

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**DETERMINACIÓN DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA
PREDECIR LA CONCENTRACIÓN DE GASES EN NOPALES
EMPACADOS EN ATMÓSFERAS MODIFICADAS PASIVAS Y
SEMIACTIVAS.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

JUAN CARLOS GUEVARA ARAUZA



TUTOR: ELHADI M. YAHIA K. AÑO: 2004





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.

DETERMINACIÓN DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA PREDECIR LA CONCENTRACIÓN DE GASES EN NOPALES EMPACADOS EN ATMÓSFERAS MODIFICADAS PASIVAS Y SEMIACTIVAS

RECONOCIMIENTOS

Esta tesis doctoral se realizó bajo la dirección del Dr. Elhadi M. Yahia Kazuz en el laboratorio de Fisiología y Bioquímica Postcosecha de la UAQ y en la Unidad de Catálisis del edificio E, en el Departamento de Ingeniería Química, de la Facultad de Química en la Universidad Nacional Autónoma de México.

El Comité Tutorial que asesoró el desarrollo de esta tesis estuvo formado por:

Dr. Elhadi M. Yahia Kazuz	Facultad de Química, UAQ
Dr. Eduardo Bárzana García	Facultad de Química, UNAM
Dr. Edmundo Brito de la Fuente	Facultad de Química, UNAM

Se reconoce:

La invaluable ayuda y colaboración del Dr. Pol Tijksensn, de Wageningen University Plant Sciences, The Netherlands, donde se generó el modelo 2 al aplicar un análisis multivariado multirrespuesta.

La colaboración del Dr. Luis Cedeño Caero, de la Unidad de Catálisis, en cuyo laboratorio se construyó la celda de difusión para determina la permeabilidad de las películas.

Durante los estudios de doctorado gocé de una beca otorgada por CONACYT y otra por la DGEP-UNAM para la realización de la presente tesis. Además el proyecto fue apoyado parcialmente por PAEP-UNAM (208308).

El Jurado de Examen Doctoral estuvo constituido por:

Presidente	Dr. Jaime Eduardo Vernon Carter	UAM-Iztapalapa
Primer vocal	Dr. Eduardo Bárzana García	Facultad de Química, UNAM
Segundo vocal	Dr. Inocencio Higuera Ciapara	CIAD-Hermosillo
Tercer vocal	Dr. Alberto Tecante Coronel	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Enrique Chávez Castellanos	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Moustapha Bah Mamadou	Univ. Autónoma de Qro.
Segundo suplente	Dr. Héctor Domínguez Castro	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los miembros del comité tutorial por sus comentarios, su apoyo y la invaluable asesoría en este proyecto. En especial al Dr. Elhadi M. Yahia Kazuz, por ser, además de mi asesor durante ya varios años, un amigo.

Así mismo agradezco al jurado que revisó esta tesis, por su paciencia y por contribuir con su conocimiento a la culminación de este proyecto.

Un especial agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de esta gran Institución.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar este trabajo a mi familia

A mis Padres Paulino Guevara Yañez y Silvia Arauza Álvarez

A mis Hermanos Pablo, Braulio, Antonio Nancy y Alfredo.

Índice

	Contenido	Página
	Resumen general	i
	Abstract	iii
Capítulo I.	INTRODUCCIÓN	1
	Antecedentes	2
	Métodos de modificación atmosférica	4
	Estudios realizados sobre la adecuación del empacado en AM	5
	Efectos generales de las AM sobre los microorganismos	5
	Velocidad de respiración	6
	Transferencia de masa	7
	Difusión molecular	8
	Primera ley de Fick	9
	Difusión en estructuras sólidas	9
	Difusión en estructuras sólidas independiente de la estructura	9
	Difusión en sistemas no ideales	10
	Difusión en estructuras sólidas dependiente de la estructura	11
	Difusión en estructuras sólidas en estado transitorio	11
	Distribución inicial uniforme, concentraciones en la superficie iguales	11
	Distribución inicial uniforme, concentraciones en la superficie diferentes	12
	Determinación del coeficiente de difusión	13
	Método de cinética de adsorción	13
	Modelos matemáticos	14
	Modelos empíricos	15
	Modelos estocásticos	15
	Modelos de los fenómenos de transporte	16
	Ecuaciones modelo y requerimientos matemáticos para el empacado en AM	17
	Ecuaciones de estado transitorio	17
	Ecuaciones de estado estacionario	18
	Hipótesis	19
	Objetivo general	19
	Objetivos particulares	19
	Bibliografía	20
Capítulo II	CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CELDA DE DIFUSIÓN	23
	Resumen	23
	Introducción	23
	Materiales y métodos	25
	Construcción de la celda de difusión	25

