones redox, formando un gradiente protonmotriz transmembranal, hasta el aceptor final que es el oxígeno Durante este proceso la energía liberada de las reacciones redox se conserva mediante un gradiente de pH transmembranal, el cual es usado principalmente por la enzima ATP-sintetasa, para sintetizar ATP a partir de ADP y Pi en la fosforilación oxidativa. Otros usos del gradiente protonmotriz es para el transporte de metabolitos a través de la membrana

2.9.4 Velocidad de respiración

La velocidad de respiración de la mayoría de los frutos almacenados puede ser disminuida por concentraciones bajas de O_2, que no sean inferiores al punto de crítico (2-5% para la mayoría de las frutas, incluyendo al mango). La concentración crítica de O_2, varia con la velocidad de utilización de O_2 en el tejido, la

resistencia de difusión en el tejido y la diferencia en las presiones parciales del gas entre el interior y el exterior. Sin embargo, una temperatura mayor con la mínima concentración externa de O_2 incrementará la utilización de substratos debido a una aceleración en el metabolismo.

En general, la disminución en la velocidad de respiración para frutos almacenados en atmósferas modificadas ó controladas no ocurre hasta que la concentración de O_2 externo sea reducida a menos de 10%. Por ejemplo, la papa dulce cambia a condiciones anaerobias a concentraciones de O_2 externo más bajas de 5 a 7%. La variabilidad entre especies contribuye a estas diferencias, la concentración de oxígeno externo es solamente uno de los numerosos factores que controla el nivel interno de O_2, el cual es un parámetro crítico. El uso de concentraciones bajas de O_2 en los frutos tiene el potencial de disminuir la velocidad metabólica del fruto y regular los diversos cambios bioquímicos asociados con él.

2.9.5 Efecto de la concentración interna de dióxido de carbono (CO_2)

La elevación de la concentración interna de CO_2 en numerosos tejidos vegetales frecuentemente da como da como resultado la reducción en la velocidad de respiración, El grado en el cual la respiración es limitada se incrementa en relación a la concentración de CO_2 en la atmósfera

El CO_2 , sin embargo, parece retardar la velocidad de respiración, pero ésta no es totalmente bloqueada. Se conoce que el efecto inhibitorio no es debido a un daño permanente del tejido, ya que al eliminar al CO_2, la respiración vuelve a ser normal. Ha sido mostrado que las concentraciones altas de CO_2 bajo condiciones aerobias afecta en manzanas en dos puntos: la conversión de succinato a malato, y de malato a piruvato. Las influencia de las concentraciones altas de CO_2 daña a la enzima succinato deshidrogenasa así como a otras enzimas del ciclo de los ácidos tricarboxílicos. Se ha reportado que concentraciones altas de CO_2 (por ejemplo 15%) genera niveles tóxicos en la acumulación de succinato en manzanas, causando daños en el tejido.

Las concentraciones altas de CO_2 pueden, sin embargo, facilitar la acumulación de intermediarios del ciclo de los ácidos tricarboxílicos, los cuales estimulan la respiración. La respiración puede ser también relacionada a los efectos secundarios de la molécula de CO_2 en el citoplasma como la alteración del pH. El efecto que causa la concentración alta de CO_2 en el pH celular es complejo. La molécula es rápidamente soluble en el citoplasma y vacuola, existiendo como bicarbonato e iones de hidrógeno con la

disociación de ácido carbónico. La magnitud del cambio de pH varía con el tejido.

2.9.6 Síntesis de etileno

La velocidad de respiración de numerosos frutos puede ser estimulada significativamente por la hormona etileno, que juega un papel principal en la iniciación de la maduración. Este gas es fisiológicamente activo en cantidades de 0.1mg/L. El carácter indispensable que tiene el etileno para la maduración se ha probado en forma satisfactoria ya que:

a. en su ausencia no se inicia la maduración.
b. su acción en la maduración no puede ser producida por otros compuestos.
c. se obtiene una respuesta respiratoria inmediata con etileno exógeno.
d. es necesario para completar las diversas reacciones de maduración.
e. su producción se efectúa justo antes del inicio del periodo climatérico y;
f. la concentración interna antes del ascenso climatérico es fisiológicamente inactiva.

Pantástico y col (1979) mencionan que el etileno se produce con facilidad a partir de etanol, alanina, glicerol, glucosa, fumarato, piruvato e isocitrato. En esta forma intervienen los productos intermedios del ciclo de Krebs, aunque no en forma directa. En las frutas, el precursor más aceptado del etileno es la L-metionina , pero hay evidencias muy marcadas de que el etileno se forma también con facilidad del ácido linolénico, del etanol y de la β-alanina.

Se cree que a nivel celular, el etileno aumenta la permeabilidad de las membranas de las células, así como la de las membranas de las partículas subcelulares, haciendo con ello más accesible el substrato a las enzimas correspondientes.

Parece por lo tanto, que el movimiento del etileno gaseoso y su acción sobre el fruto son bastante rápidos y esto también sugiere que los tejidos de las frutas son bastantes permeables al etileno, y estimula a las enzimas oxidantes e hidrofilicas, e inactiva a sus inhibidores. Después o durante este proceso se efectúa la solubilización de componentes celulares insolubles, que conducen a cambios en la permeabilidad celular permitiendo así, una mayor interacción de los sustratos del fruto con sus enzimas y todos estos procesos. Estos eventos junto con factores hasta ahora desconocidos, inician en forma vigorosa una parte del sistema metabólico que finalmente da como resultado la maduración del fruto.

El O_2 es necesario para la acción del etileno. Kader, (1992) reportó que el O_2 se requiere para la conversión del ácido 1-aminociclopropano carboxílico (ACC) en el paso final de la biosíntesis de etileno a partir de metionina. De esta manera, el nivel bajo de O_2 coadyuva a retardar la maduración de la fruta

debido a la reducción en la producción y acción de etileno.

La reducción de la concentración de O_2 en cámaras de almacenamiento, es generalmente más efectivo para retardar la maduración de frutos en estado preclimatérico; en los que la producción de etileno no ha sido iniciada. Para el caso de frutas no climatéricas, puede no resultar muy efectiva la limitación de oxígeno, ya que la producción de etileno, no se presenta en etapas bien definidas durante la maduración poscosecha, sino más bien de manera constante durante el tiempo de maduración entre la cosecha y el consumo.

2.10 Atmósferas modificadas por la acción de barreras físicas

La atmósfera interna de frutas y verduras comprende los gases intersticiales, así como los gases disueltos en el citoplasma de las células. El volumen y la composición de los gases intersticiales tienen un papel importante en el almacenamiento de frutas y verduras en atmósferas modificadas (AM) y controladas (AC). A medida de que la concentración interna de O_2 disminuye, la respiración disminuye hasta que la concentración de O_2 alcanza un punto de extinción o concentración crítica. Aquí la respiración se inhibe, por lo tanto el ciclo del ácido tricarboxílico es bloqueado y catabolismo aerobio da paso a la fermentación anaerobia.

El recubrimiento aplicado en frutas y verduras cuando excede un espesor crítico, puede limitar la difusión de oxígeno hasta concentraciones inferiores al valor crítico, causando efectos indeseables por la reducción de O_2. Esto conduce a la fermentación anaerobia que se caracteriza por la acumulación de acetaldehído y etanol.

La concentración de 1 a 3% de O_2 en el almacenamiento de atmósferas controladas, disminuye la velocidad de respiración de frutas y vegetales, a través del efecto sobre diversas enzimas en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos. La razón precisa para que la glucólisis sea estimulada por las concentraciones muy bajas de O_2 en la mayoría de los frutos no es conocida, aunque varias explicaciones posibles han sido sugeridas, como el efecto de inhibición del consumo de glucosa e interrupción de la acumulación de lactato con el consiguiente consumo de O_2. La enzima fosfofructoquinasa (PKF), la cual cataliza la conversión de fructosa-6-fosfato a fructosa-1,6-difosfato en la vía glucolítica, es regulada por el ATP y el ácido cítrico, que son formados en el ciclo de los ácidos tricarboxilicos y ambos tienen dependencia de O_2 y representan los factores moduladores. También es posible que el O_2 inhiba a una o más enzimas glucolíticas.

2.10.1. Concentraciones criticas de CO_2 y O_2 durante el almacenamiento

Las atmósferas modificadas y controladas con muy bajos niveles de O_2 (<-0.58) y/o muy altos de CO_2 (>-50%) son insecticidas y potencialmente pueden ser utilizadas como tratamientos cuarentenarios poscosecha contra insectos en productos horto-frutícolas. El uso de este método es ventajoso debido a que puede sustituir el uso de fumigantes químicos. Sin embargo, no todas las frutas pueden tolerar estas atmósferas extremas, que en ocasiones pueden producir anaerobiosis y fermentación (Hallman, 1996).

Uno de los efectos de la atmósfera controlada es disminuir la pérdida de peso. En general, la pérdida de peso incrementa progresivamente con el tiempo de almacenamiento. Esto es debido primariamente a dos factores: transpiración y respiración. La transpiración, tiene el efecto más importante en la pérdida de peso; es el mecanismo por el cual el agua se pierde a causa de diferencias en la presión de vapor de agua en la atmósfera y la superficie del fruto (Kader, 1992; Tasdelen y Bayindirly, 1998.

La diferencia de presión de vapor está en función a la temperatura, presión y humedad relativa de aire, y esto también es afectado por la transferencia de calor debido a la respiración, generación de calor y efectos de convección causados por los movimientos de aire alrededor de las frutas. La reducción de peso es debida a la respiración porque un átomo de carbono se pierde en la fruta cada vez que una molécula de CO_2 se produce a partir de una molécula de O_2 absorbida y se disuelve dentro de la atmósfera Guilbert y col., 1996).

2.11 Efecto de los recubrimientos sobre el control de plagas en frutas

Una parte importante en el porcentaje de daños presentados por los frutos y vegetales es ocasionado por la proliferación de plagas, como la antracnosis causada por el hongo *Colletotrichum gloesporides*, que genera el desarrollo de manchas café oscuras en la cáscara, ablandamiento de la pulpa y la pudrición del fruto. Otro caso es la infestación de larvas de la mosca de la fruta del género *Anastepha*, considerada como la principal plaga de los frutales de México, debido a que daña directamente a los frutos de mayor importancia económica y constituye la principal limitante para obtener la certificación fitosanitaria necesaria para la movilización y comercialización tanto en el mercado Nacional como para la exportación (NOM-075-FITO-1997).

Para reducir, eliminar o remover a las plagas que afectan a los frutos se han experimentado tratamientos tanto de naturaleza química, como el uso de insecticidas y fungicidas, como física. En esta última clasificación se ubican los tratamientos superficiales de inmersión en agua caliente y la exposición de los frutos a corrientes

de aire caliente, en combinación con temperaturas adecuadas de refrigeración (Hallman y Sharp, 1990; Sharp, 1992; Heard y col., 1992; Coates y col., 1993;); así como la aplicación de emulsiones o hidrodispersiones formuladas con mezclas de biopolímeros (carbohidratos y proteínas) y ácidos grasos para formar recubrimientos, que pueden ejercer un efecto similar al del almacenamiento en atmósferas modificadas, donde concentraciones bajas de oxígeno y elevadas de dióxido de carbono, reducen la velocidad de respiración y pueden generar la destrucción de insectos y larvas en el interior del fruto (Yahia y Vázque-Moreno, 1993; Yahia y Tiznado, 1993; Hallman, 1996; Noomhorm y Tiasuwan, 1995).

En estudios realizados por Hallman (1996), se ha considerado que las películas y recubrimientos aplicados en frutas, son tratamientos efectivos para limitar el desarrollo y propagación de insectos como la mosca de la fruta, tanto por la restricción en los niveles críticos de oxígeno necesarios para el desarrollo de larvas, como por la acumulación interna de dióxido de carbono y compuestos volátiles que generan un efecto tóxico sobre el insecto, sin afectar la calidad del fruto. También altos niveles de CO_2 reducen la pudrición por retardamiento del deterioro fisiológico y por inhibición directa del crecimiento de hongos (Salunke y col., 1991).

III. JUSTIFICACIÓN

Aún cuando se han desarrollado y reportado diversas formulaciones para obtener recubrimientos utilizando mezclas de polisacáridos o proteínas con ácidos grasos esterificados, en el presente trabajo y con base a trabajos previos, se propone utilizar maltodextrina y goma de mezquite como biopolímeros estructurales para la formación de recubrimientos emulsificados utilizando esteres de sorbitán como agentes hidrofóbicos debido a que:

- La maltodextrina, es un hidrolizado de almidón de bajo costo y alta disponibilidad en el mercado nacional, que aun cuando es un emulsificante pobre, en estudios previos ha mostrado tener capacidad para la formación de recubrimientos.
- La goma de mezquite ha mostrado una gran capacidad emulsificante y por ser un biopolímero de estructura ramificada, podría contribuir a presentar propiedades de barrera que ofrezcan mayor resistencia a la difusión de gases. Esta propuesta de formulación con goma de mezquite, permite ampliar la gama de posibilidades de aplicación de una goma que se produce en grandes cantidades en las zonas desérticas de México y que sin embargo se encuentra muy poco explotada.
- Los ésteres de sorbitan son ácidos grasos, de bajo costo y alta disponibilidad comercial, clasificados como GRAS

(Generally Recommended as Safety) y aprobados para su uso en alimentos por las FDA (Food Drug Administartion) y la Secretaria de Salud en México.

- Es necesario desarrollar sistemas de bioconservación, que garanticen de manera individual o en combinación con otros sistemas de mínimo procesamiento, la reducción de daños causados por plagas y la certificación fitosanitaria del mango, para una adecuada comercialización. El mango manila (*Mangifera indica* cv. manila) es una fruta climatérica, que tiene una vida de almacenamiento poscosecha muy corta, que oscila entre 6 y 8 días, y una alta susceptibilidad al ataque de microorganismos, en comparación con otras frutas. En el estado de Veracruz, el cultivo de mango ocupa el segundo lugar en importancia dentro de la producción frutícola. No obstante se estima que hasta un 60 % de la producción se pierde como consecuencia de métodos de manejo y almacenamiento inadecuados (SEDAP, 1998), así como por la especulación comercial de acaparadores e intermediarios, con el consecuente daño en la economía de los productores primarios. Por tanto es necesario desarrollar e implementar métodos adecuados para el manejo y almacenamiento poscosecha con la finalidad de prolongar el tiempo de vida útil de la fruta fresca, para su comercialización en el mercado nacional, como para la exportación.

IV. HIPOTESIS.

Los recubrimientos formulados con biopolímeros que posen grupos hidrofóbicos en sus cadenas estructurales, como la goma de mezquite, serán mejores agentes formadores de recubrimientos emulsificados, que biopolímeros carentes de grupos superficialmente activos, como la maltodextrina. Esto dará como resultado la obtención de emulsiones estables, con tamaño de partícula pequeño y homogéneo, que permita formar una microestructura de la barrera física con mayor resistencia a la difusión de gases.

OBJETIVOS

GENERAL

Formular recubrimientos con maltodextrina 10 DE y goma de mezquite como materiales estructurales y mezclas de esteres de sorbitan como agentes surfactantes de bajo peso molecular como fase dispersa hidrofóbica y evaluar:

a. Las características estructurales y de barrera al vapor de agua.
b. Su capacidad para reducir el desarrollo de larvas de "mosca de la fruta" y de daños causados por la antracnosis.

PARTICULARES

I. Evaluar el tamaño de partícula y su distribución en cada emulsión formulada.

II. Evaluar las características superficiales de los recubrimientos formados.

III. Evaluar el espesor de los recubrimientos obtenidos

IV. Analizar la microestructura de los recubrimientos.

V. Determinar la permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos bajo distintos gradientes de humedad relativa y temperatura.

VI. Estudiar el efecto de la adsorción de vapor de agua a través de la construcción de isotermas de adsorción y su análisis termodinámico.

VII. Determinar el efecto del grado de hidratación de los recubrimientos sobre los mecanismos de difusión de vapor de agua.

VIII. Determinar la relación entre el tipo de formulación, tamaño y distribución de partículas y microestructura con las propiedades de barrera al vapor de agua de los recubrimeintos.

IX. Determinar el efecto de la aplicación de recubrimientos sobre la incidencia de daños causados por antracnosis y por el desarrollo de larvas de la "mosca de la fruta".

