



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE EMULSIONES
FORMULADAS CON GOMA DE MEZQUITE Y
MATERIALES HIDROFÓBICOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA DE ALIMENTOS
P R E S E N T A :
LETICIA HERNÁNDEZ SILVA**



MEXICO, D.F.

AÑO 2002

Sello profesional de la Facultad de Química, que contiene el escudo de la facultad y el texto "EXÁMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUÍMICA".

**EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. Marco Antonio Leon Felix
VOCAL	Prof. Maria de Lourdes Gomez Rios
SECRETARIO	Prof. Elsa Bosquez Molina
1er. SUPLENTE	Prof. Juan Diego Ortiz Palma Perez
2do. SUPLENTE	Prof. Carlos Manuel Shelly Alvarez-Tostado

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.



M en C. Elsa Bosquez Molina
Asesor

Hernández Silva Leticia
Leticia Hernández Silva
Sustentante

RECONOCIMIENTO:

A mi directora de Tesis

M en C. Elsa Bosquez Molina.

Por compartir sus valiosos conocimientos y depositar su confianza en mi.

Le agradezco sinceramente el haberme asesorado en una etapa muy difícil de su vida.

Expreso mi admiración, cariño y respeto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

En especial a la Facultad de química, por mi formación académica.

A la Universidad Autónoma Metropolitana unidad iztapalapa.

Por las facilidades otorgadas.

MI SINCERO AGRADECIMIENTO:

Al Dr. Jaime Vernon Carter

Por las facilidades otorgadas para el uso del laboratorio (T-166) donde se realizó esta tesis.

AL jurado:

Prof. Marco Antonio Leon Felix
Prof. María de Lourdes Gomez Rios
Prof. Elsa Bosquez Molina
Prof. Juan Diego Ortiz Palma Perez
Prof. Carlos Manuel Shelly Alvarez-Tostado

Por sus valiosos comentarios.

A compañeros y amigos

Con quienes conviví durante la realización de este trabajo, por su ayuda y amistad.

DEDICO ESTA TESIS.

A la memoria de mi abuelita "Loreto"

A mis padres.

Esperanza y Dionicio

Por mi existencia y formación profesional, gracias a su cariño, guía y apoyo. Esta dedicatoria simboliza mi gratitud por toda la responsable e invaluable ayuda que siempre me han proporcionado.

A mi hermano Juan Carlos

Ya que siempre me ha apoyado y ayudado para lograr llegar a la meta que me he propuesto. Solo quiero decirte ¡**GRACIAS!** . Por tu apoyo incondicional y ejemplo.

A Familiares y Amigos.

Por su preocupación, cariño y aliento para llevar a buen termino este trabajo.

ÍNDICE

CONTENIDO	PAG.
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	2
OBJETIVOS	3
CAP. I GENERALIDADES SOBRE PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS	
1.1 Componentes de las películas y recubrimientos:	4
1.1.1 Hidrocoloides.	4
1.1.2 Lípidos.	5
1.1.3 Emulsificantes	5
CAP. II TEORÍA DE EMULSIONES	
2.1 Emulsión	
2.1.1 Definición de emulsión	7
2.1.2 Clasificación de las emulsiones	7
2.1.3 Grado de dispersión	7
2.1.4 Estabilidad de las emulsiones	8
2.1.4.1. Efecto de la viscosidad sobre la estabilidad de una emulsión.	8
2.1.4.2. Efecto de la densidad.	8
2.1.4.3. Efecto del pH sobre la estabilidad de una emulsión.	9
2.1.4.4. Efecto de el uso de un emulsificante sobre la estabilidad de una emulsión.	9
2.1.5 Procesos de desestabilización.	11
2.1.6 Tasa de Coalescencia	12

CAP. III PROPIEDADES Y FUNCIONES DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.1 Materiales usados en el presente trabajo para la formulación de recubrimientos.	
3.1.1 Gomas	13
3.1.2 Clasificación de las gomas	13
3.1.3 Goma de mezquite.	13
3.1.4 Cera de Candelilla.	15
3.1.5 Cera de Abeja.	17
3.1.6 Aceite Mineral (Parafina)	18
3.1.7 Ácido Oleico	18
3.1.8 Formulación de recubrimientos y películas	18

CAP. IV PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

4.1 Permeabilidad al vapor de agua de películas y recubrimientos comestibles	20
4.1.1 Medición de las propiedades de barrera al vapor de agua.	20

CAP V MATERIALES Y MÉTODOS	22
-----------------------------------	-----------

CAP VI RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	33
---	-----------

CONCLUSIONES	58
---------------------	-----------

BIBLIOGRAFIA	59
---------------------	-----------

ANEXOS	62
---------------	-----------

Anexo 1: Ejemplo para preparar una solución saturada.

Anexo 2: Ejemplo para el calculo de permeabilidad al vapor de agua.

Anexo 3: Calculo de la Tasa de coalescencia.

Anexo 4: Factores económicos.

INTRODUCCIÓN

En años recientes ha resurgido el interés por el desarrollo de películas y recubrimientos comestibles por su versatilidad de aplicación como materiales de protección en alimentos, ya que tienen capacidad para regular el flujo de agua, oxígeno, dióxido de carbono y el movimiento de lípidos en productos frescos y/o procesados. Además, al estar elaborados con materiales naturales, protegen al medio ambiente de las consecuencias del abuso de envases plásticos para el empaqueo y distribución de los mismos.

El éxito de la aplicación de recubrimientos comestibles depende del desarrollo de materiales con características y costos comparables a los plásticos, por lo que es necesario orientar la investigación a la caracterización de las propiedades y el desempeño de los materiales de empaque biodegradables.

La elaboración de recubrimientos comestibles, se realiza mediante la emulsificación de materiales naturales tales como hidrocoloides, ceras y otras sustancias; se debe resaltar la importancia que tiene la composición de estas películas y recubrimientos, ya que son los ingredientes los que les confieren sus propiedades de barrera a la transferencia de masa, así por ejemplo, las películas a base de polisacáridos y proteínas son eficientes barreras contra gases sin embargo, su funcionalidad como barrera contra la pérdida de humedad es pobre debido a su naturaleza hidrofílica. Los recubrimientos a base de lípidos son efectivas barreras contra la humedad. Por esto su uso combinado en la formulación de emulsiones para su aplicación como recubrimientos, pueden mejorar las propiedades de intercambio gaseoso, adherencia y principalmente la permeabilidad al vapor de agua. Esta última, es una propiedad importante que indica la habilidad de la película o recubrimiento para controlar el transporte de vapor de agua entre un alimento y el medio circundante; de ahí la importancia de determinar la permeabilidad que ofrece el recubrimiento.

El objetivo de este trabajo fue el de desarrollar emulsiones a base de goma de mezquite en combinación con otros materiales hidrofóbicos y evaluar su funcionalidad de barrera al vapor de agua.

JUSTIFICACIÓN

Las películas y recubrimientos comestibles representan o constituyen una alternativa de grandes alcances para la conservación de alimentos en general, dado que se elaboran con materiales biodegradables. Esto tiene impacto en la economía y en la conservación del ambiente, ya que por un lado se reducirían las pérdidas por calidad y cantidad de los alimentos, y por otro, se contribuye a la protección del ambiente lo que no ocurre con los materiales no biodegradables que se emplean actualmente.

En el caso particular de México, se cuenta con productos que tienen potencial de aprovechamiento para el desarrollo de películas y recubrimientos. En las zonas áridas de México crecen plantas como la candelilla (*Euphorbia antysiphilitica*) y el árbol del mezquite (*Prosopis juliflora*), de donde se obtienen productos como cera y goma, respectivamente, los cuales poseen propiedades para emplearse como materia prima en la elaboración de recubrimientos comestibles. Además, desde el punto de vista socioeconómico el aprovechamiento de estos materiales permitirá ofrecer una alternativa de explotación de los mismos, generando empleos y contribuyendo al desarrollo económico regional y a la preservación ecológica de estas zonas.

OBJETIVOS

Objetivo General:

- Elaborar emulsiones a base de goma de mezquite en combinación con materiales hidrofóbicos. Y evaluar su funcionalidad de barrera al vapor de agua.

Objetivos Particulares:

- Desarrollar emulsiones formuladas con goma de mezquite cera de candelilla y/o combinación de ésta última con otros materiales hidrofóbicos.
- Evaluar la estabilidad de las emulsiones mediante el cálculo de la tasa de coalescencia, utilizando la determinación del tamaño de partícula.
- Determinar el brillo en las películas como una característica estética de superficie.
- Determinar la permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos comestibles bajo estudio y el efecto del grosor en las propiedades de permeabilidad.
- Determinar el potencial de la aplicación de las emulsiones como recubrimientos para la conservación en fresco de limón persa.

CAP. I
GENERALIDADES SOBRE PELÍCULAS
Y RECUBRIMIENTOS.

GENERALIDADES SOBRE PELICULAS Y RECUBRIMIENTOS

Las películas y recubrimientos han recibido un gran interés en años recientes porque ayudan a extender la vida útil y conservan la calidad de los alimentos ya que proveen de una barrera a la transferencia de masa, transporte de ingredientes y facilitan la manipulación de los alimentos (Pérez-Gago, *et al*, 2000).

1.1 Componentes de las películas y recubrimientos:

La elaboración de recubrimientos comestibles se lleva a cabo mediante la emulsificación de los ingredientes que los componen.

Los ingredientes principales en la formulación de los recubrimientos y películas comestibles son: Hidrocoloides y lípidos, cada grupo de materiales tienen ventajas y desventajas, por esta razón, algunos recubrimientos son actualmente compuestos de algunos o todos ellos en la formulación (Baldwin, *et al*, 1997).

Dado que una emulsión es un sistema heterogéneo termodinámicamente inestable en su preparación, se incluye siempre un tercer agente que es el emulsificante. A continuación se describen las principales características de los componentes mencionados.

1.1.1 Hidrocoloides.

Los hidrocoloides son polímeros de alto peso molecular, y solubles en agua, por ejemplo los polisacáridos y proteínas que son excelentes como barrera para la difusión del O₂, CO₂ y lípidos.

Entre los polisacáridos y sus derivados que se emplean en la formulación de películas y recubrimientos comestibles, se incluyen: alginatos, pectinas, carragenina, almidón y almidones hidrolizados, derivados de celulosa y gomas. Debido a la naturaleza hidrofílica de estos polímeros, su funcionalidad como barrera contra la pérdida de humedad es pobre. Tienen gran disponibilidad y son de bajo costo (Kester, *et al*, 1986; Bosquez, *et al*, 2000).

Los polisacáridos solubles en agua son polímeros de cadena larga que se disuelven o dispersan en agua aumentando la viscosidad del medio en el que se encuentran (Becher, 1972).

Las proteínas como la caseína, gelatina, albúmina de huevo, proteína de soya, etc, también son buenas formadoras de películas y además se adhieren mejor a las superficies hidrofílicas, aunque en la mayoría de los casos no resisten la difusión al vapor de agua (Bosquez, *et al*, 2000).

1.1.2 Lípidos.

Los lípidos se empleaban desde la antigüedad, porque previenen eficazmente la pérdida de peso por deshidratación. Esto se debe a que los lípidos son hidrofóbicos y presentan una buena barrera contra la humedad.

La permeabilidad al oxígeno es una característica importante para los recubrimientos en alimentos; en el caso particular de los frutos frescos, una baja permeabilidad provoca una respiración anaeróbica en éstos resultando en una acumulación de acetaldehído, etanol y deterioro del producto. Mientras que una alta permeabilidad al oxígeno no permite modificar la composición interna de gases lo suficiente como para producir una reducción significativa en la síntesis de etileno y retardar el proceso de maduración.

1.1.3 Emulsificantes.

Se define como emulsificante a las sustancias que promueven y/o estabilizan la emulsión o dispersión de un líquido en otro líquido inmiscible (Stauffer, 1999).

Estas sustancias incrementan la viscosidad del medio reduciendo el desplazamiento de las partículas o gotas del material inmiscible en la emulsión evitando que se reagrupen, también pueden disponerse sobre la superficie de las gotas del líquido inmiscible reduciendo la tensión superficial.

Los emulsificantes pueden además tener una función plastificante dentro del sistema ya que debilitan las fuerzas intermoleculares entre las cadenas adyacentes del

polímero disminuyendo la fuerza tensil e incrementando simultáneamente la flexibilidad de la película (Bosquez, *et al*, 2000).

Por lo tanto modifican las propiedades mecánicas de las películas y recubrimientos formados.

CAP. II
TEORÍA DE EMULSIONES.

TEORÍA DE EMULSIONES

2.1 Emulsión.

2.1.1 Definición de emulsión.

Una emulsión es un sistema heterogéneo, que está formado por la dispersión de gotitas muy finas de un líquido inmisible denominado fase dispersa o interna disperso en otro, denominado fase continua o externa. Tal sistema posee una estabilidad mínima que puede ser mejorada con la adición de productos tensoactivos o emulsificantes que se adsorben en las superficies de las gotas, sin los cuales la emulsión desaparecería formando 2 capas (Becher, 1972, Fennema, 1982).