	Evaluación de la celda de difusión	25
	Medición de la permeabilidad al O ₂ y al CO ₂	27
	Análisis estadístico	27
	Resultados y discusión	28
	Conclusiones	38
	Bibliografía	38
Capítulo III	DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE PELÍCULAS COMERCIALES UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS EN MÉXICO.	39
	Resumen	39
	Introducción	40
	Generalidades	40
	Funciones del empaque	40
	Alteración de los alimentos	40
	Termoplásticos	42
	Polietileno de baja densidad (LDPE)	42
	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	42
	Polietileno de alta densidad (HDPE)	42
	Ionómeros (Surlyn)	42
	Polipropileno (PP/BOPP)	42
	Poliéster o tereftalato de polietileno (PET)	42
	Copolímero vinil acetato de etilo (EVA)	43
	Alcohol etil vinílico (EVOH)	43
	Copolímero metacrilato de acrilonitrilo (BAREX)	43
	Cloruro de polivinilo (PVC)	43
	Copolímero de cloruro de polivinilideno (PVdC)	43
	Acetato de celulosa (AC)	43
	Nylon (poliaminas)	44
	Permeabilidad	44
	Permeabilidad a los gases	44
	Permeabilidad al vapor de agua	45
	Métodos estándar para determinar la permeabilidad a los gases y al vapor de agua.	45
	Permeabilidad de algunas películas de empackado.	46
	Sistemas de empaque utilizados en diferentes tipos de alimentos	47
	Carne y productos cárnicos	47
	Embutidos	48
	Productos hortofrutícolas	49
	Hortalizas	49
	Frutas	50
	Productos lácteos	50
	Jugos y bebidas	51
	Jugos de frutas	51
	Alimentos con bajo contenido de humedad	51
	Dulces	51
	Pastas	52

	Frituras y cacahuates	52
	Pan dulce y blanco	52
	Helados	53
	Materiales y métodos	53
	Medición de la permeabilidad al O ₂ y CO ₂ .	56
	Determinación de la permeabilidad al vapor de agua	56
	Análisis estadístico	56
	Resultados y discusión	56
	Conclusiones	69
	Bibliografía	69
Capítulo IV	DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL O₂, CO₂ Y H₂O DE LA PELÍCULA PD960 A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA	
	Resumen	71
	Introducción	71
	Permeabilidad	72
	Permeabilidad de las películas utilizadas durante el empaclado en AM	74
	Plastificación de materiales	76
	Materiales y métodos	77
	Medición de la permeabilidad al O ₂ y CO ₂	77
	Medición de la permeabilidad al vapor de H ₂ O	77
	Determinación del efecto de plastificación por parte del agua mediante IR	77
	Análisis estadístico	77
	Generación de las diferentes humedades relativas	78
	Resultados y discusión	79
	Conclusiones	88
	Bibliografía	88
Capítulo V	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE RESPIRACIÓN DEL NOPAL A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA	
	Resumen	90
	Introducción	90
	Velocidad de respiración	90
	Medición de la velocidad de respiración	91
	Sistema de flujo continuo	92
	Sistema cerrado	92
	Materiales y métodos	94
	Determinación de la velocidad de respiración	95
	Procedimiento matemático	103
	Resultados y discusión	106
	Conclusiones	124
	Bibliografía	124