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 MATERIALES

6.1.1 Estructurales

a) **Goma de mezquite *(Prosopis juliflora)*.** Se recolectó manualmente en la forma de lágrimas en el estado de San Luis Potosí, México. La goma se molió en un molino Pulvex y para inhibir la actividad enzimática, se disolvió en agua caliente a 77 ºC por una hora en un recipiente enchaquetado de acero inoxidable (Polinox, S.A. de C.V.) acoplado a un agitador tipo propela. La solución resultante se filtro con la ayuda de tierra de diatomeas en un filtro-prensa Shriver y se secó en un secador de planta piloto Bowen BLASA, con una temperatura de entrada de 175 ± 5 ºC y una temperatura de salida de 87 ± 5 ºC. La goma de mezquite es una sal neutra de un polisacárido ácido complejo, altamente ramificado en su estructura primaria, formado de residuos de β-D-galactosa(forma piranosa), L-arabinosa (en sus formas furanosa y piranosa), L-ramnosa, β-D-glucoronato y ácido 4-O-metil-β-D-glucoronato. Contiene además un componente proteico ligado de forma covalente a la fracción de polisacárido, que le confiere la propiedad de absorberse en la interfase agua-aceite. El peso molecular de la goma se estima en 1,809,612.6 g/mol, determinado a través del valor de la viscosidad intrinseca y de la ecuación de Mark-Houwink-

Sakurada (Martínez-Sánchez, 2002) y su contenido de proteína de 2.49%, determinado por análisis de Kjeldhal (AOAC, 1998), utilizando un factor de 6.25 (Anderson y Farquhar, 1982).

b) **Maltodextrina 10 DE.** Comercialmente identificado como AMIDEX 10 DE, (Arancia División Carbohidratos. México). El AMIDEX 10 DE es una maltodextrina que se obtiene de la hidrólisis parcial, ácida ó enzimática, del almidón de maíz, con un grado de dextrosa equivalente (DE) de 10, que es una medida del grado de hidrólisis del polímero del almidón, expresado como el porcentaje del poder reductor de la muestra comparado a un peso igual de dextrosa. Su peso molecular es aproximadamente de 1800 g/mol (Kuntz, 1997). La estructura química de las maltodextrinas $(C_6H_{10}O_5)_n$ puede ser considerada como intermedia entre las cadenas complejas del polisacárido almidón, y las moléculas simples de los azúcares

6.1.2 Mezcla hidrofóbica.

Se preparó una mezcla hidrofóbica de balance hidrofílico-lipofílico de 6 (BHL 6.0), utilizando:

a) Monoestearato de sorbitan, de balance hidrofílico-lipofílico 4.7 (BHL 4.7). Comercialmente es identificado como SORBAC 60 (Arancia Tensoactivos S.A de C.V., México D.F.). Es obtenido de la reacción de esterificación del sorbitol con ácido esteárico. Es de carácter lipofílico. Esta aprobado por la FDA (Food Drug Administration, USA) para su uso en alimentos (Dziezak, 1988). Los esteres de sorbitan también son conocidos comercialmente como SPAN.

b) Monooleato de polioxietilen sorbitan, de BHL 15.4, identificado comercialmente como POLISORBAC 80 (Arancia Tensoactivos S.A de C.V., México D.F). Comúnmente llamado polisorbato, es obtenido de la reacción entre un éster de sorbitán y óxido de etileno. Es de carácter hidrofílico y está aprobado por la FDA para su aplicación en alimentos. Comercialmente es conocido también como Tween 80.

6.1.3. Coadyuvantes

En las formulaciones de recubrimientos donde se utilizó maltodextrina como agente estructural, se utilizó:

a) Carboximetilcelulosa (CMC) de baja viscosidad (Sigma Aldrich Chem Co. St Louis MO). Su función fue la de actuar como agente estabilizante mediante el incremento de la viscosidad de la fase acuosa, para mantener la dispersión homogénea de la fase hidrófoba.

b) Polietilenglicol-400 (PEG-400. J.T. Baker, Inc. Phillipsburg, N.J). El PEG 400 es un alcohol polihídrico, polímero del etilenglicol $(C_2H_6O_2)_n$. Es considerado como un emulsificante no-iónico, además que puede actuar como agente plastificante, dando lugar a películas y

recubrimientos más flexibles y maleables (Turhan y col., 2001).

6.1.4 Frutos de mango

Se utilizaron frutos de mango var. manila (*Mangifera indica* cv. manila) de floración normal, cosechados en estado pre-climatérico en la localidad de Jalcomulco, Veracruz; manteniendo tanto como fue posible un criterio de homogeneidad en el tamaño (12-15 cm), peso (220-250 g) y grado de madurez preclimatérica. También se cuido que los mangos estuvieran libres de daños físicos aparentes.

6.2 Formación de *emulsiones**

6.2.1 Maltodextrina

Como fase continua, se preparó una solución acuosa de 40% (peso/peso) de maltodextrina 10 DE, a la cual se le adicionó 1% de carboximetilcelulosa y 3% de Polietilenglicol (PEG-400). La dispersión se mantuvo en agitación a hasta la total hidrodispersión de los materiales. Por separado, la fase dispersa se formuló con una mezcla de compuestos de superficie activa, de BHL 6, utilizando 0.874 partes de Sorbac 60 y 0.126 partes de Polisorbac 80, dispersados en agua a 60 ºC en una relación 1:9 mezcla tensoactiva:agua. De igual forma, la mezcla se mantuvo en agitación constante hasta la total homogenización de los componentes. La cantidad necesaria de fase dispersa para obtener emulsiones con 0.10 y 0.20 partes de agente tensoactivo fue adicionada gota a gota, a la dispersión de maltodextrina, con agitación constante y manteniendo la temperatura a 60 ºC. Las emulsiones fueron homogenizadas usando un equipo Ultraturrax T-25 (IKA-works, Inc., Cincinnati, OH) a 9500 rpm durante 1 minuto.

6.2.2 Goma de mezquite

Como fase continua, se preparó una solución acuosa conteniendo 10% (peso/peso) de goma de mezquite, la cual se mantuvo en agitación constante hasta obtener una dispersión homogénea. La fase dispersa se formuló con una mezcla de compuestos de superficie activa, de BHL 6, utilizando 0.874 partes de Sorbac 60 y 0.126 partes de Polisorbac 80, dispersados en agua a 60 C en una relación 1:9 mezcla tensoactiva:agua. La emulsión se formó de igual manera que la descrita para maltodextrina.

6.3 Análisis de tamaño de partícula.

El tamaño volumétrico superficial medio inicial ($D_{3,2}$) y la distribución de glóbulo de las emulsiones formadas se analizó con un analizador de tamaño y distribución de partícula Malvern MasterSize 2600 (Malvern Instruments, Worcs, Inglaterra) definido como (Sherman, 1968):

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

* En la bibliografía referente a este tema se la llama *emulsión a la hidrodispersión formada para obtener recubrimientos.*

en donde n_i es el número de glóbulos con diámetro d_i.

6.4 Formación de recubrimientos.

Las *emulsiones* formadas tanto con goma de mezquite como con maltodextrina, fueron aplicadas manualmente utilizando una brocha de cerdas suaves, sobre superficies de plástico rigido de 5 x 5 cm, dejándose secar por convección natural en condiciones ambientales de 22-26 ^{0}C y 75-85% de humedad relativa. Una vez formados los recubrimientos fueron retirados de la superficie plástica y cortados en pequeñas secciones de aproximadamente 2 cm y almacenadas dentro de desecadores que contenian solución sobresaturada de cloruro de sodio para generar una humedad relativa del 75%. Posteriormente se evaluó visualmente su apariencia física, para determinar si presentaban defectos como huecos o fisuras, y su flexibilidad táctil.

6.5 Espesor de los recubrimientos formados.

A segmentos de aproximadamente 2 cm, equilibrados a 75% de humedad relativa dentro de desecadores que contenian solución sobresaturada de cloruro de sodio, se les realizaron cinco mediciones aleatorias en diferentes puntos, utilizando un micrómetro digital Mitutoyo (Mitutoyo Ltd. Tokio Japón) para determinar el espesor. El valor promedio de las mediciones se empleó en todos los cálculos de la permeabilidad al vapor de agua.

6.6 Microscopía electrónica de barrido

La microestructura, la morfología superficial y la distribución del material hidrófobo fueron analizados con un Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-35 de bajo vacío (JEOL Ltd., Akishima, Japón). Películas de aproximadamente 5 mm^2 fueron equilibradas dentro de un desecador a una humedad relativa del 75% generada por una solución sobresaturada de cloruro de sodio, antes de ser montadas en tubos de cobre y fijadas con una cinta de doble lado adhesivo y recubiertas con oro utilizando un equipo para recubrimiento de iones JFC 1100 (JEOL Ltd., Akishima, Japón). Esta condición se consideró similar a la de almacenamiento poscosecha de mangos recubiertos. Las muestras fueron observadas usando un voltaje de aceleración de 20 kV, con un ángulo de 45^0.

6.7 Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad fue determinada a 15, 25 y 35^{0}C en gradientes de humedad relativa de 92-85% y 92-53% respectivamente para cada temperatura de prueba, utilizando el método gravimétrico sugerido por la ANFOR (Asociación Francesa de Normalización, NF HOO-030) y reportado por Marti-Polo, y col., 1992a; Debeaufort, y col., 1993; Gontard y col., 1995. Este método es similar al método de la ASTM E96-80 (Association of Standar Testing Methods, USA)

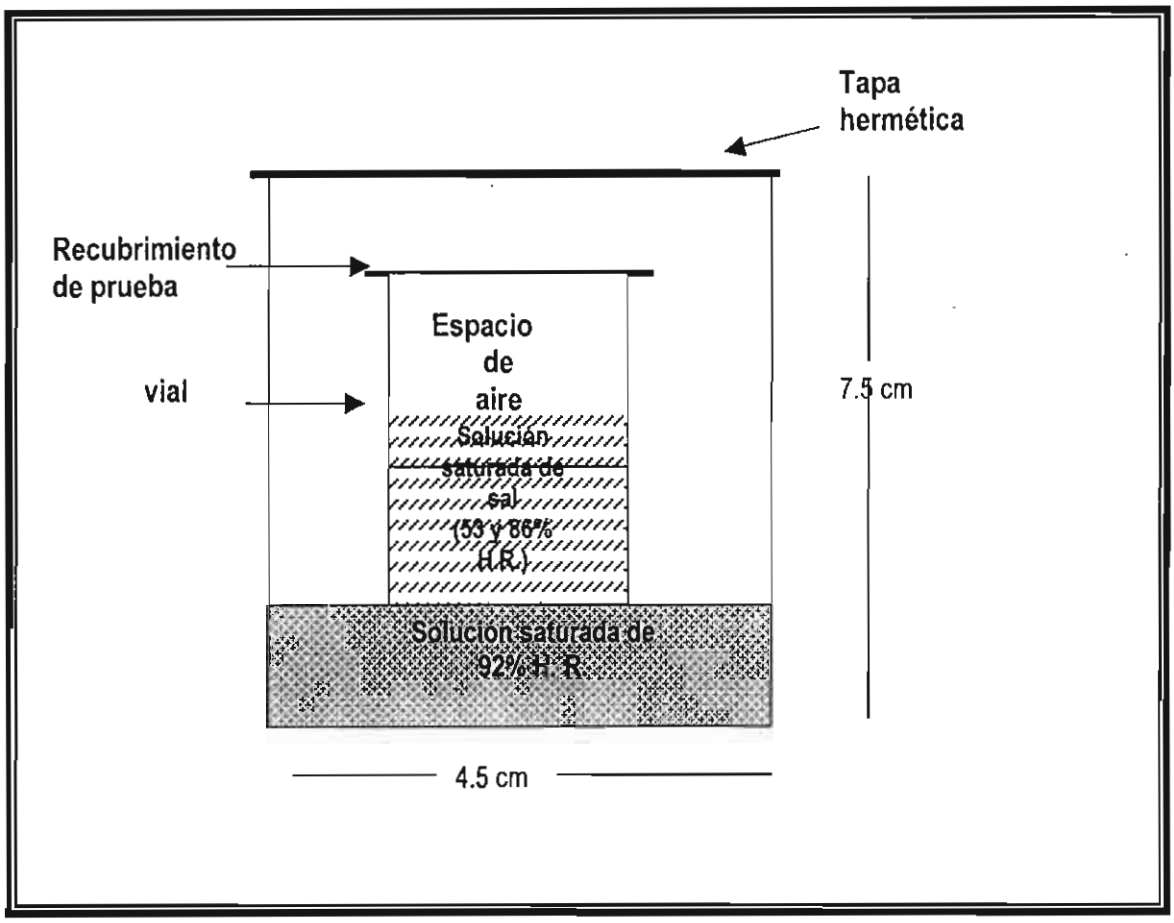


Figura 6.1 Arreglo esquemático de las celdas de prueba para determinar la permeabilidad a los gases.

reportado por McHugh, y col., 1993, que a continuación se describe:

- Discos del recubrimiento de espesor promedio 100 ± 10μm fueron equilibrados dentro de desecadores que contenían solución sobresaturada de cloruro de sodio a 75% de humedad relativa antes de ser colocados en las celdas de permeación (Figura 6.1). Una sección circular del recubrimiento se colocó en la parte superior del vial y se fijó con grasa de silicón.

Dentro del vial se colocó una solución sobresaturada de nitrato de magnesio para generar una humedad relativa constante de 53%; y de cloruro de potasio, para 86% de humedad relativa, de acuerdo a las condiciones de gradiente necesarias. El vial se colocó en una celda con tapa esmerilada que contenía también una solución saturada de sal de Nitrato de potasio que generó una humedad relativa constante de 92%. Debido al gradiente de presión existente, el vapor de agua difunde a

través de la membrana, observándose una ganancia de peso en la sal de menor humedad relativa, durante el tiempo de la prueba. Cuando el peso de la sal de menor humedad relativa alcanza el equilibrio, ya no existe variación en el peso, y éste se utiliza para calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua.

La variación en el peso de la celda de permeación fue registrada cada hora en una balanza analítica Ohaus. La velocidad de transmisión de vapor de agua **(VTVA)** fue calculada usando la ecuación:

$$VTVA = \frac{\Delta w}{\Delta t \times A} \quad g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \qquad \text{(Ec. 6.2)}$$

donde Δw es la ganancia de peso (g)de la celda de permeación durante el tiempo Δt (, con un área de recubrimiento constante de 0.012 m^2.

El valor de **VTVA** fue utilizado para determinar la permeabilidad **P**, a través de la relación:

$$P = \frac{VTVA}{\Delta p} \times L \quad g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1} \text{ (Ec. 6.3)}$$

donde Δp es el gradiente de presión de vapor entre los lados del recubrimiento y ***L*** el espesor del recubrimiento experimentado. La determinación de permeabilidad fue realizada por quintuplicado para cada temperatura experimentada.

El valor de la permeabilidad fue convertido a unidades de $g \cdot mm/kPa \cdot d \cdot m^2$, que son comúnmente encontradas en los reportes sobre permeabilidad al vapor de agua de películas y recubrimientos. Sin embargo, las unidades de $g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$, son las aprobadas por Sistema Internacional de Unidades (SI).

6.7.1Estimación de la permeabilidad para condiciones estáticas

Los datos de permeabilidad obtenidos en esta etapa del trabajo de investigación fueron corregidos, utilizando las ecuaciones 6.5 y 6.6 reportadas por Gennadios y col., 1994, en la cual se considera el efecto que la resistencia del aire ejerce sobre la difusión de vapor de agua a través de recubrimientos de matriz hidrofílica. En la figura 6.2 se presenta un esquema de las condiciones de ubicación de las presiones de vapor y del espacio de aire estático, usados en esta prueba.

El valor estimado de la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA c) es:

$$VTVA_c = VTVA_m \left[\frac{\Delta Pa}{\Delta \Pr} \right]_T \quad g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \quad \text{(Ec. 6.5)}$$

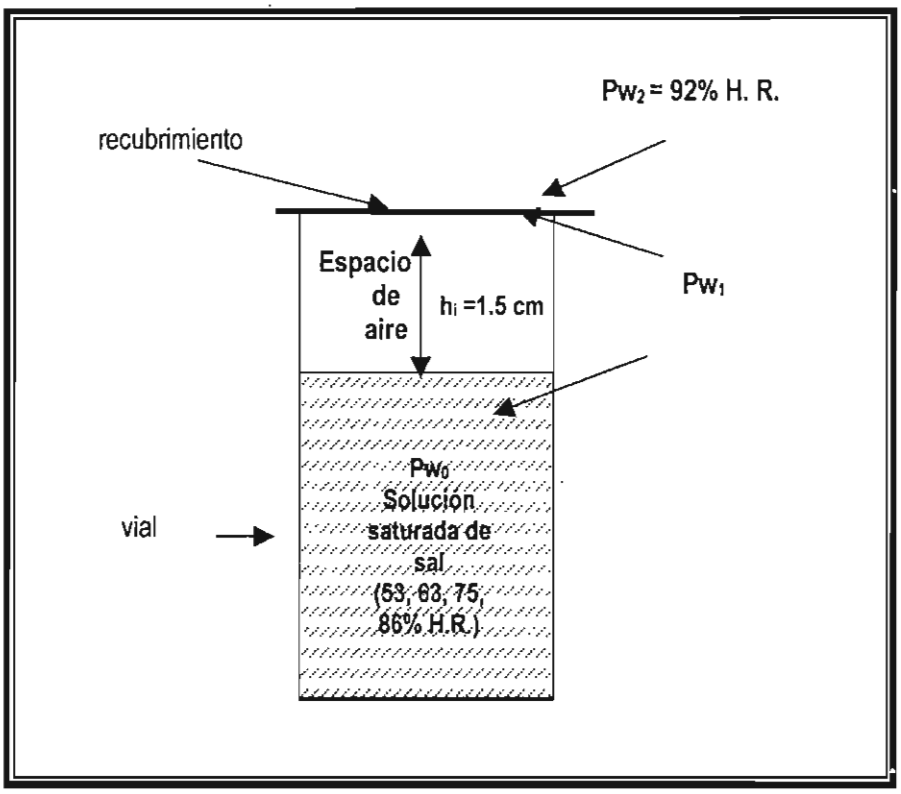


Figura 6.2 Representación esquemática de las condciones de prueba para el análisis de permeabilidad al vapor de agua.