2.1.2 Clasificación de las emulsiones.

Las emulsiones se clasifican dependiendo del carácter del líquido disperso, en dos tipos; aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O); en ambos casos, el primer término se refiere a la fase dispersa y el segundo a la fase continua o medio de dispersión. La forma más simple de hacer una emulsión es agitando los líquidos inmiscibles (aceite y agua, por ejemplo), el aceite puede estar ciertamente dispersado en gotas, pero la emulsión no es estable, ya que las gotas tenderán a juntarse otra vez y los líquidos se separarán en 2 fases (Becher, 1972).

2.1.3 Grado de dispersión.

El grado de dispersión en una emulsión se refiere al tamaño de las gotas o glóbulos o partículas que forman la fase dispersa, el cual depende del tipo de emulsificante y su concentración.

Las dimensiones de los glóbulos de la fase dispersa varía, sin embargo en la mayoría de los casos oscila entre 0.5 y 1 micra de diámetro. La apariencia de las emulsiones está gobernada por esta característica de la siguiente manera.

Tamaño de partícula	Apariencia
Glóbulos macroscópicos	Se distinguen 2 fases
Mayores de 1 mμ	Emulsión lechosa
De 1 a 0.1 mμ	Emulsión blanca azulada
De 0.1 a 0.05 mμ	Emulsión gris semitransparente
Menor a 0.05 mμ	Transparente

2.1.4 Estabilidad de las emulsiones.

La estabilidad en una emulsión se puede definir como la capacidad que tiene el sistema para mantener sus características físicas y químicas por un tiempo prolongado. Esta estabilidad se ve influenciada por algunos factores como la viscosidad, la diferencia de densidades entre las fases, el pH y la adición de emulsificantes o tensoactivos.

2.1.4.1. Efecto de la viscosidad sobre la estabilidad de una emulsión.

Una de las propiedades más importantes de los sistemas dispersos es su viscosidad, es decir, la resistencia al flujo. Pueden producirse incrementos significativos en la viscosidad del agua cuando se añaden macromoléculas (por ejemplo gomas solubles en agua y proteínas), con lo que se disminuye el movimiento de las partículas dispersas.

2.1.4.2. Efecto de la densidad.

Cuando la diferencia de densidad entre la fase dispersa y la fase continua es mínima la emulsión resultante es estable ya que las moléculas quedarán íntimamente dispersas entre sí.

2.1.4.3. Efecto del pH sobre la estabilidad de una emulsión.

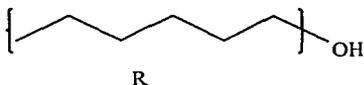
El pH es un factor importante, que afecta la solubilidad de algunos compuestos que conforman la emulsión.

En el caso de las proteínas, emulsificantes, etc. Se debe principalmente a que presentan un comportamiento de electrolitos simples en solución, por lo que son susceptibles a la concentración iónica del medio.

Esto quiere decir que el pH afecta el grado de ionización de una molécula, y esto repercute directamente sobre su reactividad.

2.1.4.4. Efecto del uso de un emulsificante sobre la estabilidad de una emulsion.

El efecto de los emulsificantes es el resultado directo de su estructura química, la cual está formada de dos partes: La primera es una cadena hidrocarbonada que es lipofílica (R) y la segunda parte es un grupo hidrofílico polar.



El modo de acción es el siguiente; la porción lipofílica se adsorbe en la interfase aceite-agua, y la porción hidrofílica se hincha en agua, formando una red o gel alrededor de las gotas de aceite, Fig. 1 (<http://www.personalcare.noveonina.com>).

Las funciones principales de los agentes emulsificantes son:

- a) Reducir la tensión superficial de la interfase aceite-agua
- b) Formar una fase de equilibrio entre el aceite-agua-emulsificante en la interfase
- c) Modificar el comportamiento polimórfico de grasas y aceites (Das y Kinsella, 1993).

La elección del emulsificante involucra el conocimiento de la teoría de las emulsiones, las incompatibilidades y características sensoriales que presentan las sustancias emulsificantes y de la estabilidad física del sistema. Los emulsificantes se dividen de acuerdo a su estructura química en: iónicos y no-iónicos.

Muchas emulsiones logran obtener una mayor estabilidad por periodos más prolongados de tiempo utilizando los emulsificantes anteriormente mencionados.

2.1.5 Procesos de desestabilización.

La estabilidad de las emulsiones es un factor muy importante, y se predice mediante el cálculo de la tasa de coalescencia, éste se obtiene al determinar el tamaño promedio y distribución de las gotas de material hidrofóbico, después de la emulsificación y registrando los cambios a través del tiempo. Cuando se habla de estabilidad de una emulsión, es importante tener en cuenta a que se refieren los siguientes fenómenos:

- (A) Cremado o sedimentación: Es un proceso de desestabilización que se presenta cuando las partículas de la fase dispersa se separan y flotan o sedimentan en la emulsión, el proceso se va acelerando en sistemas en los que la diferencia de las densidades entre la fase dispersa y la fase continua es bastante amplia. Es un proceso reversible.
- (B) Floculación: Éste fenómeno ocurre cuando las gotas de la fase dispersa forman agregados sin coalescencia o unión, las gotas mantienen su identidad original. Es un proceso reversible.

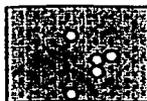
(C) Coalescencia: Cada agregado se combina para formar una gota simple, que lleva a una disminución en el número de gotitas de aceite y finalmente a la desemulsificación completa. Proceso irreversible.



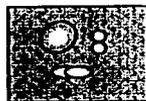
(A)



(B)



(C)



2.1.6 Tasa de Coalescencia.

La tasa de coalescencia es la velocidad con la que se desestabiliza la emulsión, es decir el tiempo que tarda la fase dispersa en aumentar su tamaño, uniéndose unas con otras, y es importante su determinación ya que da una idea de la estabilidad de la emulsión. Se calcula a partir de la variación del tamaño de partícula por unidad de volumen de la emulsión con respecto al tiempo, en donde el número de gotas de la fase dispersa a cierto tiempo (N_t), está relacionado con el número inicial de gotas de fase dispersa (N_o) por la siguiente expresión (Becher, 1972):

$$\ln N_t = N_o - Ct$$

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

$$N_t = \{ (6 \theta \times 10^{12}) / \pi D_{3,2(t)} \}$$

Donde θ es la fracción volumétrica de la fase oleosa y $D_{3,2(t)}$ es el tamaño promedio de partícula a un tiempo t (Véase anexo 3). Dado que existe una relación lineal entre el logaritmo natural de N_t y t (en segundos); C, o sea la tasa de coalescencia, estará dada por la pendiente de la recta resultante.

CAP. III
PROPIEDADES Y FUNCIONES DE
LAS MATERIAS PRIMAS.

PROPIEDADES Y FUNCIONES DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.1 Materiales usados en el presente trabajo para la formulación de recubrimientos.

3.1.1 Gomas.

El término goma se refiere a un amplio grupo de polisacáridos naturales y sintéticos con propiedades gelificantes y espesantes. La mayoría de las gomas naturales son polisacáridos muy complejos que pueden ser aniónicos o neutros. Existen varias gomas como la arábica, mezquite, etc.

La importancia funcional de estos compuestos reside en su facilidad de hidratación y propiedades coloidales, razón por la cual se les denomina gomas hidrocoloides.

Las propiedades emulsificantes de las gomas se aprovechan en la industria alimenticia, de cosméticos, farmacéutica y petroquímica.

3.1.2 Clasificación de las gomas.

Se pueden clasificar en función de su origen o bien en base a su naturaleza química (grupo funcional del polisacárido).

En el primer caso pueden ser de origen natural, sintético o semisintético. En el segundo caso se clasifican en aniónicas o neutras; entre las gomas de carga negativa se tienen a las sulfatadas, carboxiladas y fosforiladas.

3.1.3. Goma de mezquite.

La goma de mezquite es el exudado de un árbol o arbusto caducifolio (*Prosopis juliflora*) que crece en las regiones áridas del norte, centro y sur de México, además del norte de América del Sur (Argentina, Paraguay y Chile).

El área ocupada por los árboles de mezquite en México se estima en 3,550,500 hectáreas principalmente en zonas áridas y semiáridas (Fig 2). (Vernon, *et al*, 2000).

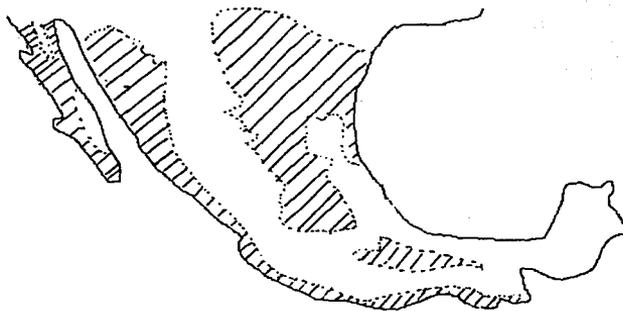
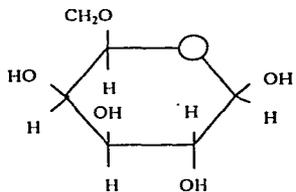


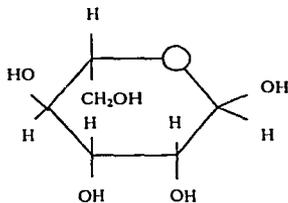
Fig. 2. Distribución del Mezquite en la República Mexicana.

La goma de mezquite se produce en forma de lágrimas de color amarillo ámbar, no tiene olor y es de sabor semejante al de la arábica. Es un polisacárido altamente ramificado que debido a sus características de polielectrolito posee propiedades como agente estabilizante de emulsiones acuosas al formar películas protectoras alrededor de las gotas de aceite. Químicamente esta constituida por unidades de L-arabinosa (en sus formas piranosa y furanosa) L-ramosa, β -D-galactosa y 4-O-methyl- β -D-glucuronato. (Vernon, *et al*, 2000).

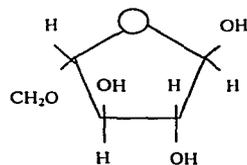
Además de una pequeña cantidad de proteína (0.7 – 5.8 %), la cual desempeña un papel importante como emulsificante ya que estabiliza la emulsión; previniendo la coalescencia de las gotas de aceite.



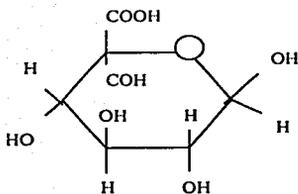
D-galactopiranososa



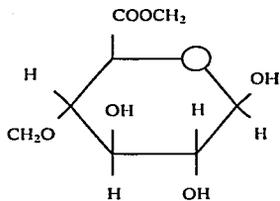
L-Ramnopiranososa



L-Arabinofuranosa



Ácido D-glucorónico



4-O-Ácido 4-O-metilglucorónico

Estructura de los grupos funcionales que conforman a la goma de mezquite.

El uso como materia prima es de gran importancia desde el punto de vista socioeconómico aunque se ha realizado una tala inmoderada del mezquite en la mayor parte del país, y se carece de un programa de reforestación, (Figueiredo, 1990., Orozco *et al*, 1998).

3.1.4 Cera de Candelilla.

Las ceras se definen como ésteres de ácidos grasos y alcoholes superiores. La cera de candelilla se extrae de la planta silvestre *Euphorbia antisyphilitica*, que crece en las llanuras y lomeríos de las extensas regiones semi-desérticas pertenecientes a los estados de Coahuila, Durango, Chihuahua, Nuevo León y Zacatecas en la República Mexicana. (Fig 3).

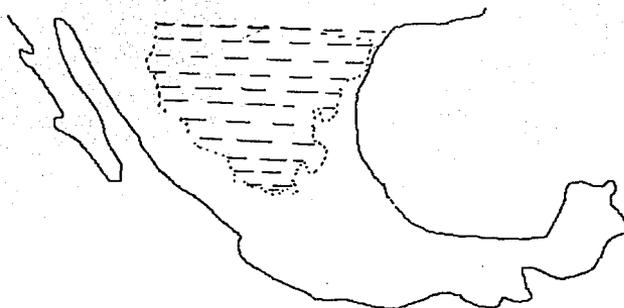


Fig 3. Distribución de la Candelilla en la República Mexicana.

La cera de candelilla es de color café en su forma cruda y cambia a un color amarillo claro una vez refinada, es de estructura amorfa y dura. Se utiliza como un ingrediente lipídico. Su composición se muestra en la tabla 1 (Hagenmaier, *et al*, 1996).

Tabla 1. Composición aproximada de la cera de candelilla en porcentaje.

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

La proporción de sus componentes determina la dureza, impermeabilidad al agua, brillo y otras características propias de la cera. Se utiliza como diluyente en fórmulas que contienen camauba, parafinas y otras ceras, pero también cuenta con cientos de usos debido a sus relevantes propiedades que la hacen especialmente deseable. Por ejemplo en dulces (confitería), cosméticos (lápiz de labios), aceites y lubricantes, velas, cerillos, lustradores para muebles, entre otras cosas.

3.1.5 Cera de Abeja.

La cera de abeja, es una secreción natural de las glándulas que las abejas obreras jóvenes tienen en el abdomen. La cera de abeja cruda se obtiene fundiendo y filtrando los panales para obtener una cera limpia. Esta cera cruda tiene un color entre café y amarillo, dependiendo del tipo de flores que existan donde viven las abejas (<http://www.tatrini.com.mx>).

Esta cera contiene ácidos libres, ésteres y otros componentes naturales, que le dan características especiales, tales como propiedades emulsificantes, plasticidad y compatibilidad con otros productos naturales. Es de olor agradable (<http://www.multiceras.com.mx>).