Capítulo VI	DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE PERMEABILIDAD DEL TEJIDO A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA	127
	Resumen	127
	Introducción	127
	Procedimiento matemático	128
	Materiales y métodos	129
	Resultados y discusión	137
	Conclusiones	142
	Bibliografía	143
Capítulo VII	INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS AL MODELO MATEMÁTICO	145
	Resumen	145
	Introducción	145
	Modelos matematicos relacionados con el empackado en AM	145
	Investigaciones necesarias relacionadas con el empackado en AM	162
	Materiales y métodos	163
	Construcción de la celda de difusión	163
	Determinación de la permeabilidad a los gases y al vapor de agua de la película PD960 (Cryovac®)	163
	Determinación de la velocidad de respiración	163
	Determinación de la permeabilidad del tejido de nopal a los gases y al vapor de agua	163
	Resultados y discusión	164
	ETAPA I	164
	ETAPA II	166
	Validación del modelo matemático	169
	Conclusiones	177
	Bibliografía	177
	Conclusiones generales	181

RESUMEN GENERAL

Se han utilizado varios modelos para describir el empaçado en atmósferas modificadas (AM) de productos hortofrutícolas. Sin embargo, ninguno de estos modelos incluye el efecto de la temperatura (T) y la humedad relativa (HR) como variables del sistema.

El objetivo general del trabajo es el de obtener un modelo matemático que permita predecir el cambio en la concentración de gases con respecto al tiempo en nopales empaçados en AM pasivas y semiactivas. Los objetivos particulares son: 1. Evaluar la influencia de la T y la HR sobre la permeabilidad de la película (P_x), la velocidad de respiración (R_x) y la permeansa del tejido de nopal (β_x) e incluirlas mediante funciones a un modelo matemático general y 2. Modelar el perfil de concentración de gases en función de la T, HR, β_x , R_x y P_x de nopales empaçados en AM.

Dos modelos han sido generados y aplicados para estimar el perfil de gases en nopales empaçados en AM pasivas y semiactivas. Los modelos describen el intercambio de gases en estado transitorio, tomando en consideración el efecto de la T y la HR sobre las características de P_x , la R_x y la β_x . Para el estudio se generaron condiciones de 65 a 90% de HR (a intervalos de 5% HR) utilizando diferentes soluciones salinas concentradas a 5, 14, 20 y 25 °C.

Las R_x de nopales (*Opuntia spp.*) evaluadas como la rapidez de consumo de O_2 y la rapidez de generación de CO_2 , se determinaron en función de la concentración de O_2 , CO_2 , de la T y HR utilizando el método de sistema cerrado. Se evaluó una función polinomial de segundo orden y una potencial para describir el cambio en la concentración de gases en sistema cerrado. Esta última presentó una mejor correlación ($R^2 > 98\%$) con los datos obtenidos experimentalmente. Las R_x obtenidas se describen en forma adecuada mediante el modelo cinético enzimático tipo Michaelis-Menten para la inhibición no competitiva ($R_x = V_m [O_2] / \{K_m + (1 + [CO_2]/K_i) [O_2]\}$). La velocidad de respiración decrece con el incremento en la concentración de CO_2 y el decremento en la concentración de O_2 . Los parámetros V_m , K_m y K_i para la R_{O_2} y la R_{CO_2} fueron estimados como constantes del análisis multirespuesta, con un análisis de regresión no lineal multivariado. V_m aumentó con el incremento en la T, con una energía de activación $E_a = 105.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, bastante alta en comparación con $E_a = 12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ de la permeansa del tejido. V_m disminuye con el incremento en la HR. No se determinó alguna relación de los parámetros K_m y K_i con la variación de la T y HR.

Una celda de difusión fue construida de acrílico para determinar la P_{O_2} y P_{CO_2} a las diferentes condiciones de T y HR. La celda fue constituida de dos cámaras, divididas por la película de prueba. La P_{H_2O} fue determinada gravimétricamente. La funcionalidad de la celda de difusión fue avalada al determinar la permeabilidad de 92 películas utilizadas como empaques en la industria alimentaria en México. La P_{CO_2} y la P_{O_2} de las películas recolectadas presentan valores del orden de magnitud de 10^{-15} a 10^{-18} ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), descrito en la literatura, lo que confirma el adecuado funcionamiento de la celda construida. El tiempo de análisis (minutos) es menor al de otros métodos convencionales (horas).