Donde:

VTVAc =Velocidad de transmisión de vapor de agua corregida.

VTVAM = Velocidad de transmisión de vapor de agua medida (g/m^2dia).

T = Temperatura absoluta durante la prueba (K).

ΔPa = Diferencia de presión parcial aparente a través de la película (Pa).

ΔPr = Diferencia de presión parcial real a través de la película (Pa).

El valor de la permeabilidad corregida (Pc) fue calculado de la ecuación:

$$Pc = (1.157 \times 10^{-5})\ VTVA\,c \cdot L/\Delta Pa \qquad \text{(Ec. 6.6)}$$

Donde:

Pc =Permeabilidad al vapor de agua corregida

L = Espesor de la película.

6.7.2 Efecto de la temperatura sobre la permeabilidad al vapor de agua.

La permeabilidad al vapor de agua fue relacionada con la temperatura a través de la

ecuación de Arrhenius, que ha sido utilizada por Rayas y col., 1997

$$P = P_0 \times e^{-(Ea/RT)} \qquad \text{(Ec. 6.4)}$$

Donde Po es un factor pre-exponencial, Ea la energía de activación, R la constante Universal de los gases, y T la temperatura. La energía de activación se obtiene de la pendiente de la gráfica 1/T vs logaritmo de la permeabilidad, al linearizar la ecuación 6.4.

6.8 Análisis de difusión

6.8.1 Cinéticas de adsorción de vapor de agua para el análisis de la difusión.

El análisis de los mecanismos de transporte de agua a través de los recubrimientos, el cálculo de los valores de difusión constante y variable, se realizó a partir de las curvas de adsorción de vapor de agua *vs* tiempo a 25, 35 y 45 ^{0}C (Pepas, N y Brannon-Peppas, L.1994, Vimal y Labuza, 1994), para lo cual, fracciones del recubrimiento se colocaron en charolas de aluminio, manteniéndolas sobre pentóxido de fósforo por 15 días, para eliminar la humedad y obtener el valor de peso seco. Posteriormente dentro de celdas de vidrio herméticamente cerradas, similares a las utilizadas para la determinación de la permeabilidad (Sección 6.7), los segmentos de recubrimientos fueron expuestos a una humedad relativa de 100% originada por agua destilada. La ganancia en peso fue determinada cada 10 min hasta que se alcanzó el equilibrio, punto que se consideró al no existir variación en el peso después de tres mediciones.

6.8.2 Análisis del mecanismo de transferencia de vapor de agua.

Se utilizó la ecuación semiempírica propuesta por Pepas y Sinclair, (1983), y reportada por Pepas, N y Brannon-Peppas, L.(1994).

$$\frac{Mt}{M_\alpha} = kt^n \qquad \text{(Ec. 6.7)}$$

donde:

Mt = humedad en g H_2O/g sólido seco al tiempo t

Mα = Humedad de equilibrio (g H_2O/g ss)

k = es una constante que incorpora las características de la red de macromoléculas del sistema y del penetrante.

t = tiempo (horas)

n = es el exponente difusional, indicativo del mecanismo de transporte.

n = 0.5 Difusión Fickiana

n = 1.0 Difusión No-Fickiana

n entre 0.5 a 1.0, difusión anómala

La ecuación 6.7, en forma logaritmica permite construir la gráfica de ln Mt/Mα *vs* ln t, y del valor de la pendiente es posible calcular el valor de "n".

6.8.3 Cálculo de la difusión.

Basado en la *"Segunda ley de Fick"* , Crank en 1975 propuso que la difusión en una película plana en contacto con un medio infinito podría ser calculada con la siguiente ecuación (Ec. 6.8), la cual fue utilizada para estimar los coeficientes de difusión.

$$\frac{Mt}{M_\infty} = 2\left(\frac{Dw \bullet t}{\pi \bullet l_0^{\,2}}\right)^{1/2} \qquad \text{(Ec.6.8)}$$

donde:

Mt= humedad en g H_2O/g sólido seco al tiempo t

Mα =Humedad de equilibrio (g H_2O/g ss)

t= tiempo (horas)

lo= un medio del espesor del recubrimiento (m)

Dw= coeficiente de difusión constante (m^2/h)

La ecuación 6.8 se ajusta a un modelo lineal, obteniendo:

$$\frac{Mt}{M_\alpha} = 2\left(\frac{Dw}{\pi \bullet l_0^{\,2}}\right)^{1/2} \bullet t^{1/2} \qquad \text{(Ec. 6.9)}$$

al graficar Mt/Mα *vs* $t^{1/2}$, la pendiente de la recta obtenida se utiliza para calcular el coeficiente de difusión:

$$Dw = \left(\frac{m}{2}\right)^2 \bullet \pi l_0^{\,2} \qquad (m^2/h) \qquad \text{(Ec. 6.10)}$$

6.9 Construcción de isotermas de adsorción

Para la construcción de las isotermas de adsorción, fue necesario llevar el recubrimiento a cero en contenido de humedad, para lo cual se colocó en celdas de vidrio como las descritas en la figura 6.1 sobre pentóxido de fósforo durante 5 a 7 días, hasta obtener peso constante después de 5 mediciones. Las muestras de recubrimiento se pesaron en una balanza analítica digital marca OHAUS. El peso registrado al final de este tiempo se consideró como el peso seco. Posteriormente, se utilizó un método gravimétrico continuo, en el cual las muestras secas contenidas en charolas de aluminio se expusieron en las celdas de vidrio con sellado hermético, que contenían diferentes soluciones sobresaturadas de sales, que generan humedades relativas constantes (Tabla 6.1), en un rango de 11 a 92%, como se muestra en la tabla 6.1 (Iglesias y col., 1989). La ganancia de peso del recubrimiento por la tendencia a alcanzar el equilibrio se registró hasta que se llegó a un peso constante, considerado este punto como el de humedad de equilibrio, cuando la diferencia entre pesada y pesada fue menor a 1 mg después de tres pesadas consecutivas. Esta determinación se realizó a temperaturas de 15, 25 y 35°C, en

Tabla 6.1 Sales que generan humedades relativas constantes

SALES		a_w
LiCl	cloruro de litio	0.1131
CH_3COOK	acetato de potasio	0.2311
$MgCl_2$	cloruro de magnesio	0.3307
K_2CO_3	carbonato de potasio	0.4316
$Mg(NO_3)_2$	nitrato de magnesio	0.5587
$NaNO_2$	nitrito de sodio	0.6379
NaCl	cloruro de sodio	0.7547
KCl	cloruro de potasio	0.8610
KNO_3	Nitrato de potasio	0.9200

Fuente: Iglesias y col., 1986

incubadoras marca LAB-LINE. Las isotermas se construyeron por triplicado. Las isotermas se obtuvieron graficando el contenido de humedad en el equilibrio *vs* la actividad de agua correspondiente. Para determinar el estado físico del agua sorbida en la monocapa se utilizó la ecuación de GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer) (Lewicki, 1997) con la que se realizó el ajuste de las isotermas usando análisis de regresión no lineal a través del paquete Minitab 10.0.

$$M = \frac{C \cdot K \cdot a_w \cdot W_m}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \qquad \text{Ec. 6.11}$$

Donde:

M = Contenido de agua.

W_m = Contenido de agua de monocapa.

C = Constante de GAB relacionada con las propiedades de monocapa.

K = Constante de GAB relacionada con las propiedades de multicapa.

6.9.1 Cálculo de parámetros termodinámicos.

Utilizando las isotermas de sorción se calculó la entalpia diferencial de sorción (ΔH_{st}). De acuerdo a la ecuación 6.16 los valores de (ΔH_{st}) se obtuvieron al graficar el logaritmo natural de la actividad de agua contra el inverso de la temperatura de sorción (temperatura absoluta 1/T) a intervalos de humedad constante fijados en el gráfico de sorción, todo para las tres temperaturas.

$$\frac{d \ln a_w}{d(1/T)} = \frac{-\Delta Hs}{R} \qquad \text{Ec. 6.12}$$

Para calcular la energía libre se usó la ecuación de Gibbs (Ec. 6.17) donde R es la constante universal de los gases (1.984cal / mol °C), T es la temperatura absoluta en °K.

$$\Delta G = RT \ln a_w \qquad \text{Ec. 6.13}$$

La entropía (Ec. 6.18) se determinó con los valores de entalpía y energía libre sobre la temperatura experimental respectiva:

$$\Delta S = \frac{-\Delta H - \Delta G}{T} \qquad \text{Ec. 6.14}$$

6.10 Aplicación de emulsiones para formar recubrimientos en mango var. Manila.

Se utilizaron las emulsiones formuladas con goma de mezquite y maltodextrina respectivamente, preparados con 20% (p/p) de la mezcla hidrofóbica. Se formaron cuatro lotes de mango de 60 unidades, y a dos se les aplico la emulsión de maltodextrina y a los dos restantes la de mezquite. La aplicación se llevó a cabo utilizando una brocha de cerdas suaves, procurando formar una película continúa y homogénea, que no modifique significativamente la apariencia superficial del fruto.

6.10.1 Almacenamiento

Un lote de cada tipo de formulación, fue almacenado por separado a 15 y 25 ºC, junto con lotes testigo con igual numero de unidades. El almacenamiento se realizó durante 20 días, en una cámara de temperatura y humedad relativa controlada (85±5%HR) Blue-M Mod. AC.

6.10.2 Pérdida de peso

Para conocer el efecto de la aplicación del recubrimiento sobre la pérdida de peso debido a la transferencia de vapor de agua hacia el exterior del fruto durante el almacenamiento, los cambios en el peso de los frutos de mango fueron registrados utilizando una balanza analítica Sartorius. Los resultados se expresan como porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo.

6.10.3 Evaluación de daños causados por antracnosis y larvas.

De cada lote experimental, cada tres días una muestra representativa de 3 mangos sin reemplazo se retiraron durante un periodo de 18 días, para evaluar los daños por antracnosis y el desarrollo de larvas de mosca de la fruta. Para el muestreo se utilizó una tabla de números aleatorios, lo cual garantizó que cada unidad tuviera igual probabilidad de ser extraida (Mendenhall y Sincich, 1997). Cada muestreo incluyó tres mangos recubiertos y tres control. Adicionalmente, a los mismos tiempos de muestreo se retiraron 6 mangos de los lotes recubiertos y almacenados a 15 y 25 ºC, eliminándoles el recubrimiento por lavado con agua y se almacenaron en condiciones ambientales (23 ± 2 ºC y 85% ± 5% de humedad relativa) para que continuaran con el proceso de maduración y determinar el tiempo mínimo necesario que debe mantenerse el recubrimiento para minimizar y/o eliminar la antracnosis y presencia de larvas.

6.10.4 Incidencia de antracnosis.

Se evaluó visualmente, de acuerdo al criterio reportado por Noomhorm y Tiasuwan (1995), estimando el porcentaje de la superficie afectada por manchas color café. Los daños fueron medidos como:

Ninguno: 0% de antracnosis

Huellas: 2% o menos

Ligeros: 2-10%

Moderados: 10-20%

Severos: más de 20% de la superficie afectada.

6.10.5 Intensidad de las alteraciones por antracnosis.

La intensidad de las alteraciones por antracnosis fue calculada usando un indice arbitrario en un rango de 0 a 1 (Kane y col., 1982) y se determinó como sigue:

$$i = \frac{0.25N_1 + 0.50N_2 + N_3}{N} \qquad \text{Ec. 6.15}$$

donde:

i = intensidad de las alteraciones.

N_1 = número de frutos alterados entre 0 y 25% de su superficie.

N_2 = número de frutas alteradas entre 26 y 50% de su superficie.

N_3 = número de frutas alteradas entre 51 y 100% de superficie.

N = número total de frutas

6.10.6 Desarrollo de larvas.

El desarrollo de larvas se determinó de acuerdo a la forma descrita por Heard y col., (1992), donde los frutos de mango se cortan en rebanadas y se inspeccionan las larvas adultas presentes, así como las que han pupado.

VII. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 Análisis de tamaño de partícula

El tamaño de partícula medio y el porcentaje de distribución de éste para las emulsiones de maltodextrina y de goma de mezquite, fue analizado para asegurarse que la homogenización de las emulsiones fuera correcta. Las emulsiones de maltodextrina preparadas con 10% de la mezcla sorbac-polisorbac, presentaron un tamaño de partícula medio de 16.5 μm y distribución multimodal con un rango de dispersión entre 5 a 22 μm (span 0.80-0.89)), mientras que las formuladas utilizando 20% tuvieron un tamaño de partícula promedio de 6.5 μm y distribución unimodal (span 0.82-0.84), como se observa en la figura 7.1.

Las emulsiones de goma de mezquite mostraron una distribución unimodal para las concentraciones de 0.10 y 0.20 de mezcla hidrofóbica (figura 7.2), con una dispersión (span) de 0.81-0.84, la cual se consideró aceptable e indicativa de una distribución homogénea del material hidrofóbico. No obstante el tamaño de partícula promedio se incrementó de 5 a 10 μm conforme la concentración de la mezcla surfactante disminuyó de 0.20 a 0.10.

Los valores medios de tamaño de partícula y el rango de distribución se presentan en la tabla 7.1. Se observaron diferencias entre estos valores por efecto de la concentración de material hidrofóbico y tipo de biopolímero estructural para la formación del recubrimiento. Sin embargo, no se observaron diferencias importantes en los rangos de distribución por efecto de la concentración de mezcla hidrofóbica en las hidrodispersiones de maltodextrina y mezquite.

Tabla 7.1 Tamaño de partícula medio y rango de dispersión en emulsiones formuladas con maltodextrina y goma de mezquite.

Emulsión	Tamaño de partícula promedio (μm)	rango
Mezquite/0.10	10	2.0-15.3
Mezquite/0. 20	5	1.3-8.5
Maltodextrina/0.10	16.5	5.3-22.1
Maltodextrina/0.20	6.5	2.8-9.8

Las variaciones en el tamaño de partícula medio y en la distribución observadas en las formulaciones de maltodextrina y mezquite pueden ser atribuidas a las siguientes razones:

a) el incremento en la concentración de mezcla hidrofobica de 0.10 a 0.20, aumentó la viscosidad de la emulsión, con lo cual se redujo la velocidad de difusión y acercamiento de partículas hidrofóbicas a través de la emulsión, manteniendo estables las gotas hidrofóbicas.

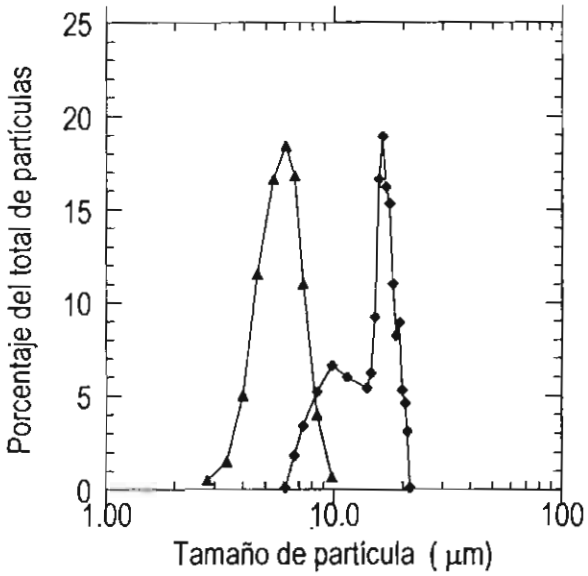


Figura 7.1 Distribucion del tamaño de particula de la formulacion maltodextrina/sorbac-polisorbac

—▲— 20 % Sorbac-Polisorbac
—◆— 10% Sorbac-Polisorbac

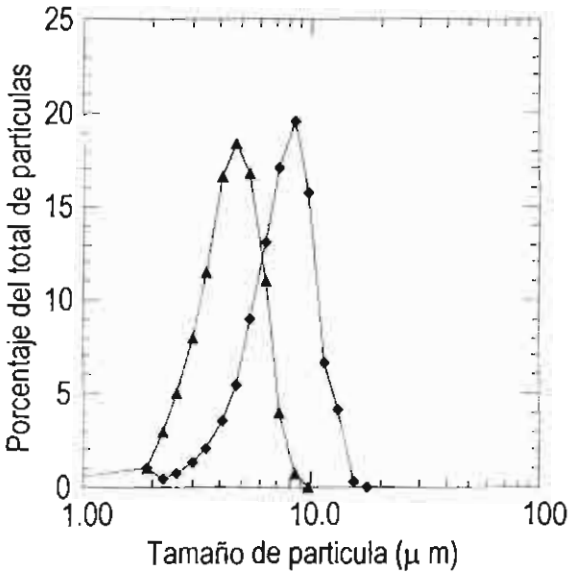


Figura 7.2 Distribucion del tamaño de particula de la formulacion goma de mezquite/sorbac-polisorbac

b) con la concentración de 0.10, se favorece el movimiento de partículas, generando una mayor dispersión, la posibilidad de acumulación de gotas de material hidrofóbico (coalescencia), dando como resultado un mayor tamaño de partícula.