Se utiliza por ejemplo en confitería (dulces), cosméticos (cremas, lociones), medicamentos (ungüentos), velas, entre otras cosas. Su composición se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Composición aproximada de la cera de abeja en porcentaje.

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

3.1.6 Aceite Mineral (Parafina).

Los aceites minerales son hidrocarburos pesados obtenidos por destilación fraccionada del petróleo bruto, es un material incoloro, inodoro e insípido, mezcla de hidrocarburos parafínicos. Pertenecen a la serie de grasas saturadas cuya fórmula general es C_nH_{2n+2} (Enciclopedia Larousse, pp 12, 774).

3.1.7 Ácido Oleico.

Es un ácido graso insaturado, líquido oleoso e incoloro, de fórmula $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2H$, proveniente del aceite de oliva. La presencia de un doble enlace, además de producir cambios en la capacidad de reacción de los ácidos grasos cambia su forma física y su comportamiento. Los dobles enlaces pueden estar en posición Cis o Trans (Fessenden, *et al*, 1982).



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

3.1.8 Formulación de recubrimientos y películas.

Para elaborar los recubrimientos y películas comestibles, es importante conocer las propiedades que ofrecen los materiales que se emplean para su formulación. Ya que son los ingredientes los que les confieren sus propiedades de barrera a la transferencia de masa. En este estudio se pretende aprovechar las características y propiedades que ofrecen tanto la goma de mezquite, la cera de candelilla y combinaciones de esta última con otros ingredientes hidrofóbicos y emulsificantes, de aquí que resulte de gran

importancia investigar el potencial de su interacción como ingredientes en el desarrollo de recubrimientos comestibles naturales mediante la técnica de emulsificación. Con el propósito de evaluar su potencial de aplicación para la conservación en fresco de frutas, y además, con altas posibilidades de aplicación en el ámbito comercial.

En el caso particular de los cítricos, se ha demostrado que la transpiración es el principal proceso de deterioro fisiológico y el control del deterioro que se logra con la aplicación de recubrimientos está relacionado con la reducción de la pérdida de agua en las frutas cosechadas, mejoramiento de la resistencia al manejo mecánico y la estética, minimizando las pérdidas económicas por daños físicos y/o fisiológicos en estos alimentos, de aquí que una de las principales propiedades funcionales de los recubrimientos que se desarrollan es la de su capacidad de barrera al vapor de agua.

CAP. IV

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA.

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

4.1 Permeabilidad al vapor de agua de películas y recubrimientos comestibles.

La permeabilidad al vapor de agua (**WVP**, por sus siglas en inglés), también llamado como coeficiente de permeabilidad, es una medida de la tendencia a adsorber, trasladar, y desorber una molécula permeante (por ejemplo, vapor de agua u oxígeno) de un lado de la película al otro, cuando ambos lados de la película se exponen a concentraciones diferentes del permeante. (Krochta, *et al*, 1997).

En el ASTM E 96-80 se define la permeabilidad como la transmisión de vapor de agua por unidad de área de material liso de una unidad de espesor inducida por una diferencia de presión de vapor entre dos superficies específicas, bajo condiciones de temperatura y humedad controladas (ASTM, 1981).

La permeabilidad consiste de un proceso de solución y difusión, esto es, el vapor se disuelve en la película al entrar en contacto con ésta y se difunde a través de ella y los espacios.

Generalmente se expresa con las siguientes unidades :

$$\text{Permeabilidad} = \frac{\text{(Cantidad de vapor de agua)}(\text{Grosor de la película})}{\text{(Área de exposición)}(\text{Tiempo})(\text{Diferencia de presión parcial de vapor de agua})}$$

4.1.1 Medición de las propiedades de barrera al vapor de agua.

Las propiedades funcionales de una película o recubrimiento se relacionan con la resistencia que ofrece a la transferencia de masa (transporte de gases, vapor de agua o solutos). Por esto es importante conocer la permeabilidad que ofrece la película o recubrimiento, para esto se emplean comúnmente las técnicas gravimétricas que

determinan la **WVP** en las películas comestibles, hay dos versiones de esta técnica, el método desecante y el método de agua (Krochta, *et al*, 1994).

Método desecante: Este método consiste en que la película de prueba es sellada sobre la apertura de la copa de prueba que contiene la solución desecante, este equipo se coloca en una cámara con un control de temperatura y humedad relativa.

Método de agua: En el método de agua la copa de prueba contiene una solución saturada de KNO_3 . Sobre la cual se coloca la película o recubrimiento de prueba, esta copa se coloca dentro de otro compartimiento (copa de vidrio), que contiene una solución saturada de NaCl y por gradiente de presión ejercida por estas soluciones saturadas, se establece un flujo de vapor de agua a través de la película o recubrimiento de prueba. Véase figura 4.

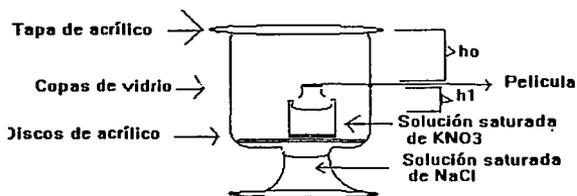


Fig. 4. Modelo de la copa de prueba.

Para ambos casos se determina periódicamente la ganancia o pérdida de peso. Estas mediciones pueden ser tomadas después de que alcance el equilibrio, usualmente son suficientes ocho mediciones.

CAP V
MATERIALES Y MÉTODOS.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales para la elaboración de recubrimientos:

Las materias primas utilizadas fueron:

Goma de mezquite: Proveniente del estado de San Luis Potosí y purificada en el laboratorio.
Cera de candelilla: Proveniente del estado de Coahuila y proporcionada por Ceras Desérticas S.A. de C.V.
Aceite mineral: Hycel de México, S.A. de C.V.
Cera de abeja: Proveniente de Cuahutla (Morelos).
Ácido oleico: Recsel, reactivo analítico; Hycel de México, S.A. de C.V.
Tween 60: Arancia Tensoactivos S.A. de C.V.
Span 60: Arancia Tensoactivos S.A. de C.V.
Benzoato de sodio:
Agua potable.

Material Biológico:

Limón Persa: Proveniente de Martínez de la Torre Veracruz.

Para establecer los gradientes de humedad relativa se emplean soluciones saturadas elaboradas con: (Kitic, *et al*, 1986). Véase preparación en el anexo 1.

Cloruro de Sodio (NaCl)	$a_w = 0.751$	J.T Backer
Nitrato de Potasio (KNO ₃)	$a_w = 0.9255$	Productos químicos Monterrey S.A.

Las siguientes tablas muestran la composición de las formulaciones evaluadas en este trabajo:

ETAPA 1

Tabla 3. Composición en porcentaje peso / peso para las emulsiones preparadas.

% / Form	CG	CMAM	CMA	CMO	MA
Cera de candelilla	17.5	11.66	11.66	11.66	0
Goma de mezquite	10	10	10	10	10
Aceite mineral	0	5.84	0	0	0
Cera de abeja	0	0	5.84	0	17.5
Acido Oleico	0	0	0	5.84	0
Benzoato de Sodio	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Agua	72.4	72.4	72.4	72.4	72.4

ETAPA 2

Tabla 4. Composición en porcentaje peso / peso para las emulsiones preparadas.

% / Form	CMA 3:1	CMA 4:1	CMA 5:1	CMA 10:1
Goma de mezquite	10	10	10	10
Cera de candelilla	13.12	14	14.55	15.90
Cera de abeja	4.37	3.5	2.91	1.59
Benzoato de Sodio	0.1	0.1	0.1	0.1
Agua	72.4	72.4	72.4	72.4

ETAPA 3

Tabla 5. Composición en porcentaje peso / peso para las emulsiones preparadas.

%	Form	CG	CMAM	CMO	CMAM 1:1	CMTS60
Cera de candelilla		17.5	11.66	11.66	8.75	17.5
Goma de mezquite		10	10	10	10	10
Aceite mineral		0	5.84	0	8.75	0
Acido Oleico		0	0	5.84	0	0
Twen 60		0	0	0	0	0.5
Span 60		0	0	0	0	0.5
Benzoato de Sodio		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Agua		72.4	72.4	72.4	72.4	72.2

Donde:

CG : Cera de candelilla y Goma de mezquite.

CMAM :Cera de candelilla, Goma de mezquite y Aceite mineral.

CMA :Cera de candelilla, Goma de mezquite y Cera de abeja.

CMO :Goma de mezquite, Cera de candelilla y Ácido oleico

MA : Goma de mezquite y Cera de abeja.

CMTS60 :Goma de mezquite, Cera de candelilla, Tween y Span 60

Preparación de emulsiones:

Las emulsiones se elaboraron utilizando los ingredientes en las cantidades mostradas en las tablas 3, 4 y 5, mediante la técnica de emulsificación que consistió en hidratar la goma de mezquite y su posterior calentamiento aproximadamente a 70°C, después se pasa esta mezcla a un homogeneizador Silverson L4R, donde se agita a 5400 rpm, después se le adiciona el material lipídico previamente fundido este se adiciona lentamente para asegurar su incorporación en la emulsión, finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

Determinación del tamaño de partícula:

El tamaño de partícula de las emulsiones se determinó utilizando el analizador láser de tamaño de partícula (Malvern instrument, Modelo System 2600). Las determinaciones se realizaron a las 24 horas después de su elaboración y posteriormente a diferentes periodos durante 365, 320 y 223 días.

Tasa de coalescencia (estabilidad de la emulsión)

La tasa de coalescencia representa la velocidad con la que se desestabiliza la emulsión e indica el tiempo que tarda la fase dispersa en aumentar su tamaño, uniéndose unas con otras, y es importante su determinación ya que da una idea de la estabilidad de la emulsión. Se calcula a partir de la variación del tamaño de partícula por unidad de volumen de la emulsión con respecto al tiempo, en donde el número de gotas de la fase dispersa a cierto tiempo (N_t), está relacionado con el número inicial de gotas de fase dispersa (N_0) por la siguiente expresión (Becher, 1972):

$$\ln N_t = N_0 - Ct$$

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

$$N_t = \{(6 \theta \times 10^{12}) / \pi D_{3,2(t)}\}$$

Donde θ es la fracción volumétrica de la fase oleosa y $D_{3,2(t)}$ es el tamaño promedio de partícula a un tiempo t . Dado que existe una relación lineal entre el logaritmo natural de N_t y t (en segundos); C , o sea la tasa de coalescencia, estará dada por la pendiente de la recta resultante.

Intervalo de estabilidad:

Si C es mayor a 10^{-11} la emulsión se considera muy estable

Si C esta entre $10^{-6} - 10^{-11}$ la emulsión se considera estable

Si C es menor a 10^{-6} la emulsión se considera inestable

Formación de películas.

La emulsión se extendió en una placa lisa, utilizando un aplicador para películas húmedas, se secó a 45°C en una estufa, durante 4 horas y se enfrió gradualmente a temperatura ambiente hasta desprendimiento de la película.

Determinación del brillo.

Sobre la superficie de la película o recubrimiento una vez seco, se determinó el brillo utilizando un brillómetro "Novo-gloss" de ángulo de 60° .

Grosor de las películas o recubrimientos.

El grosor promedio de la película o recubrimiento se determinó realizando 5 mediciones aleatorias en la película con un micrómetro, Mitutoyo con precisión de 0.001 mm.

Medición de Permeabilidad.

La permeabilidad al vapor de agua es una propiedad importante que indica la habilidad que tiene el recubrimiento para adsorber, trasladar, y desorber en este caso particular

vapor de agua, de un lado de película al otro, cuando la película se expone a un déficit de presión ejercida por la diferencia de concentraciones en ambos lados de la película. Las determinaciones se realizaron por quintuplicado, en cada recubrimiento (Krochta, *et al*, 1997).

Método:

La permeabilidad se determina usando el método de agua. Que consiste en una determinación gravimétrica y registro periódico de ganancia o pérdida de peso del recubrimiento sometido a un gradiente de humedad relativa establecidos por soluciones saturadas de KNO_3 ($a_w = 0.925$) y NaCl ($a_w = 0.751$), como se muestra en la figura 5. (McHugh, *et al*, 1993., Gennadios, *et al*, 1994).

Ver ejemplo del calculo en el anexo 2.

La determinación de la permeabilidad implica 3 cálculos.

Cálculos.

La primera determinación es la **Tasa de Transmisión al vapor de agua** (WVTRm, por sus siglas en inglés water vapor transmission rate), la cual se define como el flujo que establece el vapor de agua en una unidad de tiempo a través de una unidad de área, el calculo se muestra en la ecuación (1).

$$\text{WVTRm} = n/t \cdot A \dots\dots\dots(1)$$

Donde n/t es la pendiente. Cuando se grafica la pérdida de agua con respecto al tiempo, y dividido entre el área (A) se obtiene la WVTRm.

La WVTRm de un recubrimiento es determinada bajo condiciones conocidas de espesor, temperatura y gradiente de presión parcial del vapor de agua o Humedad relativa.