En el caso de la P_x de la película PD960 (Cryovac®), el incremento en la P_x con el aumento en la HR puede ser deducido de los valores de la constante de integración de la HR (k_{RH}) para $O_2 = -0.03$, $CO_2 = -0.02$ y $H_2O = -0.09$ (todos negativos). Los valores de E_a para $O_2 = 11.3$, $CO_2 = 17.3$ y $H_2O = 49.05$ (todos positivos), indican un incremento en la P_x con el incremento en T.

En el caso de la β_x , se utilizó una cámara sellada a la superficie del nopal para determinar el perfil de gases en el interior del tejido y el coeficiente de permeansa, a las diferentes condiciones de T y HR. El equilibrio físico de los gases en el interior de la cámara fue completado en 4 h. La β_{O_2} cambia ligeramente en el intervalo de T y HR estudiado. Esto se refleja en un valor pequeño de $k_{RH} = 4 \times 10^{-3}$ y $E_a = -3.0$. Esto explica la baja correlación ($R^2 = 60\%$) obtenida mediante el análisis estadístico. La β_{CO_2} exhibe una gran dependencia de la T y la HR ($R^2 = 86.4\%$). Los cambios en la β_{O_2} y la β_{CO_2} debido a cambios en la HR son pequeños y aparentemente lineales. Sin embargo, la β_{H_2O} mostró un incremento exponencial con respecto a la T y la HR ($R^2 = 88.6\%$). Todos los errores estándar de los estimados son relativamente pequeños. Al analizar los valores de E_a para la $\beta_{O_2} = -3.0$ y la $\beta_{CO_2} = -24.7$ indica que éstas decrecen conforme se incrementa la T. El valor de la E_a para la $\beta_{H_2O} = 12.8$ describe un incremento en la permeansa con el aumento en la T. β_{O_2} , β_{CO_2} y β_{H_2O} incrementan al disminuir la HR a las diferentes temperaturas estudiadas, esto puede deducirse de los valores positivos del parámetro k_{RH} para $O_2 = 0.004$, $CO_2 = 0.04$ y $H_2O = 0.03$.

El efecto de la T en combinación con la HR puede ser descrito aplicando la misma función (1 o 2) sobre la V_m , la P_x y la β_x para cada uno de los tres gases.

$$Y = (P_0 (HR)^{P_1} + P_2) e^{\left(\frac{1}{T}\right)} \quad 1)$$

$$Y^{gas} = Y_{fix}^{gas} + Y_{ref}^{gas} \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} (RH - RH_{ref})} \quad 2)$$

Con base en los resultados obtenidos y considerando el sistema de ecuaciones diferenciales que define el balance de masa para los principales gases durante el empaclado en AM se propusieron dos modelos: el modelo 1 utiliza la función 1, mientras que el modelo 2 utiliza la función 2 para describir el efecto de la T y la HR sobre P_x , V_m y β_x .

Los sistemas de ecuaciones se resolvieron usando el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Los modelos se validaron para respiración aerobia $O_2 > 2$ kPa al comparar los datos obtenidos con el modelo y los datos experimentales. Se utilizó el estadístico de tendencia normalizada promedio (mnb), que indica el porcentaje de desviación de los datos generados con el modelo con respecto a los datos experimentales. Los datos experimentales se generaron al empacar nopales en atmósfera modificada pasiva (AMP) sin adición de gases, utilizando las películas PD960 y RS425 (Cryovac®). También se aplicaron diferentes atmósferas modificadas semiactivas (AMA) con 20, 40 o 80 kPa de CO_2 , inmediatamente después de sellar el empaque. El perfil de O_2 para nopales empacados en AMP utilizando la película PD960 (mnb = -3.40), nopales empacados en AMP utilizando la película RS425 (mnb = -1.30) y nopales empacados en AMA utilizando la película RS425 con 20 kPa de CO_2 (mnb = -4.25) se describen en forma adecuada por el modelo 1. El perfil de O_2 generado al empacar nopales utilizando la película RS425 se describe adecuadamente por el modelo 2 para condiciones de empaclado en AMA con 40 kPa de CO_2 (mnb = 2.96) y empaclado en AMA con 80 kPa de CO_2 (mnb = 6.58). El modelo 2 describe adecuadamente el perfil de CO_2 para condiciones de empaclado en AMP utilizando la película PD960 (mnb = -10.63) y empaclado en AMP utilizando la película RS425 (mnb = -7.19). El modelo 1 describe en forma adecuada el perfil de CO_2 para nopales empacados utilizando la película RS425 en condiciones de empaclado en AMA con: 20 (mnb = -2.90), 40 (mnb = -8.86) y 80 kPa de CO_2 (mnb = -17.00).