La goma de mezquite posee propiedades emulsificantes (Beristain y Vernon-Carter, 1995; Vernon-Carter y col., 2000), que pueden generar emulsiones con distribución homogénea del material hidrofóbico y mayor estabilidad. De acuerdo a los resultados antes descritos, se consideró que las emulsiones formadas con 0.20 de mezcla hidrofóbica, tanto con maltodextrina como con mezquite, son apropiadas para la formación de recubrimientos, tomando como base que presentaron el menor tamaño de partícula medio, 6.5 y 5 μm respectivamente; y la mayor homogeneidad en la distribución en la emulsión.

Vimal y Labuza (1994), McHugh y Krochta (1994a) y Debeaufort y Violley (1995) han reportado que las características de permeabilidad al vapor de agua de un recubrimiento van a depender del tamaño de partícula del material hidrofóbico utilizado y de la homogeneidad de éste dentro de la matriz estructural hidrofílica, ya que estos factores principalmente condicionan la estabilidad de una emulsión. Si un recubrimiento se formara con emulsiones inestables, de tamaño de partícula grande y variable; podría existir separación de fases durante el secado para la formación del recubrimiento, generando zonas altamente hidrofílicas, de fácil hidratación y zonas de mayor concentración hidrofóbica, con la consecuente disolución parcial del recubrimiento y la afectación a las características de barrera al vapor de gases que se desean.

7.2 Apariencia física y de la microestructura de recubrimientos.

Los recubrimientos formulados con maltodextrina fueron de apariencia homogénea, translúcidos, blanquecinos, flexibles a la manipulación manual, fáciles de desprender de la superficie sobre la que se formaron e higroscópicos (Figura 7.3). El espesor medio medido fue de 150 ± 10 μm.

Figura 7.3 Aspecto del recubrimiento formulado con maltodextrina y la mezcla sorbac 60-polisorbac.

Los recubrimeintos obtenidos con emulsiones de goma de mezquite, fueron más trasparentes que los de maltodextrina, con una ligera coloración café, de apariencia homogénea, fáciles de desprender de la superficie plástica, flexibles a la manipulación manual (Figura 7.4), e higroscópicos. El espesor medio fue de 110 ± 10 μm.

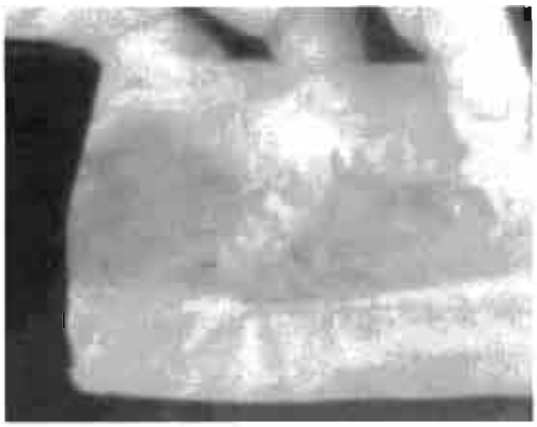


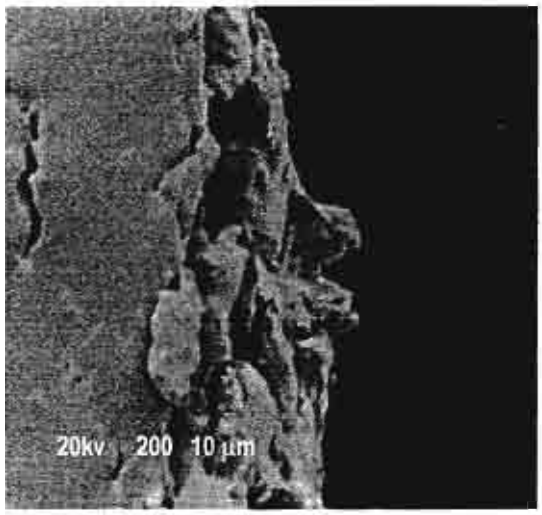
Figura 7.4. Aspecto del recubrimiento formulado con goma de mezquite

La diferencia en el espesor se atribuyó a una mayor concentración de sólidos en la matriz estructural, lo que trae como consecuencia una mayor densidad por área de aplicación, manifestándose en mayor espesor del recubrimiento formado.

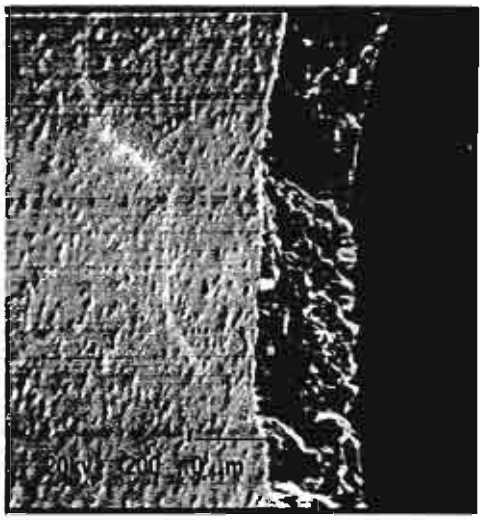
7.2.1 Microestructura

El análisis por microscopia electrónica de barrido fue utilizado para observar la superficie y la microestructura de los recubrimientos emulsificados. En los recubrimientos formulados con maltodextrina, la superficie se observó homogénea y continúa, solo con algunas fracturas que pudieron haberse formado durante la manipulación y montaje de las muestras para el análisis de microscopía (figura 7.5a). No se aprecia acumulación de material hidrofóbico en la superficie. En la micrografía 7.5b se puede observar que las partículas hidrofóbicas de la mezcla sorbac-polisorbac estuvieron homogéneamente distribuidas y alojadas en la matriz estructural que formó la maltodextrina 10DE, lo cual podría reflejarse en las propiedades de barrera del recubrimiento. Sin embargo, la microestructura mostró que existen huecos o canales que pudieran favorecer el movimiento y difusión de moléculas de gas, y que podrían formarse como consecuencia de la de aplicación manual del recubrimiento.

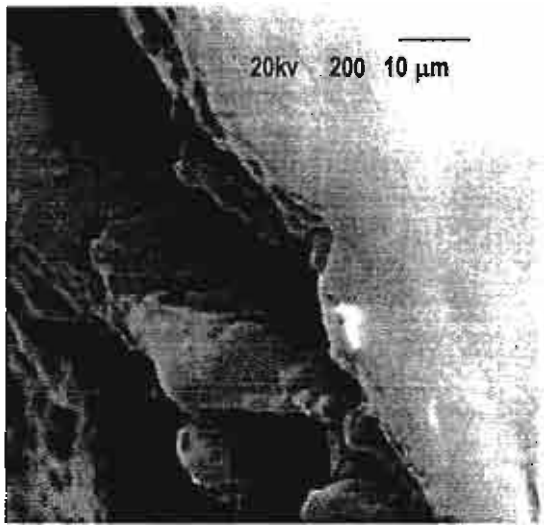
En el recubrimiento formulado con goma de mezquite se observó una superficie irregular y estructura heterogénea (Figura 7.6a y b) en la que se observan huecos y canales por donde puede facilitarse el paso y transferencia de vapor de agua y otras gases a través del recubrimiento, disminuyendo sus propiedades de barrera. El material hidrofóbico se observó distribuido de manera heterogénea y concentrado principalmente en la superficie del recubrimiento (figura 7.6b), lo cual puede afectar seriamente las propiedades de barrera ya que al existir un



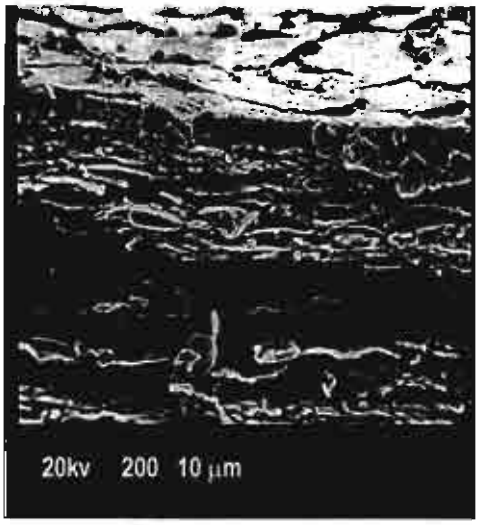
a



a



b



b

Figura 7.5 Microfotografías de: (a) superficie y , (b) microestructura de recubrimientos preparados con maltodextrina y 0.20 de MH

Figura 7.6 Microfotografías de (a) superficie y (b) microestructura de recubrimientos preparados con goma de mezquitey 0.20 de MH.

gradiente de concentración de concentración del material hidrofóbico, "el lado hidrofílico" que forma la matriz estructural de goma de mezquite es más susceptible a la hidratación y en consecuencia a cambios estructurales ocasionados por la disolución parcial. Este efecto de acumulación de la mezcla hidrofóbica en la superficie del recubrimiento se generó durante el secado para la formación del mismo, debido probablemente a que durante la salida del vapor de agua se genera un efecto desestabilizante en la emulsión, donde las partículas de material hidrofóbico tienden a depositarse en la superficie y a tomar una distribución heterogénea en la matriz estructural del recubrimiento. Esto, se propone que se presente por alguna de las siguientes razones: a) la inadecuada afinidad entre la fase continua, formada por la hidrodispersión de goma de mezquite de carácter iónico, y el material hidrofóbico de características no iónicas; b) una baja viscosidad de la fase continua que facilite el movimiento de las partículas hidrofóbicas para su floculación y cremado. Las características de la microestructura observadas, principalmente para el recubrimiento de goma de mezquite, son contrarias a las reportadas en la sección anterior, referente al tamaño de partícula, sin embargo esto demuestra que, contrario a lo afirmado en algunas publicaciones (Vimal y Labuza (1994), McHugh y Krochta (1994a) y Debeaufort y Violley (1995), la propiedades de barrera de un recubrimiento van a depender fundamentalmente de las características de la microestructura, y que esta no necesariamente esta directamente relacionada con las propiedades de tamaño de partícula y distribución de la emulsión de origen, ya que durante la aplicación, secado y formación del recubrimiento pueden ocurrir modificaciones por efecto de viscosidad, no afinidad de materiales, forma de aplicacón y condiciones de secado.

Por lo que es más conveniente analizar el tamaño y homogeneidad en la distribución del material hidrofóbico dentro del recubrimiento ya formado, a través del análisis por microscopia electrónica.

7.3 Permeabilidad

Los valores de la permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite en función de la concentración y el gradiente de humedad relativa de prueba se presentan en la tabla 7.2. En esta misma tabla se incluyeron valores de permeabilidad de recubrimientos formulados con biopolímeros, para poder realizar una comparación rápida de las características de barrera al vapor de agua, de los recubrimientos formulados en este trabajo; sin embargo es necesario mencionar que los valores presentados en la tabla no consideran la corrección por la "resistencia de la capa de aire estático" presente en la celda de prueba, que se

tomó en cuenta al calcular la permeabilidad de los recubrimientos formulados con maltodextrina y con goma de mezquite. Así también las condiciones de humedad relativa de prueba no

Tabla 7.2 Efecto de la concentración de mezcla hidrofóbica y del gradiente de humedad relativa de prueba sobre la permeabilidad al vapor de agua (PVA) en recubrimientos formulados con maltodextrina 10 DE y goma de mezquite.

Tipo de recubrimiento	Permeabilidad ($g \cdot mm/kPa \cdot d \cdot m^2$)	Condición de prueba
AMIDEX® /10% MH*	45.3	92-53% HR
AMIDEX® /10% MH*	78.2	92-86% HR
AMIDEX® /20% MH*	23.4	92-53% HR
AMIDEX® /20% MH*	61.6	92-86% HR
Goma de mezquite 10% MH*	118.1	92-53% HR
Goma de mezquite 10% MH*	246.6	92-86% HR
Goma de mezquite 20% MH*	58.3	92-53% HR
Goma de mezquite 20% MH*	94.7	92-86% HR
HPMC/PEG 400 (Ayranci et al., 1997)	77.5	0-53% HR
MC+parafina (Martin-Polo et al., 1992)	10.37	22-84% HR
Proteina de suero/sorbitol (McHugh et al., 1994b)	62	0-795 RH
Proteina de total de leche (Maynes and Krochta, 1994)	81	0-62% HR
Pure de durazno	57.8	0-75% HR
Quitosano (Butler et al., 1996)	2.1	11-50% HR
Zeina comercial (Parris et al., 1997)	29.0	0-100% HR
Zeina-almidón (Parris et al., 1997)	21.8	0-100% HR

* Los datos de permeabilidad al vapor de agua representan el valor medio de los valores obtenidos usando el método de corrección.

son similares, lo que puede hacer que los valores sean considerados solo como referencia.

Los resultados obtenidos en este trabajo, mostraron que la efectividad de un recubrimiento formulado con biopolímeros de estructura hidrofílica depende principalmente de la concentración de material hidrofóbico incorporado a la formulación y de las características de la microestructura. Se observó que la concentración de mezcla hidrofóbica tuvo efecto sobre la permeabilidad. A 25 ^{0}C, en recubrimientos de maltodextrina, cuando la concentración de mezcla hidrofóbica se incrementó de 0.10 a 0.20 la permeabilidad disminuyó de 45 a 23.4 g·mm / kPa·d·m^2 cuando el gradiente de prueba fue de 92-53% de humedad relativa. Para cuando se utilizó el gradiente de 92-86%, la permeabilidad disminuyo de 78 a 61 g·mm / kPa·d·m^2, cuando la concentración de material hidrofóbico se incremento de 0.10 a 0.20. En los recubrimientos formulados con goma de mezquite, se observó un efecto similar al descrito anteriormente, no obstante el efecto de la concentración de material hidrofóbico sobre la permeabilidad fue mayor ya que ésta se redujo de 118.1 a 58.3 g·mm / kPa·d·m^2 para el gradiente de 92-53 % de humedad relativa y de 246.6 a 94.7 g·mm / kPa·d·m^2 para el gradiente 92-86%. Para ambos tipos de recubrimientos formulados, este fue un comportamiento esperado, ya que la incorporación del material hidrofóbico, modifica la polaridad de la matriz estructural hidrofílica, reduciendo la higroscopicidad y permeabilidad al vapor de agua.

La mezcla Sorbac 60-Polisorbac 80 contiene dentro de su molécula grupos tanto polar como no polar, que en consecuencia poseen diferente afinidad química. Esto les permite tener afinidad entre la estructura polar de la maltodextrina y de la goma de mezquite generada por la gran cantidad de grupos hidroxilo, y los grupos polar-hidrófilos de OH – con que cuenta la estructura primaria del sorbitol; y por el lado hidrófobo no-polar formado por moléculas esterificadas de ácido, esteárico y oleico, permite dar las características hidrófobas a la emulsión. La polaridad del surfactante utilizado en la formulación del recubrimeinto, puede reducir también la capacidad de éste para absorber agua. Es importante considerar, que lípidos y surfactantes altamente hidrófobos (BHL < 6), puede ser barreras eficaces para limitar la transferencia de vapor de agua a través de recubrimientos, sin embargo las diferencias en la polaridad, entre la matriz estructural y los materiales hidrófobos, podrian generan una distribución no homogénea del material hidrófobo y afectar la eficacia de la película emulsionada, aumentando la permeabilidad al vapor de agua. Recubrimientos obtenidos por emulsificación, con distribución amplia del material hidrófobo, tienen propiedades de las barreras pobres en

comparación con películas que tienen distribución homogénea de material hidrofóbico.

El comportamiento de la permeabilidad observado en este trabajo, no fue consistente con los resultados de análisis de tamaño de partícula descritos en la sección 7.2, ya que los recubrimientos obtenidos con goma de mezquite, con tamaños de partícula de distribución unimodal, presentaron la permeabilidad mayor que los formulados con maltodextrina, que mostraron tamaños de partícula mayores y más homogéneos. Sin embargo, es importante hacer notar que tanto para goma de mezquite, como para maltodextrina las emulsiones con 10% de mezcla hidrofóbica con tamaño de partícula mayor y de distribución heterogénea, presentaron características de barrera al vapor de agua más pobres que los obtenidos con 20% de mezcla hidrofóbica.

En cuanto al efecto del gradiente de humedad relativa de prueba, se observó que tanto en los recubrimientos formulados con goma de mezquite como en los de maltodextrina para las dos concentraciones de material hidrofóbico, los valores de permeabilidad fueron menores en el gradiente de humedad relativa de 92-53% en comparación al de 92-86%, (ej. 23.4 vs 61.6 g·mm / kPa·d·m^2, para la formulación AMIDEX /20% MH) debido a que en esta última condición puede existir una mayor absorción de agua dentro de la matriz estructural hidrofílica del recubrimiento que genera la desestabilización parcial de la estructura, favoreciendo la formación de huecos o canales que podrían incrementar la velocidad y posibilidades de permeación a través de la barrera.