La segunda determinación es el de **Permeación** que representa el tiempo que impone la transmisión de vapor de agua, a través de una unidad de área de material liso,

inducido por unidad de presión diferencial entre dos superficies, bajo condiciones específicas de temperatura y humedad, este es el segundo parámetro a determinar y se obtiene al dividir la WVTRm entre el gradiente de presión parcial del vapor de agua. (Nota: Las presiones parciales que se consideran en el sistema se muestran en la fig 5).

$$\text{Permeación} = \text{WVTR} / (P_{A1} - P_{A2}) \dots\dots\dots(2)$$

Finalmente la ecuación (3) puede ser usada para determinar la **permeabilidad** de las películas. La cual se define como el tiempo que impone la transmisión de vapor de agua, a través de una unidad de área de material liso de una unidad de espesor inducida por una variedad de presión de vapor diferencial entre dos superficies específicas, bajo condiciones controladas de humedad y temperatura, y se obtiene al multiplicar la permeación por el espesor de la película.

$$\text{Permeabilidad} = \text{Permeación} * \text{Espesor} \dots\dots(3)$$

Las unidades de cada parámetro a determinar son las siguientes:

WVTR	$g / h * m^2$
Permeación	$g / h * m^2 * Pa$
Permeabilidad	$g / h * m * Pa$

El método de la copa "Cup Method" se utiliza para corregir los valores de permeabilidad de las películas hidrofílicas como se muestra a continuación.

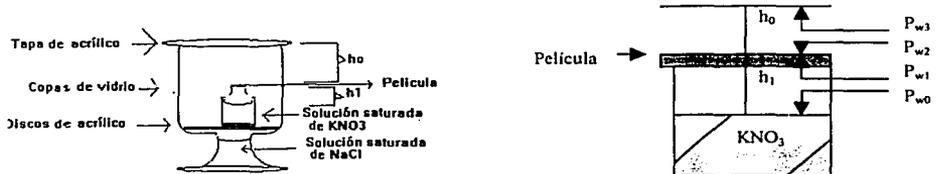


Fig. 5. Modelo de la copa de prueba y localización de las presiones parciales.

Hipótesis.

$$RH_1 > RH_2, h_0 \neq 0$$

En este caso $p_{w0} > p_{w1} > p_{w2} > p_{w3}$,

$$p_{w0} = PRH_1 / 100 \text{ y } p_{w3} = PRH_2 / 100$$

$$\Delta p_a = p_{w0} - p_{w3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta p_r = p_{w1} - p_{w2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Ambos p_{w1} y p_{w2} son desconocidos y la ecuación 6 puede ser usada para calcular p_{w1} .

$$p_{w1} = P_T - [(P_T \cdot p_{w0}) \exp (N_w h_l / cD)] \quad \dots\dots\dots (6)$$

Para p_{w2} se tiene.

$$p_{w2} = P_T - [(P_T \cdot p_{w3}) \exp (- N_w h_0 / cD)] \quad \dots\dots\dots (7)$$

El valor de $WVTR_c$ se calcula:

$$WVTR_c = WVTR_m [(p_{w0} - p_{w3}) / (p_{w1} - p_{w2})] \quad \dots\dots (8)$$

La determinación de la permeabilidad al vapor de agua se calcula con:

$$P_m = \{ [(1.157 \times 10^{-5}) WVTR_m L] / \Delta p_a \} \quad \dots\dots\dots (9)$$

La permeabilidad al vapor de agua corregida puede ser calculada con las siguientes ecuaciones:

$$P_c = \{ [(1.157 \times 10^{-5}) WVTR_c L] / \Delta p_a \} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$P_c = \{ [(1.157 \times 10^{-5}) WVTR_m L] / \Delta p_r \} \quad \dots\dots\dots (11)$$

La constante 1.157×10^{-5} satisface la conversión de unidades.

El % de error se calcula como:

$$\% \text{ error} = [(P_c - P_m) / P_c] * 100 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$N_w = (6.43 \times 10^{-11}) WVTRm \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$C = P_T / RT \quad \dots\dots\dots(14)$$

El coeficiente de difusión D de las ecuaciones 6 y 7 se obtiene de tablas pero puede ser calculado como se muestra a continuación:

$$D = (0.26)(T/298)^{1.8} \text{ a una atmósfera de presión.}$$

Donde:

C = Concentración molar de aire y vapor de agua ($\text{gmol} / \text{cm}^3$)

D = Coeficiente de difusión al vapor de agua (cm^2 / s)

h_0 = Es el espacio de aire existente entre la película y la tapa del sistema (cm)

h_1 = Es el espacio de aire existente entre la solución saturada y la película (cm)

L = Espesor de la película (m)

N_w = Es la tasa de transmisión al vapor de agua (WVT) ($\text{gmol} / \text{cm}^2 \text{ s}$)

P = Presión del vapor de agua a la temperatura de prueba (Pa)

P_T = Presión atmosférica total (Pa)

P_{w0} = Presión parcial del vapor de agua (Pa)

P_{w1} = Presión parcial del vapor de agua bajo la película (Pa)

P_{w2} = Presión parcial del vapor de agua de la película a la superficie de la copa (Pa)

P_{w3} = Presión parcial del vapor de agua bajo la tapa del sistema (Pa)

P_c = Permeabilidad al vapor de agua corregida ($\text{g} / \text{ms Pa}$)

P_m = Permeabilidad al vapor de agua medida ($\text{g} / \text{ms Pa}$)

R = Constante universal de los gases (8 306 600 Pa cm³ / g mol K)

RH_1 = Humedad relativa dentro de la copa (%)

RH_2 = Humedad relativa fuera de la copa (%)

T = Temperatura absoluta durante la prueba (°K)

$WVTR_c$ = Valor corregido de la WVT (g / m² día)

$WVTR_m$ = Valor medido de la WVT (g / m² día)

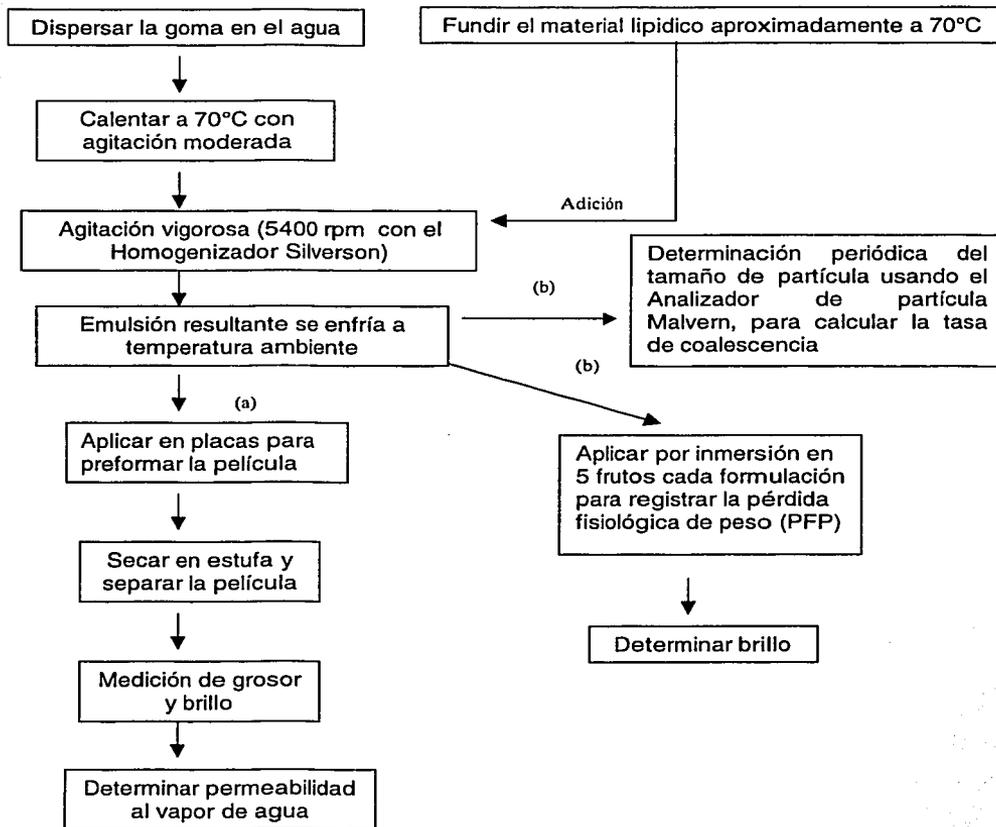
Δp_a = Presión de vapor de agua aparente que atraviesa la película (Pa)

Δp_r = Presión de vapor de agua real que atraviesa la película (Pa)

Evaluación de las emulsiones como recubrimientos:

Las diferentes emulsiones se aplicaron por inmersión en muestras por quintuplicado de frutos de limón persa previamente lavados, secados y se sumergieron en la emulsión respectiva. Se almacenan a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y 70- 80 % de humedad relativa, durante 20 días se registró individual y diariamente el peso en todos los frutos utilizando una balanza analítica Ohaus de precisión 0.1 g para determinar la pérdida de peso ocasionada por la transpiración del fruto.

DIAGRAMA DE FLUJO



(a) Solo se realiza en aquellas emulsiones que funcionen como recubrimiento.

(b) La determinación se realiza en todas las formulaciones.

CAP VI

RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

PRIMERA ETAPA.

En esta etapa se determinaron las propiedades de estabilidad y permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos formulados con goma de mezquite (G ó M), cera de candelilla (C), ácido oleico (O), cera de abeja (A) y aceite mineral (AM).

Además se determinó el potencial como recubrimientos en frutos de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka).

Tamaño de partícula de las emulsiones.

El tamaño de partícula de las emulsiones de estas formulaciones osciló entre 2.55 a 1.41 μm al inicio del experimento. La mayoría de las formulaciones presentó un tamaño de partícula de 1.9 μm en mayor proporción dentro de la emulsión, con excepción de la formulación que contenía cera de abeja como único material lipídico (MA), en la cual se determinó que el mayor porcentaje estaba constituido por un tamaño de partícula mayor de 2.19 μm como se puede apreciar en la figura 6.

Las figuras 6, 7 y 8 muestran las distribuciones del tamaño de partícula evaluados en las emulsiones a través del tiempo, desde el día de su preparación, día 0, hasta 365 días de almacenamiento. Todas las emulsiones presentaron una distribución unimodal (Fig. 6).

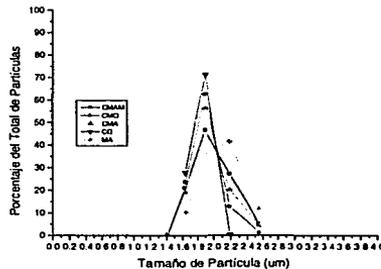


Fig. 6 Gráfico de la distribución del tamaño de partícula al inicio del experimento.

Las figuras 7 y 8 muestran los cambios en el patrón de distribución de las emulsiones a través del tiempo, donde se aprecia que el porcentaje de tamaño de partícula se incrementa, sobre todo para valores intermedios (esto indica que las partículas de la fase dispersa comienzan a unirse entre sí, lo que generaría partículas más grandes, aumentando así el porcentaje de ellas), sin embargo se mantuvo un máximo de gotas de pequeño diámetro, por lo que se les considera a estas formulaciones estables debido también al tiempo que tardó la fase dispersa en unirse.

De acuerdo con Becher (1972), si en una emulsión se presentan tamaños de partícula diferentes, de tal manera que los diámetros de las gotas están lejos de ser uniformes, pero la distribución contiene una alta proporción de gotas de pequeño diámetro, se puede considerar una situación de estabilidad.

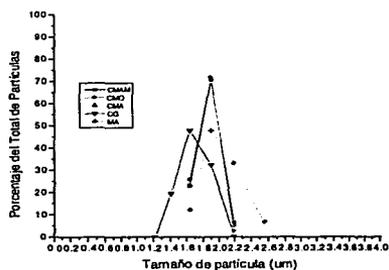


Fig. 7 Gráfico de la distribución del tamaño de partícula a los 162 días de almacenamiento.

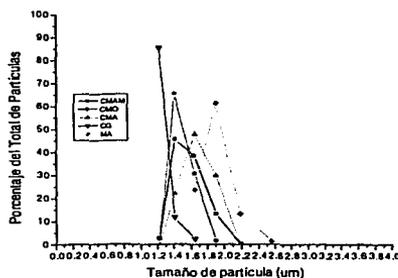


Fig. 8. Gráfico de la distribución del tamaño de partícula al final del experimento.

Para predecir el tiempo que pueden conservarse las emulsiones en condición estable (es decir, el tiempo que tarda la fase dispersa en coalescer, y por lo tanto en romperse), se calculó la tasa de coalescencia de las formulaciones utilizando los datos de los cambios observados en el tamaño de partícula. Véase desarrollo de cálculos en el anexo 3.

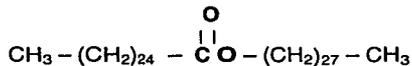
Una emulsión que presenta una tasa de coalescencia en el rango 10^{-6} a 10^{-11} se le considera estable, mayor de 10^{-11} muy estable y menor de 10^{-6} se le considera inestable. (Sherman, 1969).

En la tabla 6 se reportan los valores de la tasa de coalescencia obtenidas en las emulsiones de los recubrimientos formulados en el presente trabajo. Como se puede apreciar todas las formulaciones son estables, siendo la formulación MA, elaborada con goma de mezquite y cera de abeja la más estable de todas las evaluadas en esta etapa. Así también se obtuvo que la formulación base (CG), elaborada con goma de mezquite y cera de candelilla resultó con menor estabilidad respecto a las otras formulaciones evaluadas.