ABSTRACT

Several models have been used to describe the modified atmosphere packaging for horticultural products. Nevertheless, none of them integrated the effects of temperature (T) and the relative humidity (RH) as system variables.

The global aim of this thesis is to obtain a mathematical model that allows predicting the gas profile with time of prickly pear (*Opuntia spp.*) cactus stems in passive and semi-active modified atmospheres packaging (MAP). The particular aims are: 1. To determine the influence of T and RH on film permeability (P_x) characteristics, respiration rate (R_x) and tissue permeance of prickly pear cactus stems (β_x) and to include them by means of functions in a general mathematical model and 2. To model the profile of gas concentration based on T, RH, P_x , R_x and β_x of prickly pear cactus stems in passive and semi-active MAP.

Two models have been generated and applied to describe the gas profile of prickly pear cactus stems in passive and semi-active MAP. The model describes the gas exchange in non-steady state, considering the effect of temperature (T) and the relative humidity (RH) on P_x , R_x and β_x . For the study, conditions from 65 to 90% RH were generated (at intervals of 5% RH) using different concentrated saline solutions at 5, 14, 20 and 25 °C.

R_x of prickly pear cactus stems evaluated as O_2 consumption and CO_2 production were determined using the closed system method as a function of O_2 concentration, CO_2 concentration, T and RH. A polynomial (second order) function and a potential function were evaluated. The latter one describes better ($R^2 > 98\%$) the changes in the gas concentration during the evaluation in a closed system. R_x obtained is described adequately using the enzyme kinetic model type Michaelis-Menten for uncompetitive inhibition ($R_x = V_m [O_2] / \{K_m + (1 + [CO_2]/K_i) [O_2]\}$), proposed to describe respiration rate of horticultural products. Respiration rate decreases with the increase in CO_2 concentration and the decrease in O_2 concentration. V_m , K_m and K_i parameters for R_{O_2} and R_{CO_2} were considered constant of the multiresponse analysis, multivariate nonlinear regression analysis (Genstat, Rothamsted, UK). V_m increased as T increases, with quite high activation energy $E_a = 105.7$ kJ mol⁻¹ in comparison with $E_a = 12.8$ kJ mol⁻¹ of tissue permeance; V_m decreased as RH increases. There was no relation between K_m and K_i due to the variation in T and RH.

In order to determine P_{O_2} and P_{CO_2} at different conditions of T and RH, a diffusion cell was constructed. The cell was constituted of two chambers and divided by test film. P_{H_2O} was determined gravimetrically. The diffusion cell functionality was determined by measuring the permeability of 92 flexible food packages used in Mexico. The permeability values were within the order of magnitude of 10^{-15} a 10^{-18} (mol cm cm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) reported in the literature, which confirms the suitability of the constructed cell. Analysis time (minutes) was shorter than other conventional methods.

In the case of P_x from PD960 (Cryovac ®) film, the increase in P_x due to the increase in RH can be deduced from integration constant from RH effect (k_{RH}) values for $O_2 = -0.03$, $CO_2 = -0.02$ and $H_2O = -0.09$ (all negative). The E_a values for $O_2 = 11.3$, $CO_2 = 17.3$ and $H_2O = 49.05$ (all positive) indicate an increase in P_x due to the increase in T.

In the case of β_x , the change in gas concentration was determined using a small glass chamber sealed to stem surface. Gas profile inside the tissue and tissue permeance coefficient were obtained at the different conditions of T and RH. The experiments of tissue

permeance to gases showed that the physical equilibrium of the gas content inside the chamber has been completed within 4 h. The β_{O_2} changed slightly within the interval of applied T and RH. This is reflected in a very small value of k_{RH} and in the low and negative value of the activation energy (E_a). This also explains the low correlation ($R^2 = 60\%$) obtained by statistical analysis. β_{CO_2} exhibited a strong dependency on T and RH ($R^2 = 86.4\%$). The changes in β_{O_2} and β_{CO_2} due to RH changes were small, and seem to be linear. Nevertheless, β_{H_2O} did show a clear exponential increase with both temperature and RH.