La permeabilidad de los recubrimientos mantuvo una relación directa con lo observado en el análisis de la microestructura. Los recubrimientos de maltodextrina, que presentaron una estructura y distribución homogénea del tamaño de partícula, presentaron valores de permeabilidad menores que los formulados con mezquite, en el cual se observan huecos y una posible separación de la mezcla hidrofóbica, que se deposita mayormente en la superficie del recubrimiento. El incremento en la permeabilidad de los recubrimientos formados con goma de mezquite en función del gradiente de humedad relativa de prueba, corrobora lo propuesto en este trabajo, acerca de que al existir una inadecuada distribución del material hidrofóbico, como se observó en el análisis de tamaño de partícula y de la microestructura, se favorece la existencia de extensas zonas hidrofílicas dentro del recubrimiento, que lo hacen altamente susceptible a la hidratación por absorción de vapor de agua, lo que genera un hinchamiento y desestabilización e la estructura, incrementando la permeabilidad.

Solo los valores de permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos formulados con maltodextrina en el presente trabajo, pueden considerarse competitivos y adecuados para ser

considerados como barrera al vapor de agua, en comparación con algunos de los reportados en la bibliografía y de los presentados en la tabla 7.2. Definitivamente, los recubrimientos obtenidos con goma de mezquite son barreras pobres a la transferencia de vapor de agua.

De los resultados obtenidos, se decidió que las mejores condiciones de barrera a la transferencia de vapor de agua se obtienen utilizando la mezcla de 20% sorbac-polisorbac, por lo que los recubrimientos de esta formulación fueron sometidos para evaluar el efecto de la temperatura sobre la permeabilidad a 15, 25 y 35 °C.

Los resultados obtenidos mostraron que a medida que la temperatura se incrementó, la permeabilidad al vapor de agua también se incrementó como se muestra en la tabla 7.3, como consecuencia de una mayor movilidad molecular por efecto de la temperatura y una posible mayor relajación en la estructura del recubrimiento, que puede favorecer la difusión de vapor de agua.

Se observó un efecto mayor de la temperatura sobre la permeabilidad en los recubrimientos formulados con goma de mezquite y en gradientes de humedad relativa de prueba de 92-86%, donde a 35 °C se observaron los valores más altos de permeabilidad. Las variaciones por efecto del gradiente de humedad relativa tuvieron un comportamiento similar al descrito anteriormente. Al incrementarse la humedad relativa de prueba, se incrementa la permeabilidad.

Los valores de la energía de activación calculada para la permeabilidad se presentan en la tabla 7.4. Se puede observar que es necesaria mayor energía para llevar a cabo la transferencia de vapor de agua a través de los recubrimientos formulados con maltodextrina, en comparación con los de goma de mezquite, y que esta aumenta también en la medida que las condiciones de humedad relativa de prueba son menores (gradiente 92-53% HR). Los valores obtenidos pueden considerarse adecuados, considerando que la migración de gases a través de películas poliméricas generalmente exhibe valores de energía de activación del orden de 3 a 15 kcal/mol (Greener y Fennema, 1994). Valores muy pequeños de energía de activación pueden ser indicativos de fisuras o "huecos" dentro de la estructura del recubrimiento, que genera permeación de vapor de agua por mecanismos de difusión a través de capilares ó microtubulos. Esto podría estar ocurriendo en los recubrimientos formulados con goma de mezquite, en los cuales del análisis de la microestructura, se observó la presencia de huecos ó canales que podrían facilitar la difusión. Sin embargo, estas canales, no se observan de manera vertical hacia la superficie de la estructura del recubrimiento, por lo que esta morfología podría también retardar la difusión, al

Tabla 7.3 Efecto de la temperatura sobre la permeabilidad al vapor de agua en recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite.

Tipo de recubrimiento	Permeabilidad ($g \cdot mm/kPa \cdot d \cdot m^2$)			Condición de prueba
	15 °C	25 °C	35 °C	
AMIDEX® /20% MH*	19.9	23.4	30.8	92-53% HR
AMIDEX® /20% MH*	52.2	61.6	78.2	92-86% HR
Goma de mezquite 20% MH*	43.6	58.3	75.6	92-53% HR
Goma de mezquite 20% MH*	74.1	94.7	164.9	92-86% HR

incrementar la tortuosidad (resistencia a la difusión) de la estructura. En este caso, aun cuando las moléculas migraran a través de los huecos o canales, la trayectoria es aleatoria y sinuosa, retardando el movimiento de estas y haciendo necesaria una mayor energía para el mecanismo de permeación.

Los valores de permeabilidad obtenidos hasta el momento deben considerarse como efectivos bajo las condiciones de humedad relativa y temperatura experimentada. Muchos datos de permeabilidad al vapor de agua de recubrimientos, han sido obtenidos usando el método estándar E 96-80, o variaciones de este, como el utilizado en este trabajo; sin embargo este método está diseñado para determinar la permeabilidad de peliculas de polimeros hidrofóbicos sintéticos, utilizados como material de empaque, por lo tanto se puede suponer que este no es aplicable a peliculas hidrofilicas. Esta metodología supone que la resistencia a la transferencia de masa es insignificante en fase gaseosa a ambos lados de la pelicula ó recubrimiento (h_i), colocada en la celda de prueba. Esto es correcto para peliculas y recubrimientos con valores bajos de transmisión de vapor de agua, y en los que contengan una alta concentración de materiales hidrófobos (Gennadios y col., 1994). Sin embargo, esto no es aplicable a recubrimientos con alta sensibilidad a la humedad, como lo son las formulaciones con polisacáridos y proteinas, caracterizados por altos valores de transferencia de vapor de agua (VTVA). En estos casos la resistencia generada por el aire estático en el espacio (h_i) entre la pelicula o recubrimiento y la

Tabla 7.4 Energía de activación para la permeabilidad al vapor de agua en recubrimientos emulsificados preparados con maltodextrina y goma de mezquite.

Tipo de recubrimiento	Energía de activación (kcal/mol)	Condición de prueba
AMIDEX® /20% MH*	12.7	92-53% HR
AMIDEX® /20% MH*	8.8	92-86% HR
Goma de mezquite 20% MH*	10.0	92-53% HR
Goma de mezquite 20% MH*	6.4	92-86% HR

superficie de la solución saturada de sal es significativa. La existencia de una capa de aire estática en las celdas de prueba podría dar como resultado una resistencia significativa para el transporte de vapor de agua. No considerar el efecto de la resistencia del aire conduce a errores en el calculo de la permeabilidad al vapor de agua. La mayoría de los datos de permeabilidad reportados en la bibliografía no consideran la corrección antes citada. McHug y col., (1993), considera valores de corrección para algunos recubrimientos formulados con polisacáridos y proteínas.

7.4 Cinéticas de adsorción de vapor para el análisis de la difusión.

Las cinéticas de adsorción de agua, para el cálculo del exponente difusional, y de los valores de difusión constante y variable de los recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite respectivamente se muestran en las figuras 7.7 y 7.8.

En los recubrimientos formulados tanto con maltodextrina como con goma de mezquite, durante la adsorción, a contenidos de humedad inferiores a 0.08 g agua/g sólido seco, que ocurren durante las dos primeras horas del proceso de adsorción, se presentó un cruzamiento entre las cinéticas de adsorción ocasionado probablemente a un efecto endotérmico generado por el reacomodo estructural de la matriz hidrofílica del recubrimiento, generado por la entrada de agua, pero después de este punto el proceso de adsorción fue exotérmico.

Se observaron claramente tres zonas de adsorción de vapor de agua, las culaes presentan diferentes pendientes, lo cual se debe

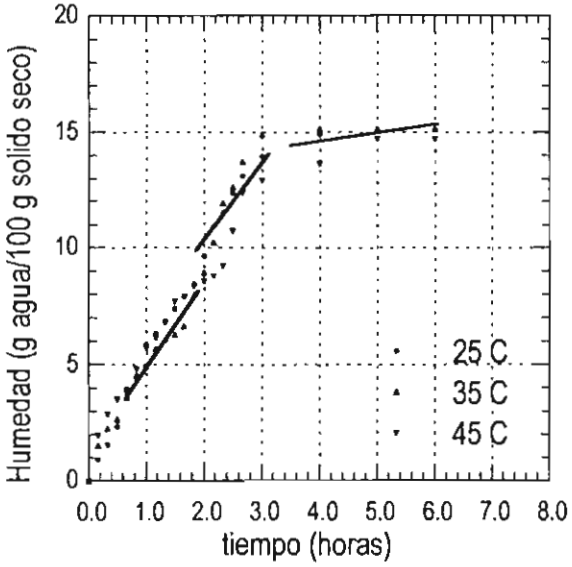


Figura 7.7 Cinética de adsorción de humedad del recubrimiento emulsificado formulado con maltodextrina y 20% de MH

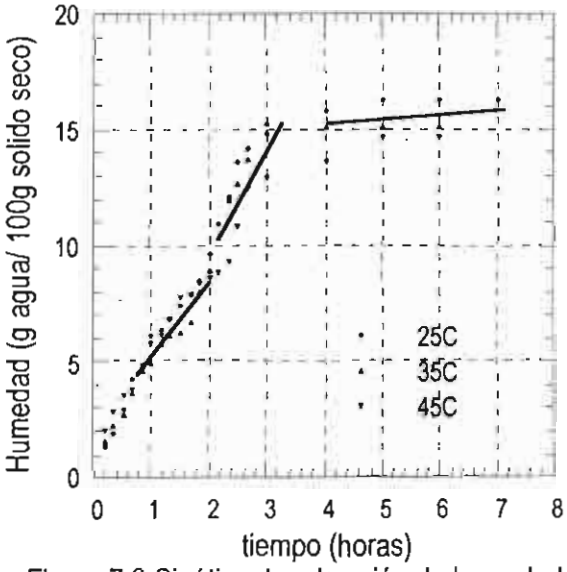


Figura 7.8 Cinética de adsorción de humedad del recubrimeinto emulsificado formulado con goma de mezquite y 20% de MH

a que en recubrimientos de matriz hidrofílica como la maltodextrina y la goma de mezquite, la adsorción de agua suele ser desordenada y conforme entra a la red estructural genera un incremento en el movimiento de las cadenas del bioplímero, induciendo cambios como el hinchamiento de la estructura, la formación de microcavidades, el reacomodo de la estructura o de segmentos de esta.

7.4.1 Análisis del mecanismo de transferencia de vapor de agua.

En las figuras 7.9, 7.10, se presentan las gráficas de *ln (Mt/Mα) vs ln t.* de la ecuación semiempírica reportada por Pepas, N y Brannon-Peppas, L.(1994). De la pendiente de la gráficas se calculó el exponente difusional. Para el caso del recubrimiento formulado con maltodextrina como material estructural, se observó una zona de difusión anómala para grados de hidratación menores a 0.08 g agua/g sólido seco, con valores de n entre 0.5 y 1.0. Conforme la hidratación aumentó, se alcanzó un mecanismo de difusión Fickiano, con valor de n = 0.50

En el recubrimiento formulado con goma de mezquite, se presentó una zona de difusión anómala menos amplia, para estados de hidratación menores a 0.06 g agua/g sólido seco de hidratación. Por arriba de este estado de hidratación, se observó un mecanismo de difusión Fickiano (n = 0.5). Las desviaciones del comportamiento Fickiano ha sido atribuida a la velocidad con la cual la estructura del biopolímero se reacomoda o "re-arregla" por efecto de la entrada de las moléculas de agua y ha sido observado en diferentes polímeros hidrofilicos (McHugh y Krochta, 1994e; Pepas, N y Brannon-Peppas, L.,1994). Para el caso de esta invetigación, los mayores reacomodos estructurales se presentan a humedades bajas, cuando las moléculas de vapor de agua empiezan a penetrar en la matriz estructural del recubrimiento.

El comportamiento observado en los recubrimientos de maltodextrina y mezquite era esperado como consecuencia de las características hidrofilicas de la estructura del polímero. En la zona de difusión anómala, que está definida por valores de n entre 0.5 y 1, la adsorción de agua es rápida y genera que los tiempos de relajación y difusión son del mismo orden de magnitud. Conforme las moléculas de vapor de agua difunden dentro de la estructura del biopolímero, el reacomodo de las cadenas ocurre a la misma velocidad. Por lo tanto la configuración macromolecular y el equilibrio estructural estan determinados por la concentración de humedad. En la zona de difusión Fickiana, (n = 0.5) la adsorción de vapor de agua es más lenta y la movilidad de las moléculas de agua que difunden a través de la estructura de un material es más lenta que la

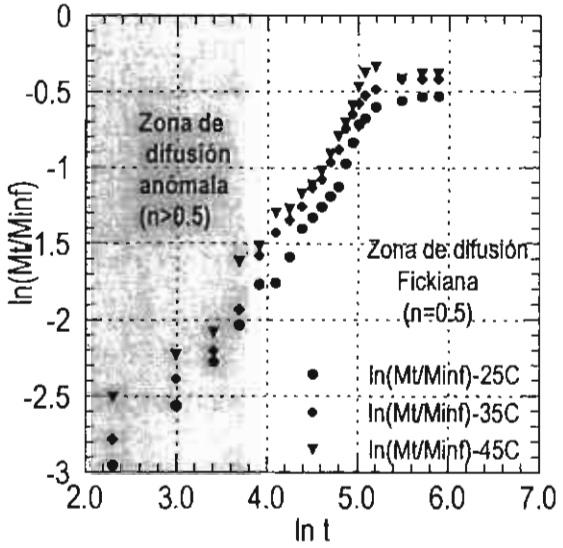


Figura 7.9 Zonas de difusión identificadas en recubrimientos de maltodextrina/20% de MH

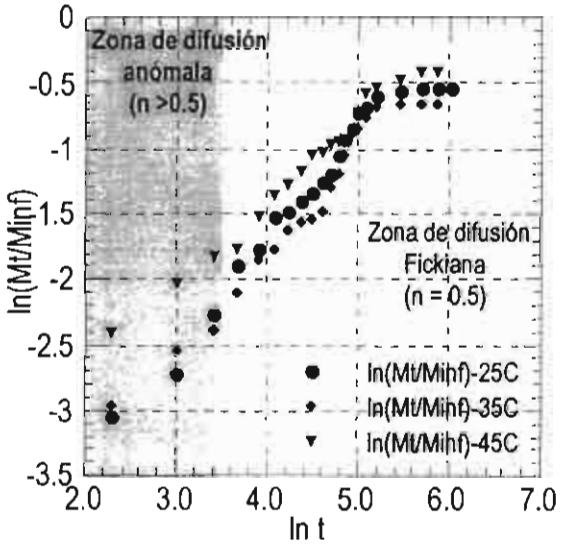


Figura 7.10 Zonas de difusión identificadas en recubrimientos de goma de mezquite/20% de MH

velocidad de relajación., en consecuencia la velocidad de difusión disminuye continuamente con el tiempo. Este tipo de difusión se presenta comúnmente en sistemas que se encuentran por encima de su temperatura de transición vitrea, y pueden considerarse poco estables ya que su estructura puede cambiar rápidamente de acuerdo a las condiciones del entorno. Estos resultados muestran la importancia que tiene el conocer el tipo de mecanismo de difusión de vapor de agua ya que esta puede influir en el diseño y la funcionalidad del recubrimiento formulado. Adicionalmente deben considerarse factores estructurales como el peso molecular del biopolímero, el grado de complejidad estructural y de cadenas ramificadas, así como de la temperatura de prueba.

7.4.2 Estimación de la difusión

Los valores de difusión se obtuvieron al graficar $Mt/M\alpha$ *vs* $t^{1/2}$. Como se puede observar en las Figuras 7.11 y 7.12. El calculo de los valores de difusión se realizó por segmentos, identificando dos en los que el modelo de Fick puede ser aplicado. Los valores de la pendiente se obtuvieron por separado para cada zona y para cada temperatura.

En la tabla 7.5 se presentan los valores estimados para las dos zonas de difusión Fickiana, a las tres temperaturas de prueba. Se observó que los valores de difusión obtenidos para los recubrimientos de maltodextrina y mezquite fueron muy similares en la zona I de difusión fickiana, y que en esta zona el efecto de la temperatura es mínimo. Los valores fueron similares a los reportados en recubrimientos formulados con mezclas de derivados de celulosa y ácidos grasos, en los que se estimó una difusión de 1,34 x 10^{-9}.(Sapru y Labuza, 1994). En la zona II, existe un incremento en el valor de la difusión como consecuencia del grado de hidratación. Estos valores pueden considerarse representativas de una difusión de vapor de agua moderada, e indican características de barrera limitadas para evitar la transferencia de humedad, Los valores del coeficiente de difusión aparente encontrados en esta etapa experimental, mantienen una relación directa con la permeabilidad al vapor de agua calculada. Se puede observar que los recubrimientos formulados con maltodextrina presentaron menores coeficientes de difusión que los de goma de mezquite, lo que resulta en una menor permeabilidad al vapor de agua.