Tabla 6. Tasa de coalescencia

FORMULACIÓN	TASA DE COALESCENCIA (S ⁻¹)
CMAM	7.62×10^{-9}
CMO	8.21×10^{-9}
CMA	6.57×10^{-9}
CG	2.98×10^{-8}
MA	4.80×10^{-9}

Los resultados mencionados podrían explicarse de la siguiente forma, en el caso de la emulsión MA. Las propiedades físicas y químicas que ofrece la cera de abeja, la hace muy estable debido a que contiene en su estructura una cadena hidrocarbonada larga que le confiere propiedades hidrofóbicas (insolubilidad en agua), mientras que su grupo éster le confiere propiedades hidrofílicas (solubilidad en agua)(Kester, *et al*, 1989).



Cera de abeja

Estas propiedades opuestas hacen que esta molécula de cera de abeja, en un medio acuoso, tienda a formar grupos que se orientan en forma radial, con la cadena alifática hacia el interior de la esfera y la parte polar hacia la periferia. Estas agrupaciones, que llegan a ser del orden de las partículas coloidales, se conocen como micelas. (<http://omega.ilce.edu.mx> , <http://www.personalcare.noveonina.com>).

Por otro lado la formulación CG elaborada con goma de mezquite y cera de candelilla fue la menos estable. Este comportamiento puede explicarse en términos de las características dadas por la composición de la cera de candelilla, la cual contiene un porcentaje mayor de hidrocarburos en su molécula con respecto a la cera de abeja, haciendo que este compuesto sea mucho más hidrofóbico, lo que causa un aumento de tamaño en las partículas, causado por la agrupación de las mismas, lo que aumenta las fuerzas de repulsión entre la cera de candelilla (fase dispersa) y el agua (fase continua), y favorece el aumento de la tasa de coalescencia, con la consecuente disminución de la estabilidad en la emulsión.

Permeabilidad al vapor de agua de los recubrimientos.

Los datos de permeabilidad al vapor de agua, obtenidos en cada recubrimiento se muestran en la tabla 7.

Como puede observarse, en todas las formulaciones hay un efecto del espesor sobre la permeabilidad al vapor de agua, es decir cuando se incrementa el espesor de los recubrimientos evaluados independientemente de la composición, la permeabilidad al vapor de agua aumenta. Así también la composición de las formulaciones afecta esta propiedad.

Tabla 7. Permeabilidad al vapor de agua*

CMAM (2:1)

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.152	8.05×10^{-10}	8.30×10^{-10}	3	64.16
0.253	1.273×10^{-9}	1.316×10^{-9}	3	52.24
0.345	1.335×10^{-9}	1.365×10^{-9}	2	56.91
0.445	1.756×10^{-9}	1.810×10^{-9}	3	53.26

CG

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.169	1.08×10^{-9}	1.14×10^{-9}	5	35.7
0.237	1.435×10^{-9}	1.50×10^{-9}	4	63.5
0.349	1.555×10^{-9}	1.605×10^{-9}	3	61.6
0.420	2.156×10^{-9}	2.233×10^{-9}	3	35.7

CMO

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.199	8.686×10^{-10}	9.053×10^{-10}	4	22.06
0.253	1.565×10^{-9}	1.645×10^{-9}	5	51.57
0.351	1.675×10^{-9}	1.735×10^{-9}	3	52.24
0.431	1.855×10^{-9}	1.900×10^{-9}	2	22.06

CMA (2:1)

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.187	1.222×10^{-9}	1.283×10^{-9}	5	33.51
0.275	1.470×10^{-9}	1.520×10^{-9}	3	40.5
0.388	1.86×10^{-9}	1.93×10^{-9}	4	44.42
0.476	2.446×10^{-9}	2.559×10^{-9}	4	41.57

MA

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.148	1.23×10^{-9}	1.28×10^{-9}	4	34.95
0.212	1.305×10^{-9}	1.355×10^{-9}	4	44.42
0.383	1.87×10^{-9}	1.94×10^{-9}	4	43.32
0.452	2.2×10^{-9}	2.28×10^{-9}	3	43.32

* Promedio de cinco determinaciones.

Donde: Pm significa Permeabilidad al vapor de agua medida (g / m s Pa).

Pc significa Permeabilidad al vapor de agua calculada (g / m s Pa).

El comportamiento que cada emulsión presentó se muestra claramente en la figura 9.

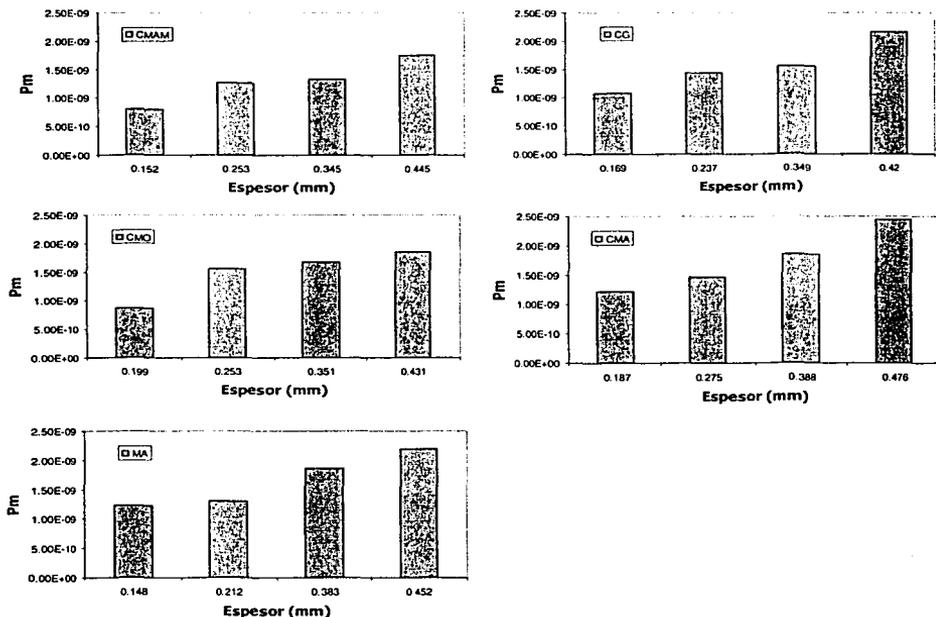


Fig. 9. Efecto del espesor sobre la permeabilidad al vapor de agua de cada formulación.

De manera general, se observó que conforme se incrementa el espesor de los recubrimientos evaluados, se favorece el transporte de vapor de agua, e incrementa la permeabilidad.

Estos resultados concuerdan con lo reportado por otros investigadores quienes indican que hay una relación proporcional positiva entre el espesor de los recubrimientos y sus propiedades de permeabilidad sobre todo para recubrimientos hidrofílicos, ya que la estructura de este tipo de películas o recubrimientos ejercen mayor gradiente de permeación al vapor de agua a mayor grosor (Aydinli, 2000, McHugh, *et al*, 1993).

Esto es por que el espesor del recubrimiento tiene un efecto sobre la humedad relativa generada en la copa de prueba por medio de las soluciones salinas saturadas, bajo las cuales se expone. Cuando el espesor del recubrimiento aumenta, este incrementa la resistencia al flujo de vapor de agua ejercido por las soluciones saturadas, sin embargo se sabe que todo sistema tiende al equilibrio, por consiguiente, cuando el vapor de agua aumenta, trae consigo un aumento de la presión parcial hacia la superficie del recubrimiento expuesto sobre la copa de prueba. Aumentando así la permeabilidad al vapor de agua (McHugh, *et al*, 1993).

Para explicar aun más cuales son los factores que afectan la permeabilidad al vapor de agua, es necesario considerar la estructura química que adquiere el polímero resultante. Por ejemplo: algunos materiales como los lípidos, presentan numerosos estados cristalinos, y se espera que cada uno de estos estados afecte las propiedades de barrera de las películas. Entre mayor sea el grado de cristalinidad, la permeabilidad disminuye. (Krochta, *et al*, 1994).

Como se menciona anteriormente, no solo el espesor afecta la permeabilidad al vapor de agua, si no también la composición de la formulación, Este comportamiento se muestra en la figura 10.

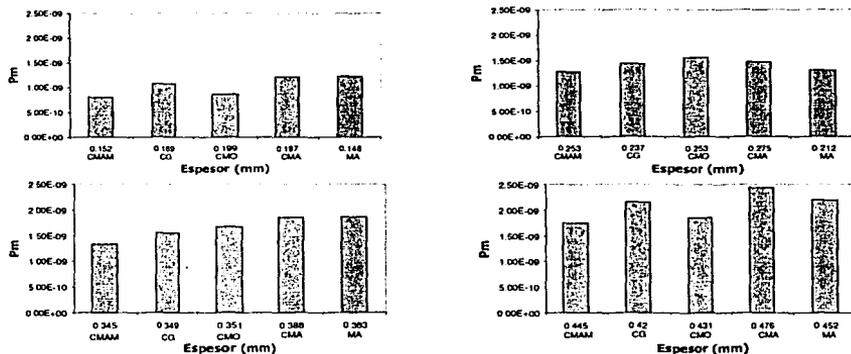


Fig. 10. Efecto de la composición sobre la permeabilidad al vapor de agua.

Cabe resaltar que la formulación CMAM que contiene cera de candelilla, goma de mezquite y aceite mineral es la que presenta una menor permeabilidad, es decir ofrece una mayor resistencia al transporte de vapor de agua.

Algunos estudios han confirmado que las propiedades de barrera al vapor de agua en películas hidrofílicas son influenciadas por la longitud de la cadena hidrocarbonada y el grado de instauración, además del espesor (Kester, *et al*, 1989).

La cadena saturada de hidrocarburos es sumamente no polar y la interacción con el agua es despreciable. Muchos estudios de hecho, muestran que el aceite mineral es un material muy resistente al agua debido a que es un lípido de cadena saturada de tipo alcanos es decir una molécula completamente no polar.

Los lípidos más hidrofílicos tienden a ser menos resistentes al transporte de agua, debido a los grupos polares del lípido, lo cuales causan la adsorción de las moléculas de agua, facilitando su transporte a través del recubrimiento, esto se aplica por ejemplo para las emulsiones CG y CMO que contienen cera de candelilla, goma de mezquite y, la última, además de los ingredientes antes mencionados, contiene ácido oleico.

Por último las formulaciones que contienen cera de abeja son las que presentaron la mayor permeabilidad al vapor de agua, este comportamiento, se atribuye principalmente a las interacciones entre la cera de abeja y los demás componentes que forman parte de la formulación, como: goma de mezquite (MA) y cera de candelilla (Para la formulación CMA), pues probablemente interaccionan de tal forma que generan una estructura más flexible, haciendo que sus propiedades de barrera contra la humedad se vean disminuidas. Sin embargo no solo se afecta las propiedades de barrera sino además sus propiedades físicas, ya que confiere también una mayor maleabilidad al recubrimiento y brillo. Esta propiedad es muy importante debido al efecto que causa sobre el consumidor.

Determinación del brillo como una característica superficial del recubrimiento.

La tabla 7, muestra las evaluaciones del brillo, medido sobre los recubrimientos formados.

Se observa que este parámetro no guarda relación con el espesor de cada recubrimiento.

Sin embargo se ve que esta propiedad esta en función de la composición del recubrimiento, siendo la formulación CMAM la más brillante de todas las evaluadas en esta etapa.

Evaluación de las formulaciones como recubrimientos.

A continuación se presentan las observaciones realizadas sobre el limón persa una vez recubierto.

FORMULACIÓN	OBSERVACIONES
CMAM	Buena adherencia, un poco opaca y ligeramente quebradiza
CG	Adherencia deficiente, quebradiza y de apariencia opaca
CMO	Excelente adherencia, apariencia opaca del fruto
CMA	Buena adherencia, apariencia del fruto ligeramente brillante
MA	Buena adherencia, apariencia opaca del fruto

Como puede observarse las características de brillo, adherencia, maleabilidad y propiedades de permeabilidad al vapor de agua se relacionan con la composición de la formulación.

En la Figura 11 se presenta el potencial de las formulaciones empleadas como recubrimientos en el control de la transpiración en el limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka).

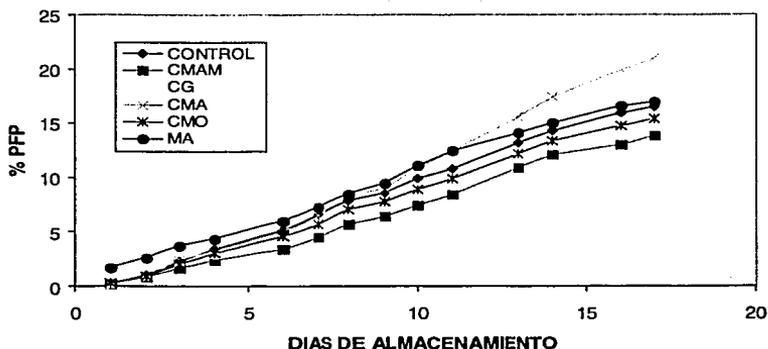


Fig. 11. Evaluación de la pérdida de peso en Limón Persa almacenado a 20°C y 70-80 % HR.

Se observa que la formulación que contiene goma de mezquite, cera de candelilla y aceite mineral (CMAM), es la que mejor controla este parámetro.