Adicionalmente se corroboró, que para recubrimientos de matriz hidrofilica, es necesario calcular la difusión bajo distintas condiciones de hidratación, pues esta va a depender de las caracteristicas estructurales y, del grado de hidratación y de la temperatura.

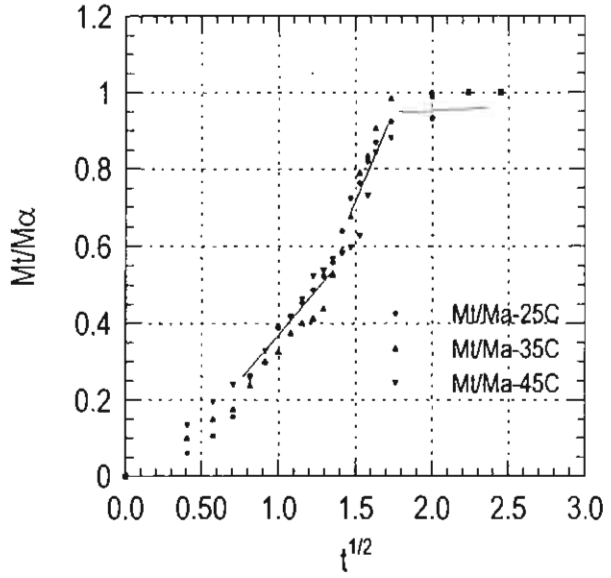


Figura 7.11 Representacion grafica de la ecuacion de Fick, para el calculo de los coeficientes de difusion en recubrimientos de maltodextrina/0.20 MH

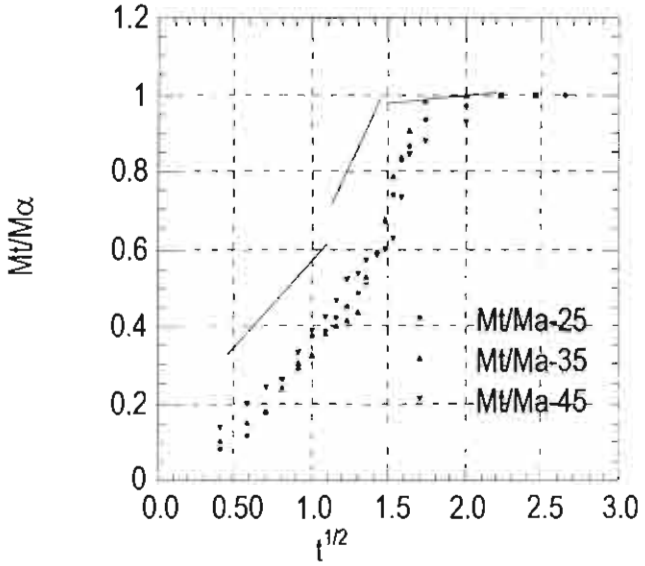


Figura 7.12 Representacion grafica de la ecuacion de Fick, para el calculo del coeficiente de difusion en recubrimientos de goma de mezquite/0.20 MH

Tabla 7.5 Valores de difusión constante de recubrimientos.

	Dw (m^2/h)		
Tipo de recubrimiento	25 C	35C	45C
AMIDEX 20% MH			
Zona I	5.38×10^{-9}	5.389×10^{-9}	5.30×10^{-9}
Zona II	1.10×10^{-8}	1.33×10^{-8}	1.45×10^{-8}
Goma de mezquite 20% MH			
Zona I	4.68×10^{-9}	4.81×10^{-9}	5.30×10^{-9}
Zona II	1.852×10^{-8}	2.41×10^{-8}	2.57×10^{-8}

Los resultados encontrados en esta etapa corroboran que los recubrimientos formulados con goma de mezquite pueden considerarse como barreras limitadas para reducir la pérdida o el intercambio de vapor de agua cuando son aplicados como recubrimientos. Martin-Polo y Voilley (1990) reportaron la formulación de un recubrimiento utilizando goma arábiga como material estructural, encontrando también una resistencia limitada para el intercambio de vapor de agua (1.56×10^{-10} m^2/h). La temperatura también tuvo un fuerte efecto en los valores de difusividad ya que al incrementarse la temperatura, el coeficiente de difusión se incrementa como consecuencia de una mayor movilidad aleatoria de las moléculas de vapor de agua que incrementan la transferencia de masa a través de la matriz estructural del hidrocoloide.

1. El movimiento más rápido de las moléculas de vapor de agua a través del recubrimiento, y
2. Reducir el tiempo de relajación y la capacidad de adsorción de agua en la configuración macromolécular de la estructura del recubrimiento.

Los comportamientos observados son una fuerte evidencia para sostener que para el caso de recubrimientos emulsificados y en películas formuladas con materiales estructurales hidrofílicos, debe considerarse tanto las condiciones de prueba a la que este sometido el material, así como al grado de hidratación del mismo, pues esto determinará las propiedades de barrera a la transferencia de vapor de agua, y que no puede considerarse válido el cálculo de un solo coeficiente de difusión constante, pues esto puede generar errores en la predicción de las condiciones de manejo y almacenamiento.

Los resultados obtenidos mostraron que para el caso de recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite la transferencia de vapor de agua estará determinada por las condiciones de hidratación de la matriz estructural y por la temperatura, y por tanto los valores de difusión no deberán considerarse constantes bajo diferentes gradientes de presión de vapor a que puedan ser sometidos, ya que dada la naturaleza de los componentes de la formualción existe una tendencia a interaccionar fuertemente con el vapor de agua.

7.5 Isotermas de sorción

Las curvas de sorción de los dos tipos de recubrimientos presentaron un comportamiento típico de los polímeros sensibles al vapor de agua, utilizados para formar películas de celulosa y de proteínas como el gluten (Gontard et al. 1993). La forma sigmoidal de las isotermas de adsorción (figuras 7.13 y 7.14) es característica de la adsorción de biopolímeros. Las isotermas mostraron una ligera pendiente a bajas actividades de agua (a_w<0.63), incrementándose la pendiente de manera drástica por arriba de 0.75 de a_w. Este comportamiento indicó que la absorción de agua es mínima a humedades relativas bajas; no obstante en condiciones de humedad relativa alta, se produce una hidratación mayor, que puede tener un efecto significativo sobre la estabilidad conformacional y estructural del recubrimiento, donde un mayor efecto plastificante se puede producir por la entrada de moléculas de agua a la matriz estructural del recubrimiento. Este comportamiento observado confirma los resultados obtenidos en la determinación de la permeabilidad y de la difusión de vapor de agua, donde se observó que a medida que se incrementa la humedad relativa de la prueba, el valor de permeabilidad también se incrementa, así como el coeficiente de difusión. También es importante destacar, que a medida que el grado de hidratación del recubrimiento se incrementa, se favorece el hinchamiento de la matriz estructural tanto de maltodextrina como de goma de mezquite, desestabilizando la estructura del recubrimiento, modificando también la distribución del material hidrofóbico, el cual puede tener mayor movilidad dentro de la estructura, que permite la unión de partículas hidrófobas, generando de esta manera una desestabilización parcial de la estructura, y la existencia de zonas hidrofílicas por donde puede llevarse a cabo más rápido y en mayor proporción la difusión de vapor de agua. En la tabla 7.6 se presentan los valores de monocapa obtenidos mediante el modelo de GAB. Se puede observar que el recubrimiento formulado con maltodextrina tiene valores ligeramente mayores que el de goma de mezquite.

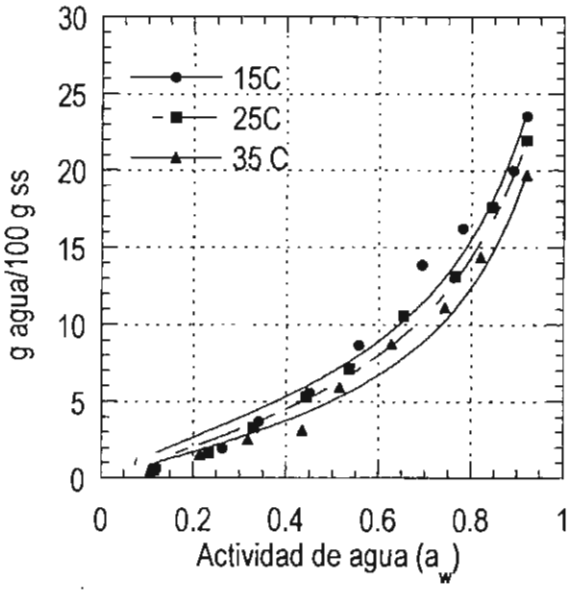


Figura 7.13 Isoterma de adsorción de recubrimeinto formulado con maltodextrina/0.20 de MH

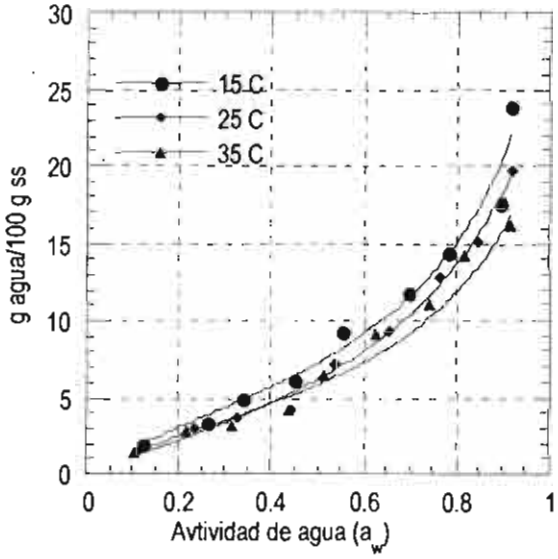


Figura 7.14 Isoterma de adsorción de recubrimeinto formulado con maltodextrina/0.20 de MH

Tabla 7.6 Valores de monocapa obtenidos con el Modelo de GAB.

Recubrimientp	15°C	25°C	35°C
Maltodextrina/20 MH	2.44	2.41	2.34
Goma de mezquite/20 MH	2.27	2.13	2.045

Asi también se observa que la temperatura tuvo un efecto sobre el valor de monocapa, presentando una reducción de este valor conforme aumenta la temperatura, lo cual puede ser causado por la reducción del número de sitios activos para la sorción de agua, originado por los cambios físicos o químicos al aumentar la temperatura, también puede ser debido a la existencia de un aumento en el nivel de energía a altas temperaturas, causando que las moléculas de agua pierdan estabilidad para unirse a los sitios activos.

En el recubrimiento formulado con maltodextrina el efecto de la temperatura parece ser tan marcado como en mezquite, ya que solo hay una ligera variación a 35°C, lo que nos indica que la susceptibilidad a cambios estructurales o la inestabilidad de las interacciones entre moléculas de agua y la matriz estructural a esta temperatura, es menos significativa que en el recubrimiento de mezquite.

El efecto de la hidratación también se pudo observar en las características físicas del recubrimiento al ser sometido a humedades relativas altas, originando disolución y plastificación con lo cual se puede ver afectada la difusividad a través del recubrimiento.

7.5.1 Entalpia de sorción

Los cambios en la entalpía (ΔH) observados en los recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite respectivamente y 0.20 de la mezcla sorbac-polisorbac, graficados contra el contenido de humedad se presentan en las figuras 7.15 y 7.16. Los valores de entalpía observados a bajos contenidos de humedad indicaron la existencia de fuerzas de atracción dentro de los dos tipos de recubrimientos, no obstante los valores de ΔH más altos fueron de 3.2 kcal/mol para el recubrimiento de goma de mezquite y de 2.6 kcal/mol para maltodextrina, lo cual indicó que las fuerzas de atracción agua-sitios activos de sorción son débiles tanto en la maltodextina como en la goma de mezqite, esto debido a que las interaciones agua sitio de sorción se dan principalmente por enlaces por puente de hidrógeno, ya que tanto la maltodextrina como la goma de mezquite son polisacáridos que poseen una gran cantidad de grupos OH, que aún cuando poseen una alta capacidad de interacción con el agua, son considerados como enlaces débiles. Esta baja fuerza de interacción agua-soluto genera una alta movilidad de moléculas de agua en el interior de la microestructura de recubrimiento y lo hace muy

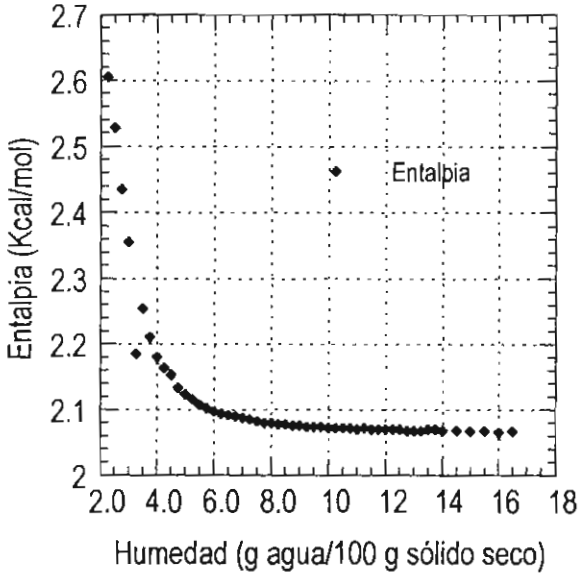


Figura 7.15 Entalpia de sorción de recubrimiento formulado con maltodextrina/20% MH

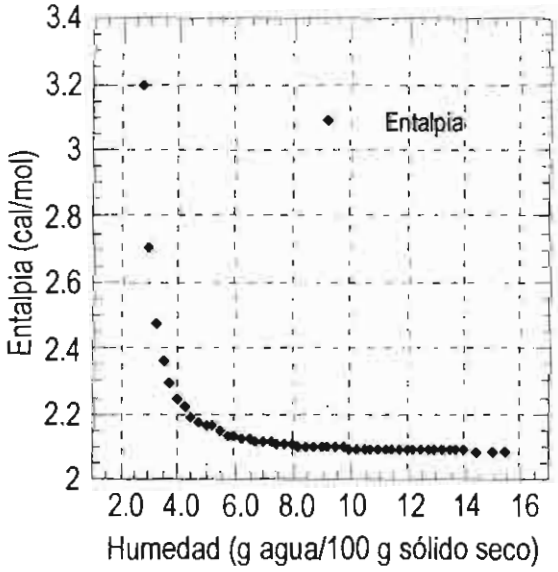


Figura 7.16 Entalpia de sorción de recubrimiento formulado con goma de mezquite/20% MH

sensible a los cambios de humedad relativa y temperatura del medio que lo rodea.

Cuando el recubrimiento es expuesto a humedades relativas bajas, fácilmente pierde agua y podría cambiar su apariencia física, haciéndose más susceptible a la fractura mecánica, pues al perder agua, pierde el principal agente plastificante que le da maleabilidad. Un efecto similar se presentaría al incrementarse la temperatura.

Conforme el grado de hidratación aumentó la ΔH, disminuyó gradualmente hasta alcanzar valores casi constantes del orden de 2.1 kcal/mol. Estos valores podrían confirmar lo anteriormente expuesto e indicar que la matriz estructural del recubrimiento no posee sitios activos de sorción que puedan unir fuertemente a las moléculas de agua y que la mayor parte de las interacciones del agua se da a través de interacciones por puentes de hidrógeno, por tanto el recubrimiento puede adsorber y desorber agua con mucha facilidad, comportamiento que hace que la permeabilidad al vapor de agua varie dependiendo de las condiciones de hidratación de la matriz estructural del recubrimiento. También debe considerarse, que la mezcla hidrofóbica presente puede ejercer un efecto termodinámico desfavorable para las interacciones agua-sitios de sorción, ya que dentro del recubrimiento actúa como hidrorepelente.

El recubrimiento de maltodextrina muestra un cambio en la energía de enlace en el contenido de humedad del valor de monocapa, este cambio también se presenta en la isoterma de adsorción de la misma región de humedad, lo cual puede ser indicativo de un cambio estructural independiente del efecto de la temperatura. La energía de enlace en este punto es menor que en el recubrimiento de goma de mezquite.

7.5.2 Entropía de sorción (ΔS)

Los valores de la entropía de sorción en función del contenido de humedad se presentan en las figuras 7.17 y 7.18. No se observó un efecto significativo de la temperatura sobre la ΔS. En valores de humedad muy bajos se obtuvieron los mayores valores de entropía (-4.1 Kcal/mol). Conforme la hidratación aumentó, la ΔS cambió de manera gradual hasta alcanzar valores constantes a humedades de equilibrio bajas, debido al reacomodo estructural que sufre el recubrimiento por efecto de la hidratación. Cuando las moléculas de agua penetran a la estructura estas son "ligadas" mediante enlaces por puente de hidrógeno, generados por los grupos OH de la estructura del polisacárido, el agua que penetra puede también presentar interacciones agua-agua por puente de hidrógeno. La ΔS no muestra una alteración significativa que pueda ser atribuida a modificaciones estructurales drásticas

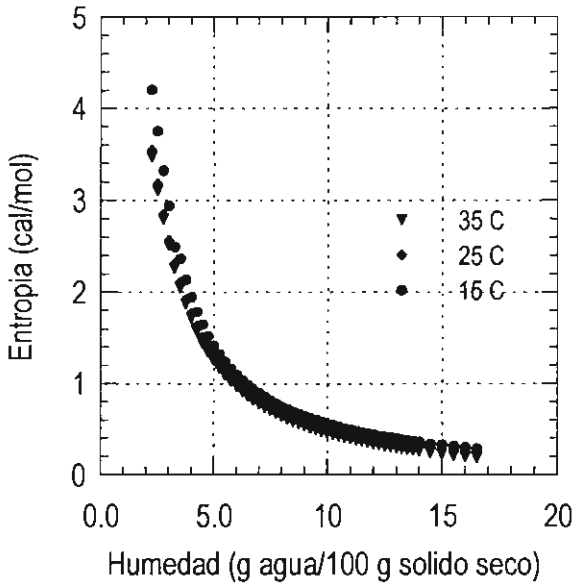


Figura 7.17 Entropia de desorcion del recubrimiento formulado con maltodextrina/0.20 de MH

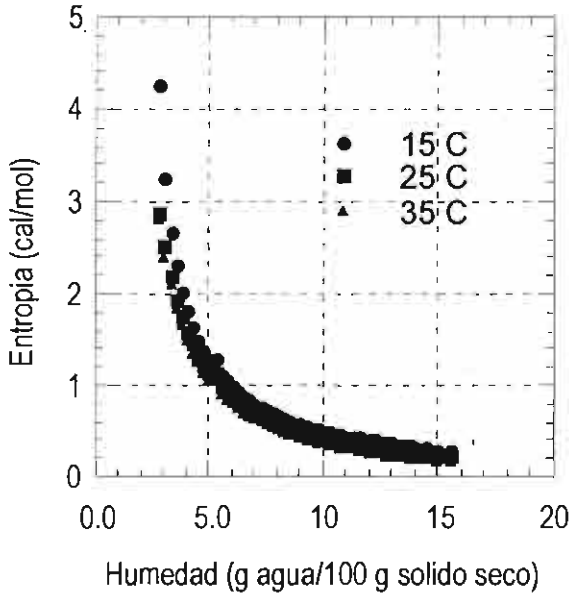


Figura 7.18 Entropia de adsorcion de recubrimiento formulado con goma de mezquite/0.20 de MH

ocasionadas por el hinchamiento de la estructura como consecuencia de la hidratación, o modificaciones consecuencia de la solubilización parcial de la estructura hidrofílica de la goma de mezquite.

7.5.3 Energía libre de sorción (ΔG)

Los valores de (ΔG) con respecto al contenido de humedad y de la temperatura se presentan en las figuras 7.19 y 7.20. Los valores encontrados revelan una higroscopicidad moderada de los recubrimientos, la cual esta dominada por interacciones débiles (por puente de hidrógeno) y no por sitios de sorción que pudieran generar una alta atracción de moléculas de agua. La (ΔG), llegó a ser constante conforme el contenido de humedad se incrementó. La temperatura no tuvo un efecto significativo sobre la (ΔG).

7.6 Efecto del recubrimiento sobre la pérdida de peso poscosecha en mango.

En la figura 7.21 se presenta la evolución en la pérdida de peso durante el almacenamiento poscosecha a 15^0 y 25^{0}C. A 15 C la pérdida de peso es similar para ambos tipos de recubrimientos, alcanzando un 4% durante los 18 días de almacenamiento, en comparación con los mangos testigo. Sin embargo a 25 ^{0}C, si se presentó una menor pérdida de peso en los mangos recubiertos con maltodextrina, con respecto a los almacenados con recubrimientode mezquite; observándose un 6% de pérdida de peso utilizando recubrimientos con maltodextrina, contra un 10% utilizando mezquite. Sin emabrgo ambos recubrimientos logran retardar la pérdida de peso, que los mangos testigo llegó hasta el 14%. Los resultados mostraron que para el almacenamiento a 25 ^{0}C, los recubrimientos si logran ser efectivos para retardar la pérdida de peso, aún cuando se debe considerar que esta efectividad dependerá de las condiciones de humedad relativa y temperatura de la cámara de almacenamiento, ya que como en las secciones anteriores se mostró, la permeabilidad al vapor de agua de recubrimientos formulados con maltodextrina y goma de mezquite como material estructural, estará determinada por el grado de hidratación de los mismos, el cual durante el almacenamiento dependerá de las condiciones de humedad relativa del entorno.

7.7 Efecto sobre el desarrollo de larvas y daños por antracnosis.

En la tabla 7.7.a,b se muestran los resultados del efecto del recubrimiento formulado con maltodextrina sobre la extensión en el daño causado por antracnosis a los mangos almacenados a 15 y 25°C, respectivamente. El recubrimiento formulado con mezquite tuvo un efecto similar al que se describe para

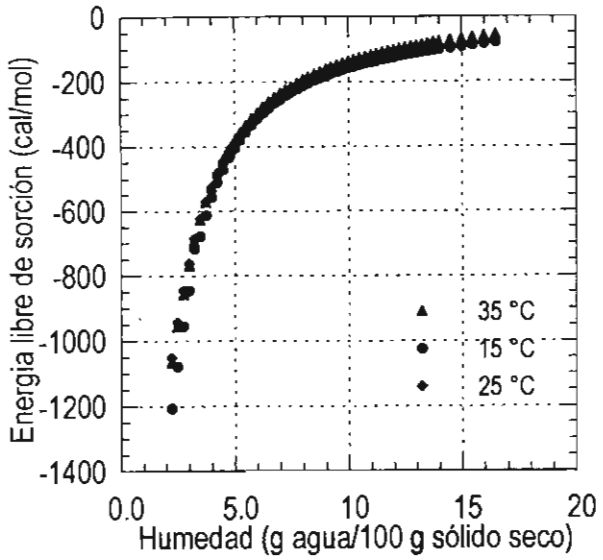


Figura 7.19 Energía libre de sorción de recubrimiento formulado con maltodextrina/0.20 MH

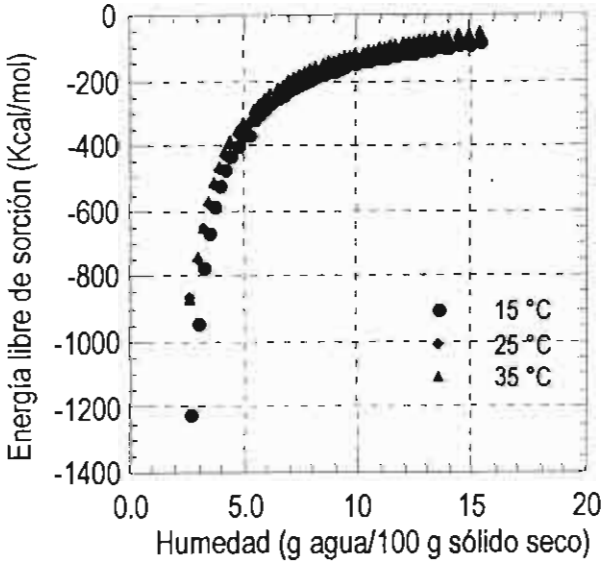


Figura 7.20 Energía libre de sorción de recubrimiento formulado con goma de mezquite/0.20 MH

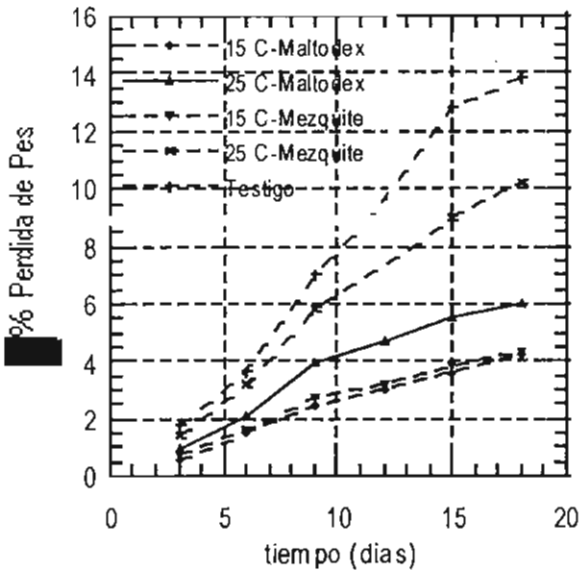


Figura 7.21 Perdida de peso durante el almacenamiento poscosec de mango, utilizando recubrimientos de maltodextrina y goma de mezquite

maltodextrina, por tal razón y para evitar confusiones la descripción se realiza utilizando el término recubrimiento de manera genérica. En los mangos testigo almacenados a 15°C se presentaron "trazas" de daños (2% de la superficie afectada) a partir del tercer día de almacenamiento en aproximadamente el 50% de los frutos. A partir del sexto día la extensión del daño se incrementó a "ligero" en un 50% de los mangos, alcanzando la clasificación de "moderado" a "severo" después de 12 dias, en la mayoría de los frutos (80% de los mangos). A 25°C, 17% de los mangos testigo mostraron daños moderados a partir del sexto día, alcanzando el 50% la calificación de "moderado" a "severo" a partir del 9° día. Después de 12 dias de almacenamiento, en ambas temperaturas, hasta un 60% de los mangos testigo presentaron daños "severos" (más del 20% de la superficie afectada).

Los mangos recubiertos almacenados a 15 y 25°C presentaron "trazas" de daños por antracnosis durante los primeros 12 dias de

Tabla 7.7 a y b. Daño por antracnosis observado en los mangos durante el almacenamiento
a) Daño observado a 15°C

	Tiempo de almacenamiento (días)	ninguno	trazas	ligero	moderado	severo
Control	3	50	50	0	0	0
	6	0	50	50	0	0
	9	0	50	50	0	0
	12	0	0	20	40	20
	15	0	0	0	20	80
	18	0	0	0	0	100
Recubierto	3	100	0	0	0	0
	6	100	0	0	0	0
	9	100	0	0	0	0
	12	90	10	0	0	0
	15	80	20	0	0	0
	18	70	10	20	0	0

b) Daño observado a 25°C

	Tiempo de almacenamiento (dias)	ninguno	trazas	ligero	moderado	severo
Control	3	50	50	0	0	0
	6	0	30	50	20	0
	9	0	00	50	50	0
	12	0	0	20	30	50
	15	0	0	0	20	100
	18	0	0	0	0	100
Recubierto	3	100	0	0	0	0
	6	100	0	0	0	0
	9	100	0	0	0	0
	12	90	10	0	0	0
	15	80	10	10	0	0
	18	70	10	20	0	0

* Los valores dentro de la tabla corresponden al porcentaje de frutos observados.

almacenamiento. Posterior a 15 días, la extensión del daño fue de "trazas" a "ligero" en un máximo del 30% de los mangos. Después de eliminarles el recubrimiento a los mangos almacenados a 15°C durante 3, 6 y 9 días, presentaron daños "ligeros" por antracnosis al alcanzar la maduración en condiciones ambientales (23 ± 2 C, 85 ± 5 % H.R), mientras que los mangos testigo a 25°C, desde los 6 días de maduración ya presentaban daños "moderados". En los frutos recubiertos almacenados a 25°C cuando el recubrimiento fue eliminado a los 3 y 6 dias, se observaron daños "ligeros" entre los 6 y 12 días que alcanzaron la madurez.

La incidencia de la antracnosis se incrementó con el tiempo de almacenamiento y puede considerarse estrechamente relacionada con el grado de madurez del mango. Sangchote (1989) reportó que para mango, la incidencia de daños por antracnosis se incrementó cuando el fruto alcanzó su máxima madurez y un promedio de sólidos solubles de 20°Bx. Los resultados obtenidos demuestran que el recubrimiento ejerce un control efectivo para reducir hasta un 70% en promedio el desarrollo y manifestación de los daños causados por antracnosis, siempre que el recubrimiento sea mantenido por más de 6 días. El efecto del recubrimiento es nulo por menos de este tiempo, y los frutos desarrollan daños que van de moderados a severos.

La intensidad del daño (i) por antracnosis (Tabla 7.8 a,b) no se detectó durante los primeros 12 días en mangos recubiertos. Se observó que en los almacenados a 15°C, i fue de sólo 0.05 al final del estudio. Cuando el recubrimiento se eliminó después de 6 días de almacenamiento, la intensidad del daño sólo alcanzó 0.15 (datos no mostrados en la tabla). Este valor puede considerarse aceptable dentro de la escala de 0 (sin daños) a 1 (daños severos). A 25°C un índice de 0.05 en la intensidad del daño se detecta a partir de los 12 días mientras que este valor se observó a partir del día 3 en los mangos testigo a la misma temperatura.

En los mangos recubiertos almacenados tanto a 15 como a 25°C, no se observó desarrollo de larvas de mosca de la fruta *Anastrepha obliqua*. En los mangos testigo, las larvas emergieron a los 9 días cuando se almacenaron a 15°C y a los 6 y 9 días en los mangos a 25°C. No obstante que el presente trabajo no tenía como objetivo evaluar los cambios fisicos y quimicos durante la maduración del mango, fue claramente perceptible que la firmeza de la pulpa se mantuvo en mayor grado en los mangos almacenados con recubrimiento, y los cambios en el color se presentaron a partir del noveno día de almacenamiento, de manera similar a lo reportado en experimentos previos (Díaz-Sobac y col., 1996) para el almacenamiento poscosecha de mango con recubrimientos

Tabla 7.8 a y b. Indice de intensidad del daño por antracnosis durante el almacenamiento de mango

a) 15°C

	Tiempo de Almacenamiento (dias)	Intensidad del daño
Control	3	0.05
	6	0.10
	9	0.25
	12	0.31
	15	0.50
	18	0.75
Recubierto	3	ND
	6	ND
	9	ND
	12	0.05
	15	0.05
	18	0.05

b) 25°C

	Tiempo de Almacenamiento (dias)	Intensidad del daño
Control	3	0.05
	6	0.10
	9	0.25
	12	0.75
	15	1.00
	18	1.00
Recubierto	3	ND
	6	ND
	9	ND
	12	0.05
	15	0.05
	18	0.10

ND = No detectado

formulados a base de maltodextrina. En las figuras 7.22 y 7.23 se presenta la apariencia física de los mangos tratados con recubrimientos contra los testigos. Visualmente es evidente la diferencia, ya que los frutos tratados se encuentran libres de daños poscosecha, mientras que los no tratados (testigos) desarrollaron manchas negras durante los primeros 12 días de almacenamiento.

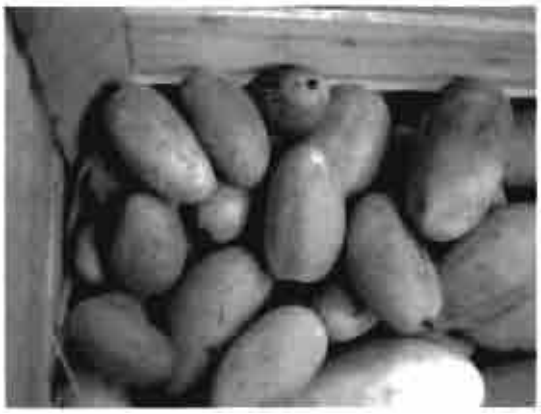


Figura 7.22 Apariencia de mangos recubiertos

Figura 7.23 Apariencia de mangos no tratados

Una relación directa entre la reducción en la proliferación de mosca de la fruta y el retardo en la maduración ha sido observado por Hallman y col. (1994), sugiriendo que el recubrimiento puede generar una acción tóxica hacia el interior de la fruta similar al efecto de las atmósferas modificadas, sumado a un posible incremento en la concentración interna de volátiles que pueden contribuir a reducir la manifestación de mosca de la fruta en frutas recubiertas (Nísperos-Carriedo y col., 1990).

8. CONCLUSIONES

- Tanto la maltodextrina como la goma de mezquite son biopolímeros con capacidad para formar ***emulsiones*** con agentes de superficie activa como el sorbac 60 y polisorbac 80, que pueden ser aplicadas para formar recubrimientos.
- Las emulsiones formadas con goma de mezquite presentaron menor tamaño de partícula y distribución más homogénea de los glóbulos de mezcla hidrofóbica, que las de maltodextrina.
- El análisis de la microestructura de los recubrimientos de goma de mezquite demostró sin embargo, que el tamaño de partícula y su distribución homogénea en las emulsiones, no necesariamente permite obtener recubrimientos homogéneos.

- Las características de la microestructura guardan una estrecha correlación con las propiedades de barrera al vapor de agua.
- Aun cuando los recubrimientos de maltodextrina presentaron menor permeabilidad al vapor de agua que los de mezquite, ambos tienen propiedades de barrera al vapor de agua similares a los recubrimientos formulados con carbohidratos y proteínas.
- Al ser recubrimientos hidrofílicos, la permeabilidad al vapor de agua esta determinada por las condiciones de humedad relativa.
- Las isotermas de adsorción y el análisis termodinámico de los recubrimientos de maltodextrina y goma de mezquite mostraron que el agua retenida en la estructura esta débilmente ligada, por lo que hace a los recubrimeintos altamente susceptibles al intercambio de vapor de agua (adsorción-desorción), por efecto de la humedad relativa y temperatura del medio de almacenamiento.
- A bajos contenidos de humedad, los procesos de difusión presentaron un comportamiento anómalo y la difusión fickiana se presentó cuando el recubrimiento se encontraba hidratado por exposición a humedades relativas superiores al 60%.
- Tanto los recubrimientos de maltodextrina como los de goma de mezquite, son efectivos como tratamientos cuarentenarios para inhibir el desarrollo de larvas de mosca de la fruta, en frutos de mango var. manila.
- Los daños causados por la antracnosis también puede ser inhibidos por la aplicación de recubrimientos de maltodextrina y goma de mezquite.
- El mantener el recubrimeinto por espacio de diez días es suficiente para inhibir los daños causados por larvas de mosca de la fruta y por antracnosis

IX.Bibliografía.