Al igual que el aceite mineral, la cera de abeja está compuesta en su mayor parte de material hidrofóbico, por lo que contiene un nivel relativamente bajo de grupos polares; y se esperaría un comportamiento similar al que presenta el aceite mineral, sin embargo estas formulaciones (CMA y MA), como recubrimientos no controlan la pérdida de peso ocasionada por la transpiración del fruto. Este comportamiento puede atribuirse a la interacción entre los componentes empleados en estas formulaciones, se cree que se favorece la formación de una red o estructura abierta, debido a las propiedades químicas de la cera de abeja, la cual tiene un efecto plastificante, que imparte flexibilidad a las películas poliméricas, es decir mejora las propiedades mecánicas de la película cuando se adiciona cera de abeja a la formulación.

El efecto mencionado ocasiona que la permeabilidad al vapor de agua se vea favorecida, por esto se debe controlar, para este caso en particular, la relación entre la

cera de candelilla y la cera de abeja en la formulación, para aprovechar sus propiedades y obtener una emulsión, que además de ser estable, controle la pérdida de peso cuando se utiliza como recubrimiento en frutos, y además les confiera brillo ya que éste constituye un parámetro de calidad atractivo para el consumidor.

SEGUNDA ETAPA.

En esta parte del trabajo se formularon emulsiones tratando de aprovechar las propiedades que ofrece la cera de abeja como material lipídico, en combinación con la cera de candelilla. Se determinó su estabilidad y su eficiencia como recubrimiento para cada formulación.

Tamaño de partícula de las emulsiones.

El tamaño de partícula de estas formulaciones osciló entre 2.55 a 1.64 μm al inicio del experimento, el mayor porcentaje de tamaño de partícula que presentaron las formulaciones evaluadas en esta etapa fue de 1.90 μm , como se puede apreciar en la figura 12.

Las figuras 12, 13 y 14 muestran las distribuciones del tamaño de partícula evaluados en los recubrimientos a través del tiempo, desde el día de su preparación, día 0, hasta 320 días de almacenamiento. Todas las emulsiones presentaron una distribución unimodal homogénea.

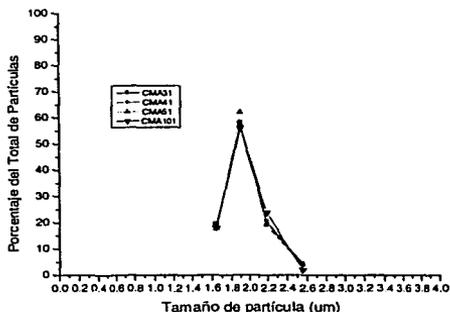


Fig. 12 Distribución del tamaño de partícula al inicio del experimento.

Las figuras 13 y 14 muestran los cambios en el patrón de distribución de las emulsiones, a través del tiempo.

Se puede considerar que estas formulaciones son estables debido al tiempo que tardó la fase dispersa en unirse, independientemente del porcentaje de cera de abeja empleada en la formulación.

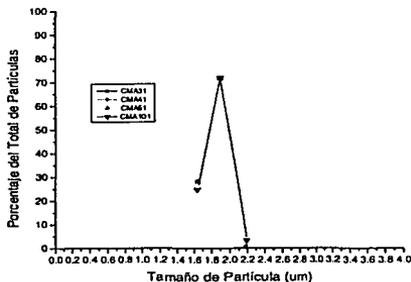


Fig. 13. Gráfico de la distribución del tamaño de partícula a los 180 días de almacenamiento.

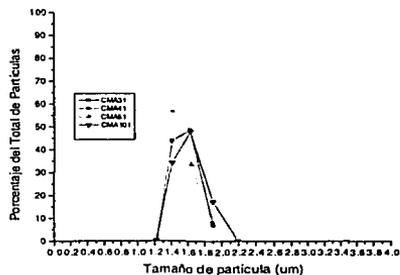


Fig. 14. Gráfico de la distribución del tamaño de partícula al final del experimento.

Para predecir el tiempo que pueden mantenerse las emulsiones en condición estable, se calculó la tasa de coalescencia de las formulaciones, utilizando los datos de los cambios observados en el tamaño de partícula.

Estos resultados muestran que la distribución en el tamaño de partícula está en función de la cantidad de lípido (cera de abeja), que se adicionó a la formulación.

La tabla 8 muestra los valores de la tasa de coalescencia obtenidos en las emulsiones de los recubrimientos formulados en esta etapa, como se puede apreciar todas las formulaciones son estables, debido a que presentan una tasa de coalescencia del orden de 10^{-9} , que cae dentro del rango considerado como estable. La emulsión CMA (formulada con cera de candelilla, cera de abeja y goma de mezquite) en una proporción 3:1 con respecto al material lipídico es la que presentó una estabilidad

ligeramente mayor a un tiempo de 320 días de almacenamiento con respecto a las demás formulaciones.

Tabla 8. Tasa de coalescencia

FORMULACIÓN	TASA DE COALESCENCIA (S ⁻¹)
CMA 3:1	7.05 x 10⁻⁹
CMA 4:1	7.15 x 10⁻⁹
CMA 5:1	7.19 x 10⁻⁹
CMA 10:1	7.31 x 10⁻⁹

Se puede apreciar que conforme disminuya la concentración de la cera de abeja en la formulación se obtiene una menor estabilidad y viceversa. Sin embargo cabe resaltar que los valores de la tasa de coalescencia obtenidos son muy similares, y que tal vez esta pequeña variación, se debe a un error experimental, y que al ser así se puede pensar que no hay un efecto significativo entre la proporción utilizada de cera de abeja y la estabilidad de la emulsión.

Evaluación de las formulaciones como recubrimientos.

La Figura 15 muestra los resultados de las formulaciones empleadas como recubrimientos para el control de la pérdida de peso debido a la transpiración en el limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka).

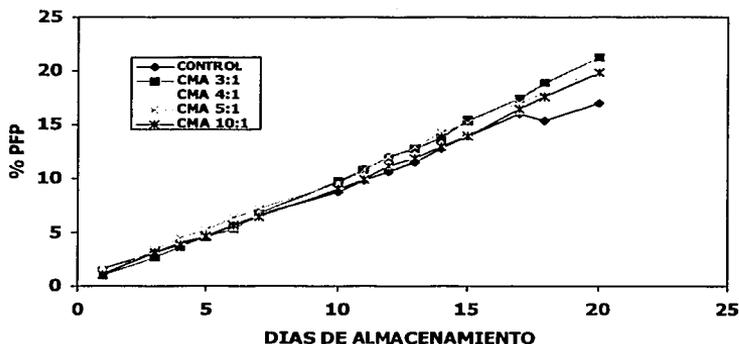


Fig 15. Evaluación de la pérdida de peso en Limón Persa almacenado a 20°C y 70-80 % HR.

Aquí observamos que conforme disminuye la concentración de cera de abeja, el comportamiento se acerca al control (frutos sin recubrir). Lo que indica que no solo se debe variar la proporción entre la cera de abeja y candelilla, sino que es necesario variar la proporción del material lipídico en toda la formulación.

Por esto se recomienda realizar estudios posteriores para determinar la proporción óptima de la cera de abeja en la formulación.

En esta parte del experimento no se determinó la permeabilidad al vapor de agua debido a que estas formulaciones a pesar de ser estables, no controlaron la pérdida de peso en los frutos recubiertos.

TERCERA ETAPA.

En esta etapa se compararon las formulaciones con las que se obtuvieron los mejores resultados en términos de funcionalidad como recubrimiento en limón y se incluyeron dos más; una en la que se cambió la proporción del aceite mineral y otra en la que únicamente se adicionaron los emulsificantes tween 60 y span 60 a la formulación base. Se realizaron las determinaciones de estabilidad, permeabilidad al vapor de agua y además se determinó el potencial como recubrimiento en frutos de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka), de la misma forma que en las etapas anteriores.

Tamaño de partícula de las emulsiones.

El tamaño de partícula de estas formulaciones osciló entre 2.55 a 1.41 μm al inicio del experimento, el mayor porcentaje de tamaño de partícula que presentó la mayoría de las formulaciones fue de 1.9 μm , como se puede apreciar en la figura 16. Esto refleja consistencia en la preparación de las emulsiones, ya que se mantiene un tamaño de partícula similar a las elaboradas en las etapas anteriores.

Las figuras 16, 17 y 18 muestran las distribuciones del tamaño de partícula evaluados en las emulsiones a través del tiempo, desde el día de su preparación, día 0, hasta 223 días de almacenamiento. Todas las emulsiones presentaron una distribución unimodal (Fig. 16).

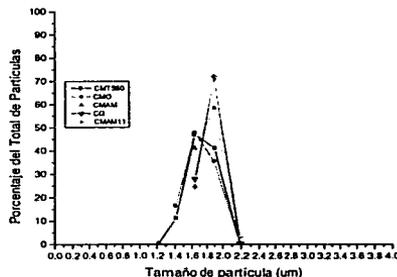


Fig. 16 Gráfico de la distribución del tamaño de partícula al inicio del experimento.

Las figuras 17 y 18 muestran los cambios en el patrón de distribución de las emulsiones a través del tiempo, donde se aprecia que el porcentaje de tamaño de partícula se incrementa, sobre todo para valores intermedios (esto indica que las partículas de la fase dispersa comienzan a unirse entre sí, lo que generaría partículas más grandes, aumentando así el porcentaje de ellas), sin embargo se mantuvo un máximo de gotas de pequeño diámetro, por lo que se les considera a estas formulaciones estables debido también al tiempo que tardó la fase dispersa en unirse.

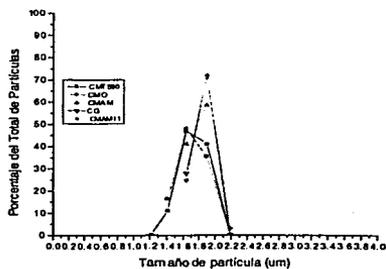


Fig. 17 Gráfico de la distribución del tamaño de partícula a los 99 días de almacenamiento.

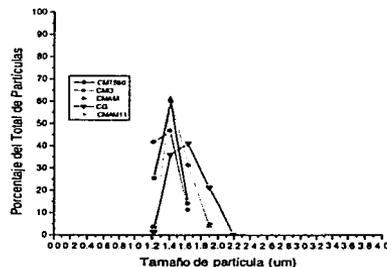


Fig. 18. Gráfico de la distribución del tamaño de partícula al final del experimento.

La tabla 9 muestra los valores de la tasa de coalescencia obtenida en las emulsiones de los recubrimientos formulados en esta parte del trabajo.

Cabe resaltar que las formulaciones evaluadas mantienen la estabilidad que se determinó en etapas anteriores.

Como se puede apreciar todas las formulaciones son estables, siendo la formulación CMAM (1:1), la más estable y la CMO es la menos de todas las evaluadas en esta etapa.

Tabla 9. Tasa de Coalescencia

FORMULACIÓN	TASA DE COALESCENCIA (S ⁻¹)
CMTS60	2.97 10 ⁻⁸
CMO	3.51 x 10⁻⁸
CMAM	1.56 x 10 ⁻⁸
CG	1.10 x 10 ⁻⁸
CMAM (1:1)	6.19 x 10⁻⁹

Si se considera la estructura química del ácido oleico, podría explicarse la menor estabilidad de la emulsión CMO ya que este contiene una cadena hidrocarbonada la cual le confiere propiedades hidrofóbicas (insolubilidad en agua), mientras que el grupo carboxilo ubicado en la parte terminal de la molécula, le confiere propiedades hidrofílicas (solubilidad en agua).



Ácido oleico

Estas propiedades contenidas en la molécula, hacen que se comporte como un agente emulsificante, por lo cual deberían de hacer a la emulsión más estable de lo que resultó, sin embargo debido a que el grupo hidrofóbico es relativamente más grande que la porción hidrofílica, por lo tanto esta parte hidrofílica de la molécula se ve disminuida, reduciendo en gran parte su interacción con el medio hidrofílico. De aquí que se considere que el ácido oleico se comporta como una molécula totalmente hidrofóbica, esto se refleja en la determinación del tamaño de partícula, que repercute directamente sobre la tasa de coalescencia, y por ende en la estabilidad.

La formulación CMAM (1:1), resultó ser la más estable de todas las evaluadas en esta etapa, dicha estabilidad se atribuye principalmente a la composición de la formulación. Ya que se aprovechan las propiedades de cada uno de los componentes, así por ejemplo la goma de mezquite, siendo un polisacáridos de alto peso molecular, altamente ramificado, que al ser disuelto en agua aumenta la viscosidad, y la pequeña

cantidad de proteína que contiene desempeña un papel importante como emulsificante, confiriendo estabilidad a la emulsión, previniendo la coalescencia de las gotas de aceite.

En lo que respecta al aceite mineral, se aprovechan sus propiedades líquidas que favorecen la interacción con la cera de candelilla generando una estructura más flexible y estable del material lipídico, lo que permite una mejor incorporación en la estructura de la goma.

Permeabilidad al vapor de los recubrimientos.

Los resultados de la permeabilidad al vapor de agua obtenidos para los diferentes espesores de cada una de las formulaciones preparadas en esta etapa se presentan en la tabla 10.

Aquí se observa que la permeabilidad al vapor de agua, está en función de la composición del recubrimiento y del espesor del mismo. De manera general se observa que cuando se incrementa el espesor del recubrimiento, aumenta la permeabilidad al vapor de agua, siendo las formulaciones CMAM (1:1) y CMO las que presentaron una menor permeabilidad al vapor de agua.