Anderson, D.M.W. y Weiping, W. 1989. The characterization of proteinaceous *Prosopis* (mesquite) gums which are not permitted food additives. Food Hydrocoll. 3: 235-241.

Anderson, D.M.W. y Farquhar, J.G.K. 1982. Gum exudates from the genus *Prosopis*. Intern. Tree Crops J.I 2: 15-24.

Avena-Bustillos, R.J., Cisneros-Zevallos, L.A., Krochta, J.M. y Saltveit, M.E. 1993. Optimization of edible coatings on minimally processed carrots using response surface methodology. Amer. Soc. Agric. Eng. 36: 801-805.

Avena-Bustillos, R.J., y Krochta, J.M. 1993. Water vapor permeability of caseinate-based edible films as efected by pH, calcium crosslinking and lipid content. J. Food Sci. 58: 904-906.

Avena-Bustillos R.J., Krochta J.M. y Saltveit M.E. 1997. Water Vapor Resistance of Red Delicious Apples and Celery Sticks Coated with Edible Caseinate-Acetylated

Monoglyceride Films. Journal of Food Science, Vol. 62, No., 2: 351-354.

Ayranci, E., y Cetin, E. 1995. The Effect of protein isolate of *Pistacia terebinthus L.* on moisture transfer properties of cellulose-based edible films. Lebensm.-Wiss u.-Technol. 28: 241-244.

Azuara, E., Cortés, R., García, H.S. y Beristain, C.I. 1992. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second Law. Inter. J. Food Sci. and Technol 27: 409-418.

Baker, R.A. y Hagenmainer, R.D. 1997. Reduction of fluid loss from grapefruit segments with wax microemulsion coatings. J. Food Sci. 62: 789-796.

Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O. y Baker, R.A. 1995. Use of edible coatings to preserve
quality of lightly (and slightly) processed products. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 35: 509- 524.

Baldwin, E.A., Nisperos, M.O., Hagenmaier, R.D. y Baker, R.A. 1997. Use of Lipids in Coatings for Food Products. Food Technol. 51: 56-63.

Baldwin, E.A., Burns, J.K., Kazokas, W., Brecht, J.K., Hagenmaier, R.D., Bender, R.J. y Pesis, E. 1999. Effect of two edible coatings with different permeability characteristics on mango (*Mangifera indica* L.) ripening during storage. Postharvest Biology and Technology. 17: 215-226.

Bayindirli, L., Sümnü, G. y Kamadan, K. 1995. Effects of semperfresh and jonfresh fruti coatings on poststorage quality of "Satsuma" mandarins. J. Food Process. Preserv. 19: 399-407.

Beristain, C.I. y Vernon-Carter, E.J. 1995. Studies on the interaction of arabic (*Acacia Senegal)* and mesquite (*Prosopis juliflora)* gum as emulsion stabilizing agents for spray-dried encapsulated orange peel oil. Drying Technol. 13: 455-461.

Bosquez, E, Vernon, E.J., Pérez L. y Guerrero, L. 2000. Peliculas y cubiertas comestibles para conservación en fresco de frutas y hortalizas. Industria Alimentaria. 22(1): 14-29, 32-36.

Castrillo, M. y Bermudez, A. 1992. Postharvest ripening in wax-coated bocado mango. Int. J. Food Sci. Technol. 27:457-463.

Chai, Y-L., Ott, D.B. y Cash, J.N. 1991. Shelf-life extension of michigan apples using sucrose polyester. J. Food Process. Preserv. 15:197-214.

Charalambous, G. y Doxastakis, G. 1989. Developments in Food Science.- Food Emulsifiers: Chemestry, Technology, Functional Properties and Applications. Vol 19. Elsevier. New York.

Debeaufort, F., Martin-Polo, M. y Voilley, A. 1993. Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. J. Food Sci. 58: 426-434.

Debeaufort, F. y Voilley, A. 1995. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. Int. J. Food Sci. Technol. 30:183-190.

Dhalla, R. y Hanson, S.W. 1988. Effect of permeable coatings on the storage life of fruits. II. Pro-long treatment of mangoes (*Mangifera indica* L. cv. Julie). Int. J. Food Sci. Technol. 23: 107-112.

Diaz-Sobac, R., Vázquez, A., Beristain, C.I., De la Cruz, J. y García, H.S. 1996 Postharvest storage of mango (*Mangifera indica* cv. Manila) using a hydrophobic coating. J. Food Process Preserv. 20: 191-202.

Díaz-Sobac, R., De la Cruz, J., Beristain, C.I. y Garcia, H.S. 1997. Evaluation of softening and associated enzyme activities during postahrvest storage of mango (*Mangifera indica* cv. Manila) treated with a coating. J. Hort. Sci. 72: 749-753.

Dickinson, E. 1988. The role of hydrocolloids in stabilizaing particulate dispersions and emulsion. En: Gums stabilizers for the Food Industry. pp. 249-263.

Dickinson, E. 1993. Towards more natural emulsifiers. Trends Food Sci. and Technol. 4: 330-334.

El-Ghaouth, A.E., Arul, J., Ponnampalam, R. y Boulet, M. 1991. Chitosan coating effect on storability and quality of fresch strawberries. J. Food Sci. 56: 1618-1621.

Erbil, H.Y. y Muftugil, N. 1986. Lengthening the postharvest life of peaches by coating with hydrophobic emulsions. J. Food Process. Preserv 10: 269-279.

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 lipids to water vapor. J. Food Eng. 21:225-239.

Fishman M.L. 1997. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. Food Technol. 51(2): 16.

Garti, N. y Reichman, D. 1993. Hydrocolloids as Food emulsifiers and stabilizers. Food Structure. 12: 411-426.

Gennadios, A., McHugh, T.H., Weller, C.L. y Krochta J.M. 1994. Edible coatings and films based on proteins. En: Edible coatings and films to improve food quality. J.M Krochta, E.A. Baldwin y M. Nísperos-Carriedo (Eds). Technomic, Lancaster, USA. pp. 202-243.

Gennadios, A. y Weller, C.L. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. Food Technol. 44: 63.

Gennadios, A., Weller, C.L. y Testin, R.F. 1993. Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. J. Food Sci. 58: 212-219.

Gennadios, A., Weller, C.L. y Gooding, C.H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hidrophilic edible films. J. Food Eng. 21:395-409.

Gontard, N., Duchez, Ch., Cuq, J.L. y Guilbert, S., 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. Int. J. Food Sci. Technol. 29: 39-50.

Gontard, N., Guilbert, S. y Cuq, J-L. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor properties of an edible wheat gluten film. J. Food Sci. 58: 206-211.

Gontard, N., Marchesseau, S., Cuq, J-L. y Guilbert, S. 1995. Water vapor permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. Int J. Food Sci. Technol. 30: 49-56.

Goycoolea, F.M., Calderón de la Barca, A.M., Balderrama, J.R., Valenzuela, y Hernández G. 1998. Processing and Functional Behaviour of Low-Tannin Mesquite Gum. En: Gums and Stabilisers for the food industry 9. G.O. Phillips, P.A. Williams, D.J Wedlock (Editores). Royal Society of Chemestry, Cambridge. Gran Bretaña.

Grener, 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. Nísperos-Carriedo (Eds). Technomic, Lancaster, USA. pp. 1-21.

Guilbert, S. 1988. Use of superficial edible layer to protect intermediate moisture foods: Application to the protection of tropical fruit of dehydrated by osmosis. Elsevier Applied Science Publishers: 199-220.

Guilbert, S., Gontard, N. y Gorris, L.G.M. 1996. Prolongation of the shelf-life of perishable foods products using biodegradable films and coatings. Lebensm.-Wiss u.-Technol. 29 (1y 2):10-17.

Hagenmaier, R.D. y Shaw, P.E. 1990. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (Hydroxypropyl)methylcellulose. J. Agric. Food Chem. 38: 1799-1803.

Hagenmaier, R.D. y Shaw, P.E. 1991. Permeability of coating made with emulsified polyethylene wax. J. Agric. Food Chem. 39: 1705-1708.

Hallman, J.C. 1996. Mortality of Caribbean fruit fly in coated fruits In: Fruit fly pests: A world assessment of their biology and management. Eds. Mc Pheron B.A. y Steck G.J. St. Lucie Press. Delray Beach, FL. P. 495.

Heard, T.A., Heather, N.W. y Peterson, P.M. 1992. Relative tolerance to vapor haet treatment of eggs and larvae of Bactrocera tryoni (Diptera: Tephritidae) in mangoes. J. Econ. Entomol. 85(2): 461-463.

Hernández, E. y Baker, R.A. 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. Nísperos-Carriedo (Eds). Technomic, Lancaster, USA. pp. 279-303.

Ilslam, A.M., Phillips, G.O., Sljivo, A., Snowden, M.J. y Williams, P.A. 1997. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. Food Hydrocolloids 11, 493-505.

Kader, A.A. Postharvest. 1992. Technology of Horticultural Crops. Publication 3311. Davis, Cal. USA. University of California.

Kamper S.L. y Fennema O. 1985. Use of and edible film to maintain water vapor gradients in foods. J. Food Sci. 50:382-384.

Kane, O., Boulet, M. Y Castaigne F. 1982. Effect of chilling-injury on texture and fungal rot mangoes (*Mangifera indica* L.). J. Food Sci. 47: 992-995.

Kays, S.J. 1991. Postaharvest physiology of perishable plant products. New York. USA. Van Nostrand Reinhold. WestPort CT.

Kester J.J. y Fennema O. 1989a. An Edible Film of Lipids and Cellulose Ethers: Barrier Properties to Moisture Vapor Transmission and Structural Evaluation. Journal of Food Science. 54: 1383-1389.

Kester J.J. y Fennema O. 1989b. Tempering Influence on Oxygen and Water Vapor Transmission through a Stearyl Alcohol Film. JAOCS. 66 (7): 1154-1157.

Kester J.J. y Fennema O. 1989c. Resistance of Lipid Films to Water Vapor Transmission. JAOCS. 66: 1139-1146.

Koelsch, C. 1994. Edible water vapor barriers: properties and promise. Trends in Food Science and Technology. 5: 76-81.

Koelsch, C.M. y Labuza, T.P. 1992. Functional, Physical and Morphological Properties of Methyl Cellulose and Fatty Acid-Based Edible Barriers. Lebensm.-Wiss. U.-Technol., 25: 404-411.

Krochta J.M. y De Mulder-Johnston, C. 1997. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. Food Technology. 51: 61-73.

Krochta J.M., Pavlath A.E. y Goodman N. 1990. Edible Films from Casein-Lipid Emulsions for Lichtly-Processed Fruits and Vegetables. Elsevier, Applied Scil. Publ.: 329-341.

Krochta J.M. 1992. Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. En: Advances in Food Engineering, Ed. R.P. Singh y M.A. Wirakartakusumah. CRC Press, Inc. Boca Ratón, Florida. pp: 517-538.

Kuntz, L.A. Making the most of maltodextrins. En: Food Product Design. Editorial Library. p. 6-15. Agosto.1997. Website: www.foodproductdesign.com.

Marshall L.F. 1997. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. Food Technol. 51(2): 16

Martin-Polo, M. Y Voilley, A. 1990. Comparitive study of the water permeability of the edible film composed of arabic gum and glycerolmonostearate. Sciences des Aliments. 10: 473-483.

Martín-Polo M., Mauguin C. y Voilley A. 1992a. Hydrophobic Films and Their Efficiency against Moisture Transfer. 1. Influence of the Film Preparation Technique. J. Agric. Food Che. 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 Che. 40: 413-418.

Maynes, J.R y Krochta, J.M. 1994. Properties of edible films from total milk protein. J. Food Sci. 59: 909-911.

Mazza, G. y Qi, H. 1991. Control of after-cooking darkening in potatoes with edible film-forming products and calcium chloride. J. Agric. Food Chem. 39:2163-2166.

McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R. y Krochta J.M. 1993. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. J. Food Sci. 58(2). 899-903.

McHugh T.H. y Krochta J.M. 1994a. Dispersed Phase Particle Size Effects of Water Vapor Permeability of Whey Protein-Beeswax Edible Emulsion Films. Journal of Food Processing and Preservation 18: 173-188.

McHugh T.H. y Krochta J.M. 1994b. Milk-Protein-Based Edible Films and Coating. Food Technology 97-103.

McHugh T.H. y Krochta J.M. 1994c. Sorbitol- vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 42(4): 841-845.

McHugh T.H. y Krochta J.M. 1994d. Water Vapor Permeability Properties of Edible Whey Protein-Lipid Emulsion Films. JAOCS. 71 (3): 307-312.

McHugh, T.H. y Krochta, J.M. 1994e. Permeability properties of edible films. En: Edible coatings and films to improve food quality. J.M Krochta, E.A. Baldwin y M. Nísperos-Carriedo (Eds). Technomic, Lancaster, USA. pp. 139-187.

Mendenhall, W. Y Sincich, T. Análisis de varianza para experimentos diseñados. En: Probabilidad y estadística para Ingeniería y Ciencias. Editorial Prentice may. 1997. Cuarta Edición. p. 789-915.

Nísperos-Carriedo, M.O. y Baldwin, E.A. 1996. Edible coatings for whole and minimally processed fruits and vegetables. Food Australia. 48(1): 27-31.

Noomborm, A. y Tiasuwan, N. 1995. Controlled atmosphere storage of mango fruit, *Mangifera indica* L. Cv. Rad J. Food Proc. Preserv. 19: 271-281.

Park H.J. 1999. Development of advanced edible coatings for fruits. Trends in Food Science and Technology. 10: 254-260.

Park H.J., Bunn, J.M., Vergano P.J., y Testin R.F.1994a. Gas permeation and thickness of the sucrose polyesters, semperfresh coating on apples. Journal of Food Processing and Preservation. 18: 349-358.

Park H.J., Chinnan M.S. y Shewfelt R.L. 1994b. Edible Coating Effects on Storage Life and Quality of Tomatoes. Journal of Food Science. 59 (3): 568-570.

Park H.J., Chinnan M.S. y Shewfelt R.L. 1994c. Edible Conm-Zein Film Coatings to Extend Storage Life of Tomatoes. Journal of Food Processing and Preservation 18: 317-331.

Pedroza-Islas, R., Vernon-Carter, E.J., Duran-Dominguez, C. y Trejo-Martinez, S. 1999. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation. I. Microcapsule particle size, morphology and microstructure. Food Res. Int. 32, 367-374.

Pedroza-Islas, R., Alvarez-Ramirez, J. y Vernon-Carter, E.J. 2000. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation. II. Dissolution and floatability kinetics as selection criteria. Food Res. Int. 33, 119-124.

Randall, R.C., Philips, G.O. y Williams, P.A. 1988. The role of proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. Food Hydrocoll. 2: 131-140.

Rayas L.M., Hernandez R.J. y Ng P.K.W. 1997. Development and Characterization of Biodegradable/Edible Wheat Protein Films. Journal of Food Science. 62 (1): 160-162.

Salunke, D.K., Bolin, H.R. y Reddy, N.R. 1991. Postharvest patology. Cap. 11. En Fresh fruit and vegetables. Vol 1. CRC Press, Nueva York, EUA. P.225.

Sangchote, S. 1989. Relationship between the physiological state of mangoes and the incidence of anthracnose (*Colletotrichum gloeosporides* Penz.). Asean Food J. 4(3): 123-124.

Santerre, C.R., Leach, T.F. y Cash, J.N. 1989. The influence of the sucrose polyester. Semperfresh, on the storage of michigan grown "Mcintosh" and "Golden Delicious" apples. Journal of Food Processing Preservation. 13: 293- 305.

Sapru V. y Labuza T.P. 1994. Dispersed Phase Concentration Effect on Water Vapor Permeability in Composite Methyl Cellulose-Steaeric Acid Edible Films. Journal of Food Processing and Preservation 18: 359-368.

Sherman, P. 1968. General properties of emulsions and their constituents. En: Emulsion Science (P. Sherman, Ed.) p. 168, Academic Press, London.

Shellhammer T.H. y Krochta J.M. 1997. Whey Protein Emulsion Film Performance as Affected by Lipid Type and Amount. Journal of Food Science. 62 (2): 390-394.

Sümnü G. y Bayindirli L. 1994. Effects of semperfresh and johnfresh fruit coatings on poststorage quality of "Ankara" pears. Journal of Food Processing Preservation 18: 189-199.