Tabla 10. Permeabilidad al vapor de agua*

CMAM (2:1)

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.176	1.13 x 10 ⁻⁹	1.15 x 10 ⁻⁹	2	47.58
0.285	1.82 x 10 ⁻⁹	1.87 x 10 ⁻⁹	3	51.04
0.331	2.11 x 10 ⁻⁹	2.21 x 10 ⁻⁹	4	38.6
0.445	2.83 x 10 ⁻⁹	2.97 x 10 ⁻⁹	5	38.6

CMAM (1:1)

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.156	8.37 x 10 ⁻¹⁰	8.59 x 10 ⁻¹⁰	3	46.28
0.235	1.71 x 10 ⁻⁹	1.76x 10 ⁻⁹	3	53.24
0.344	2.01 x 10 ⁻⁹	2.06 x 10 ⁻⁹	2	45.25
0.433	2.60 x 10 ⁻⁹	2.69 x 10 ⁻⁹	3	52.34

CG

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.174	1.49 X 10 ⁻⁹	1.55 X 10 ⁻⁹	4	63.56
0.269	1.99 X 10 ⁻⁹	2.08 X 10 ⁻⁹	4	35.7
0.303	2.18 X 10 ⁻⁹	2.29 X 10 ⁻⁹	5	57.32
0.447	3.83 X 10 ⁻⁹	4.03 X 10 ⁻⁹	5	63.50

CMO

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.196	1.05 x 10 ⁻⁹	1.08 x 10 ⁻⁹	3	64.16
0.222	1.61 x 10 ⁻⁹	1.68 x 10 ⁻⁹	4	59.7
0.384	2.24 x 10 ⁻⁹	2.31 x 10 ⁻⁹	3	46.28
0.438	2.56 x 10 ⁻⁹	2.63 x 10 ⁻⁹	3	52.78

CMTS-60

Espesor (mm)	Pm	Pc	% error	Brillo (UB)
0.184	1.41 x 10 ⁻⁹	1.495 x 10 ⁻⁹	6	55.44
0.281	1.717 x 10 ⁻⁹	1.795 x 10 ⁻⁹	4	55
0.315	2.636 x 10 ⁻⁹	2.803 x 10 ⁻⁹	6	42.82
0.464	3.62 x 10 ⁻⁹	3.83 x 10 ⁻⁹	5	42.82

* Promedio de cinco determinaciones.

Donde: Pm significa Permeabilidad al vapor de agua medida (g / m s Pa).

Pc significa Permeabilidad al vapor de agua calculada (g / m s Pa).

El comportamiento que cada emulsión presentó se muestra claramente en la figura 19.

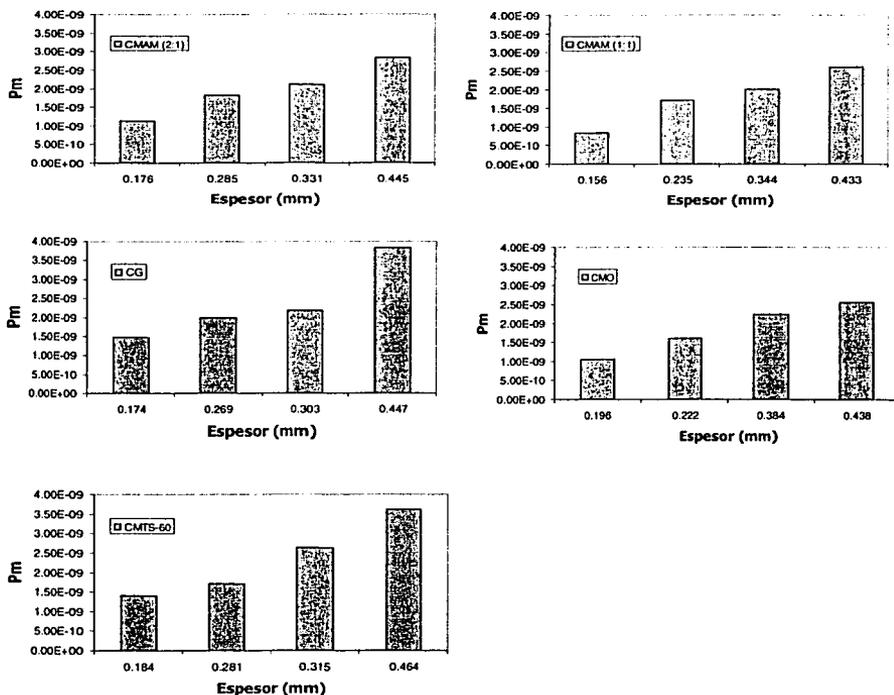


Fig 19. Efecto del espesor sobre la permeabilidad al vapor de agua de cada formulación

Se corrobora que la permeabilidad aumenta cuando se incrementa el espesor de los recubrimientos evaluados.

Como ya se menciona anteriormente, no solo el espesor afecta la permeabilidad al vapor de agua, sino también la composición de cada recubrimiento, este comportamiento se muestra en la figura 20.

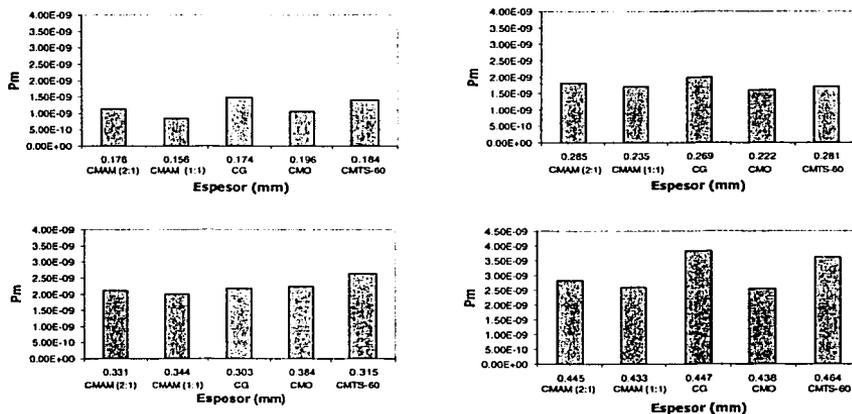


Fig. 20. Efecto de la composición sobre la permeabilidad al vapor de agua.

Cabe resaltar que la formulación CMAM (1:1), es la que presenta una menor permeabilidad, es decir ofrece una mayor resistencia al transporte de vapor de agua.

Sin embargo no solo la composición influye sobre las propiedades de permeabilidad, sino que además es necesario considerar la proporción de material lipídico adicionado a la formulación.

Los lípidos más hidrofílicos tienden a ser menos resistentes al transporte de agua, debido a los grupos polares del lípido, lo cuales causan la adsorción de las moléculas de agua, facilitando su transporte a través del recubrimiento, esto se aplica por ejemplo

para la emulsión CMO que contiene cera de candelilla, goma de mezquite y ácido oleico.

Por último el uso de agentes emulsificantes como el sorbac (Span-60) y polisorbac (Tween-60), no contribuyeron a mejorar las propiedades físicas del recubrimiento. Esto se atribuye principalmente a la composición de la formulación, ya que los emulsificantes utilizados compiten con la goma de mezquite considerada como un agente emulsificante, esto se atribuyen por un lado, al grado de disociación iónica de los grupos ubicados principalmente en sus ramificaciones y a la presencia de cadenas proteicas presentes en la molécula. Considerando lo anterior se puede explicar porque la funcionalidad de estos emulsificantes Tween y Span 60 se vio disminuida, principalmente porque la goma de mezquite, al ser disuelta en agua, se hidrata de tal manera que se generan impedimentos de tipo estérico con estos emulsificantes.

Por esto se recomienda realizar estudios posteriores donde no solo se varié la formulación del recubrimiento, sino la proporción de los componentes, así como probar diferentes emulsificantes los cuales puedan ayudar a mejorar las propiedades del recubrimiento.

Determinación del brillo como una característica superficial del recubrimiento.

Las determinaciones de brillo se muestra en la tabla 10, se observa que el brillo depende principalmente de la composición del recubrimiento, siendo la formulación CMO la más brillante de todas, cabe resaltar que no se observa un efecto del espesor del recubrimiento sobre esta propiedad.

Evaluación de las formulaciones como recubrimientos.

A continuación se presentan las observaciones realizadas sobre el limón una vez recubierto.

FORMULACIÓN	OBSERVACIONES
CMAM (2:1)	Buena adherencia, un poco opaca y ligeramente quebradiza
CG	Adherencia deficiente, quebradiza y de apariencia opaca
CMO	Excelente adherencia, apariencia brillante del fruto
CMAM (1:1)	Buena adherencia, apariencia brillante del fruto
CMTS60	Buena adherencia, ligeramente quebradiza, apariencia brillante del fruto

Las características de brillo, adherencia, maleabilidad y propiedades de permeabilidad al vapor de agua se relacionan con la composición de la formulación.

En la figura 21 se presenta el potencial de las formulaciones empleadas como recubrimientos para el control de la transpiración en el limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka).

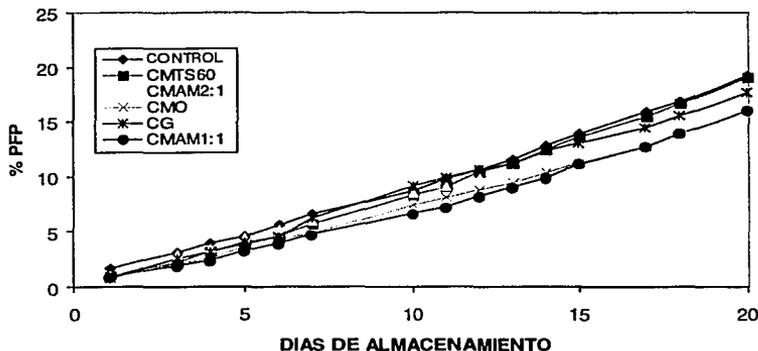


Fig 21. Evaluación de la pérdida de peso en Limón Persa almacenado a 20°C y 70-80% HR.

Se observa que las formulación CMAM 1:1, y CMO son las que mejor controlan este parámetro. El resto de las formulaciones evaluadas en esta etapa, también controlan este parámetro pero en menor medida.

Se observa que las formulaciones CG, CMO y CMAM (2:1) empleadas en esta etapa y en la etapa 1 son consistentes, ya que en ambas etapas se controla la pérdida de peso en los frutos recubiertos.

Cabe resaltar que las formulaciones CG y CMO controlaron en un mayor porcentaje la pérdida de peso en esta etapa. Con respecto a la primera etapa.

Para el caso de la formulación CMO, esto se puede explicar debido a que se empleo ácido oleico de otro proveedor, y tal vez esto afecto las propiedades de esta formulación.

La formulación CG empleada en esta etapa, resulto no tan quebradiza como en la primera etapa, esto permitió que el recubrimiento permaneciera por más tiempo sobre la superficie del fruto recubierto lo que ayudo a controlar mejor este parámetro.

Sin embargo en el caso de la formulación CMAM (2:1), se vio un poco disminuida su eficiencia como recubrimiento, esto fue porque se empleo aceite mineral de otra marca y probablemente afecto su comportamiento en la formulación.

Pero no solo afectan los reactivos usados en la formulación, sino también las condiciones de almacenamiento, ya que para esta etapa en particular, la humedad relativa se incremento un poco dentro de la cámara de almacenamiento, lo cual hizo que el recubrimiento al ser hidrofílico se disolviera, por lo que algunas partes del fruto se vieran desprotegidas o con una capa muy delgada del recubrimiento, y a través del tiempo esto favoreció la transpiración. Y por lo tanto la eficiencia del recubrimiento.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

- ◆ Todas las emulsiones evaluadas en el presente trabajo son estables en el rango de tasa de coalescencia entre 10^{-8} a 10^{-9} .
- ◆ La permeabilidad al vapor de agua está en función de los componentes de la formulación. Y oscila entre 8.30×10^{-10} a 3.83×10^{-9} g/ m s Pa.
- ◆ La permeabilidad al vapor de agua está influenciada por la naturaleza del material lipídico.
- ◆ La permeabilidad al vapor de agua de este tipo de películas (hidrofílicas) guarda una relación proporcional con su espesor.
- ◆ Las pérdidas de peso en limón persa, debido a la transpiración se reducen en un 20 % con la aplicación del recubrimiento CMAM 1:1, con respecto al control.
- ◆ El brillo está en función de la composición de la formulación, pero no del espesor.
- ◆ La permeabilidad medida en los recubrimientos, determinada en la copa de prueba es consistente con la pérdida de peso debido a la transpiración cuando se aplica en los frutos de limón persa.

BIBLIOGRAFÍA.

BIBLIOGRAFIA

ASTM (American Society for Testing and Materials) Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material E 96-80. Annual Book of ASTM Standards., 87-96, 1981.

Aydinli, M., and Tutas, M. Water Sorption and Water Vapor Permeability Properties of Polysaccharide (Locust Bean Gum) Based Edible Films. *Idealibrary*. 33(1), 2000.

Baldwin, E.A., Nisperos, M.O., Hagenmaier, R.D and Baker, R.A. Use of lipids in coating for food products. *Food Technology*: 51(6): 56-63, 1997.

Becher, Paul. *Emulsiones Teoría y Practica*. Editorial Blume, España., Capítulos 1,4,5,7, 1972.

Bosquez, M.E., Vernon, C.E.J., Perez, F.L., Guerrero, L.I. Películas y cubiertas comestibles para la conservación en fresco de frutas y hortalizas. *Industria alimentaria*. Ene-Feb, 14-36, 2000.

Das, K.P y Kinsella, J.E. Droplet size and coalescence stability of whey protein stabilized milk fat peanut oil emulsion. *Journal Food Science* 58: 439-444, 1993.

Fennema, Owen, R. *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*. Editorial Reverte, S.A., España., Pág.646-665, 1982.

Fessenden, Ralph, J., Fessenden, Joan, S. *Química Organica*. Grupo editorial Iberoamericana, México., pp. 896,897. 1982.

Figueiredo, A.A. Mezquite; History, Composition and Food Uses. *Food Technology*. 44(11), 118-128, 1990.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Galiana Mingot, T. Pequeño Larousse de ciencias técnicas. Editorial Larousse, México D.F. pp. 12, 774. 1981.

Gennadios, A., Weller, C.L. and Gooding C.H. Measurement. Errors in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films. Journal of food Engineering. 21, 395-409, 1994.

Hagenmaier, R.D., Baker, R.A. Edible Coatings from Candelilla Wax Microemulsions. Journal of Food Science. 61(3):562-565, 1996.

Kester, J.J., and Fennema, O. Edible Films and Coatings a review. Food Technology. 40(14): 47-59, 1986.

Kester, J.J., and Fennema, O. Resistance of lipid films to water vapor transmission. Journal of the American Oil Chemist's Society. 66(8):1139-1146, 1989.

Kitic, Dora., Pereira, Jardim Denisea., Favetto, Guillermo J. Resnik, Silvia I., and Chirife, Jorge. Theoretical Prediction of the Water Activity of Temperatures. Journal of Food Science. 51(4): 1037-1041, 1986.

Krochta, J.M., De Mulder-Johnston, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. Food Technology: 51(2): 61-74, 1997.

Krochta, J.M., Baldwin, E.A: and Nisperos-Carriedo, M.O. Edible Coating and Films to Improve Food Quality, McHugh. T.H., Krochta.J.M. Technomic Publishing Co Inc Lancaster. Base, EUA, Cáp. 7, pp139-187, 1994.

McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R., and Krochta, J.M., Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for water vapor permeability and explanation of Thickness Effects. Journal of Food Science. 58(4): 899-903, 1993.

Orozco Villafuerte, J., Lechuga Corchado, J.A., Ponce Alquicira, E., Cruz Sosa, F., Vernon Cater, E.J., Producción de un exudado in vitro como respuesta a diferentes factores estresantes en cultivos de Mezquite (*Prosopis laevigata*). Dinatel. 6, 33-37, 1998.

Perez-Gago, M.B and Krochta, J.M. Drying temperature effect on water permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. Journal of Agriculture Food Chemistry. 48: 2687-2692, 2000.

Sherman, Philip. Emulsion Science. Academic Press, Great Britain by unwin Brothers Limited, working and London, Segunda edición, pp 77-125, 1969.

Stauffer, C.E. Emulsifiers. Eagan Press Handbook Series, E.U.A, Cap 1-3, 1999.

Vernon-Carter, E.J., Beristain, C.I., and Pedroza-Islas, R. Mezquite gum (*Prosopis gum*), Novel Macromolecules in Food systems. Edited by Elsevier, pp 217-235, 2000.

Yang, L., Paulson, A.T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. Food Research International. 33: 571-578, 2000.

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

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

<http://www.personalcare.noveonina.com>

<http://www.omega.ilce.edu.mx>

ANEXOS

Anexo 1. Ejemplo para preparar una solución saturada.

Según Kitic, Dora. en el artículo de Theoretical Prediction of the Water Activity of Temperatures. Menciona que se debe tener en cuenta los cambios de volumen que tienen lugar cuando se añade una gran cantidad de sal a una disolución acuosa.

Para esto es necesario conocer el volumen específico (∇) de la sal.

∇ = volumen que ocupa 1g de sal (ml/g) = inverso de la densidad.

Por ejemplo para el cloruro de sodio (NaCl):

El ∇ = 0.46 ml/g a 25°C y las solubilidad de esta sal es de 265 g /1000 g.

Entonces una solución saturada de NaCl a 25 °C tiene un volumen de 1122 ml cuando se añade 265 g de esta sal a 1000 g de agua.

$$1000 \text{ ml} + (265 \text{ g}) (0.46 \text{ ml/g}) = 1122 \text{ ml}$$

Por lo tanto la concentración de NaCl en la solución es:

$$265 \text{ g} / 1122 \text{ ml} = 0.236 \text{ g/ml}$$

Ahora si se quiere saber que cantidad de sal se requiere pesar para preparar por ejemplo 180 ml de una solución saturada de NaCl solo es necesario multiplicar la concentración de esta sal en la solución por el volumen que se desea preparar es decir:

$$(0.236 \text{ g/ml}) * 180 \text{ ml} = 42.48 \text{ g de NaCl}$$

Nota: Este calculo se realiza de la misma manera para la solución saturada de KNO_3 .

Anexo 2. Ejemplo para el cálculo de permeabilidad al vapor de agua.

Cálculos	Resultados	Unidades																				
<table border="1"> <tr> <td>Tiempo(hr.)</td> <td>Perdida de peso.</td> <td>Tiempo(hr.)</td> <td>Perdida de peso.</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>16.0347</td> <td>5</td> <td>16.0315</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>16.0342</td> <td>6</td> <td>16.0305</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>16.0336</td> <td>7</td> <td>16.0298</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>16.0328</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Tiempo(hr.)	Perdida de peso.	Tiempo(hr.)	Perdida de peso.	1	16.0347	5	16.0315	2	16.0342	6	16.0305	3	16.0336	7	16.0298	4	16.0328				
Tiempo(hr.)	Perdida de peso.	Tiempo(hr.)	Perdida de peso.																			
1	16.0347	5	16.0315																			
2	16.0342	6	16.0305																			
3	16.0336	7	16.0298																			
4	16.0328																					
Pendiente (n/t)	8.60E-04	g/hr																				
Área (A)	7.85E-05	m ²																				
Espesor L	2.30E-04	m																				
Wvtm = n/ t*A	10.95	g/horam ²																				
Wvtm	262.9299363	g/dia m ²																				
Nw = (6.43 x 10 ⁻¹¹) * WVTRm	7.04433E-10	gmol / cm ² s																				
Pt (Presión atmosférica total)	76988	Pa																				
Temperatura	298.5	K																				
R = 8306600		Pa cm ³ /g mol K																				
T = 298.5		K																				
Concentración C = Pt / RT	3.10496E-05	g-mol / cm ³																				
Tercer Caso																						
P (es la presión de vapor de agua a la temperatura de prueba y se obtuvo de tablas)	3166.4	Pa																				
RH1 (Humedad relativa de una solución saturada de nitrato de potasio)	0.9255																					
RH2 (Humedad relativa de una solución saturada de cloruro de sodio)	0.751																					
h0 (Véase figura 5)	1.8	cm																				
h1 (Véase figura 5)	1.5	cm																				
D (obtenido de tablas)	0.256	cm ² /seg																				
Pw0 = PRH1 / 100	2930.5032	Pa																				
Pw3 = PRH2 / 100	2377.9664	Pa																				
Exp1 ^ (Nw h1 / C D)	1.000132943																					
Exp1 ^ - (Nw h1 / C D)	0.999840492																					
Pw1=PT - ((PT - Pw0) exp ^ (Nw h1 / C D)	2920.657796	Pa																				
Pw2=PT - ((PT - Pw3) exp ^ -(Nw h1 / C D)	2389.867292	Pa																				
ΔPa = Pw0 - Pw2	552.5368																					
ΔPr = Pw1 - Pw2	530.7905042																					
Wvtrc = WVTRm [(pwo - pw3) / (pw1 - pw2)]	273.7020811	g / m ² dia																				
Pm = { [(1.157 x 10-5) WVTRm L] / Δpa }	1.26631E-09	g / m s Pa																				
Pc = { [(1.157 x 10-5) WVTRc L] / Δpa }	1.31819E-09	g / m s Pa																				
Pc = { [(1.157 x 10-5) WVTRm L] / Δpr }	1.31819E-09	g / m s Pa																				
%Error = { (Pc - Pm) / Pc } * 100	3.935719001																					

Nota: Estos cálculos se realizan para cada una de las películas de prueba.

Anexo 3. Cálculo de la Tasa de coalescencia.

La tasa de coalescencia representa la velocidad con la que se desestabiliza la emulsión, e indica el tiempo que tarda la fase dispersa en aumentar su tamaño, al unirse unas gotas con otras.

Es importante su determinación ya que da una idea de la estabilidad de la emulsión. Se calcula a partir de la variación del tamaño de partícula por unidad de volumen de la emulsión con respecto al tiempo, en donde el número de gotas de la fase dispersa a cierto tiempo (N_t), está relacionado con el número inicial de gotas de fase dispersa (N_0) por la siguiente expresión (Becher, 1972):

$$\ln N_t = N_0 - Ct \quad (1)$$

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

$$N_t = \{(6 \theta \times 10^{12}) / (\pi D_{3,2(t)})\} \dots (2)$$

Donde θ es la fracción volumétrica de la fase oleosa y $D_{3,2(t)}$ es el tamaño promedio de partícula a un tiempo t. Dado que existe una relación lineal entre el logaritmo natural de N_t y t (en segundos); C, o sea la tasa de coalescencia, estará dada por la pendiente de la recta resultante.

Sustituyendo en la ecuación (2)

$$N_t = ((6 * 0.175 * 10^{12}) / (3.1416 * D_{3,2(t)}))$$

El dato $D_{3,2(t)}$ se obtiene de la gráfico que proporciona el analizador de tamaño de partícula **MALVERN** instruments, véase gráfico adjunto.

$$N_t = ((105000000000) / (3.1416 * 1.79)) = 1.87 \times 10^{11}$$

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

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

Estos cálculos se realizan para todas las formulaciones, tomando como criterio la escala que provee Sherman en su libro Emulsion Science.

Rangos de C:

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

Anexo 4. Factores económicos.

En México la producción de recubrimientos comestibles es una actividad poco explotada por compañías nacionales.

Ya que los recubrimientos empleados en México, provienen del extranjero, y las pocas empresas que promueven su desarrollo deben exportar las materias primas.

Por ejemplo los recubrimientos comerciales que se emplean para recubrir frutos de limón persa en la región de Martínez de la Torre (Veracruz), se reporta que su costo oscila entre \$ 250 – 300, y su rendimiento es el siguiente: 1 Lt del recubrimiento puede encera una tonelada de limón persa.

Además existen reportes de la eficacia de recubrimientos a base de cera de candelilla que indica que la calidad de limones, naranjas y toronjas, almacenadas a temperatura ambiente (20°C y 65 – 70 % HR) se pueden conservar durante 2 - 4 meses (Bosquez, *et al*, 2000).

Para poder determinar el potencial como recubrimientos en frutos de Limón Persa (*Citrus latifolia Tanaka*) a nivel comercial, de las emulsiones desarrolladas en este trabajo. Es necesario considerar el costo de los materiales empleados para su elaboración.

Materiales	Costo
Goma de mezquite	4 dólares / Kg
Cera de candelilla	40 pesos / Kg
Cera de abeja	65 pesos / Kg
Aceite mineral	6.45 pesos / Lt
Ácido oleico	215 pesos / 500 g
Benzoato de sodio	15 pesos / Kg

A continuación se muestra el costo de las emulsiones.

Formulación	CG	CMAM (2:1)	CMAM(1:1)	CMA (2:1)	CMA (3:1)
\$/ Lt	11.01	9.05	8.07	12.46	12.10
\$/ 5 Lt	55.07	45.27	40.37	62.34	60.51

Formulación	CMA (4:1)	CMA (5:1)	CMA (10:1)	MA	CMO
\$/ Lt	11.88	11.72	11.27	15.37	33.75
\$/ 5 Lt	59.43	58.63	56.39	76.87	168.77

Aunque el rendimiento en la aplicación de estas emulsiones como recubrimiento es muy variable, ya que depende de la adherencia de cada formulación sobre el fruto, pero en promedio se determinó a nivel experimental que para recubrir 150 limones que equivalen a 12.5 Kg se necesita 55 ml de cada emulsión. Entonces para recubrir una tonelada de limón es necesario emplear:

$$\begin{array}{l}
 12.5 \text{ Kg} \longrightarrow 55 \text{ ml} \\
 1000 \text{ Kg} \longrightarrow X \\
 X = 4400 \text{ ml} = \underline{4.4 \text{ Lt de emulsión}}
 \end{array}$$

Por lo tanto para recubrir una tonelada de limón persa con la formulación CMAM (1:1), que fue con la que se obtuvo mejores resultados en el control de la pérdida de peso, saldría aproximadamente en \$ 40.37.

Por esto se considera que este proyecto es rentable, ya que por un lado su costo de elaboración es menor que el reportado para la cera comercial que se emplean en la región de Martínez de la Torre (Veracruz), y por otro, el empleo de materiales como la goma de mezquite y la cera de candelilla que son de origen y producción nacional, y su aprovechamiento generaría beneficios económicos y sociales como la generación de empleos en regiones árida y marginadas del país.