β_{O_2} , β_{CO_2} and β_{H_2O} increased as RH decreased at the different temperatures, which is indicated in the positive values of k_{RH} ($R^2 = 88.6\%$). All standard errors of estimates are (relatively) small. As can be taken from the negative activation energy, β_{O_2} (-3.0) and β_{CO_2} (-24.7) decreases with increasing T. For β_{H_2O} , having a positive value for the activation energy (12.8), the permeability increases with increasing T. β_{O_2} , β_{CO_2} y β_{H_2O} increased as RH decreased at the different temperatures, this can be deduced from k_{RH} values for $O_2 = 0.004$, $CO_2 = 0.04$ y $H_2O = 0.03$ (all positive).

Temperature effects in combination with RH could be described with the same relation (1 ó 2) for V_m , P_x and β_x for all gases (O_2 , CO_2 y H_2O vapour).

$$Y = (P_0 (HR)^{P_1} + P_2) e^{\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1)$$

$$Y^{gas} = Y_{fix}^{gas} + Y_{ref}^{gas} \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} (RH - RH_{ref})} \quad (2)$$

Based on the obtained results and taking in consideration the system of differential equations that to define the mass balance for the main gases in MAP, 2 models were proposed: model 1 uses function 1, while model 2 uses function 2, to describe the effect of T and RH on P_x , R_x , V_m y β_x . The system of equations was solved using a Runge-Kutta fourth order. The application of the model was tested by comparing observed and predicted data. The mean bias-value and mean error were applied to the running model, with these the comparison (deflection %) between the predicted and experimental (observed) gas changes can be quantified. Experimental data were generated when prickly pear cactus stems were packaged using two polyethylene films (Cryovac® PD960 and RS425) in passive MAP (without gas addition) or in semi-active MAP (addition of 20, 40 or 80 kPa of CO_2 immediately after package sealing). Mathematical models were validated for aerobic respiration ($O_2 > 2$ kPa). O_2 profile of packaged prickly pear cactus stems is suitably described by model 1 in passive MAP using PD960 film (mnb = -3.40), passive MAP using RS425 film (mnb = -1.30) and semi-active MAP with 20 kPa CO_2 using RS425 film (mnb = -4.25). Model 2 suitably describes the O_2 profile of packaged stems using RS425 film for conditions of semi-ative MAP with 40 kPa CO_2 (mnb = 2.96) and semi-active MAP with 80 kPa CO_2 (mnb = 6.58).

CO_2 profile of packaged stems is suitably described by model 2 in passive MAP using PD960 film (mnb = -10.63) and passive MAP using RS425 film (mnb = -7.19). Model 1 suitably describes the CO_2 profile for prickly pear cactus stems using RS425 film in conditions of semi-active MAP with 20 kPa CO_2 (mnb = -2.90), semi-active MAP with 40 kPa CO_2 (mnb = -8.86) and semi-active MAP with 80 kPa CO_2 (mnb = -17.00).

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Debido al rápido deterioro postcosecha que sufre el nopal verdura existen grandes pérdidas durante su comercialización en estado fresco. Los principales cambios que se presentan son: la degradación del color debido a la actividad enzimática y a la exposición del tejido a los rayos solares. Enzimas como la polifenol oxidasa y catecolasa, las cuales pertenecen al género de las oxido-reductasas, generan pigmentos a partir de la oxidación de compuestos fenólicos produciendo colores indeseables. La actividad de la enzima clorofilasa también causa el deterioro de la clorofila, produciendo una serie de subproductos como son las clorofilidas (verde brillante) y las feofitinas (verde olivo) que posteriormente se transforman a feoforbidos (clorinas y purinas que son productos incoloros). Estos dos procesos generan la pérdida de color en el nopal.

Otra característica importante que se pierde durante el almacenamiento del nopal es la textura. Enzimas del grupo de las pectinasas, entre las que destacan la actividad de: pectinmetilesterasa, poligalacturonasas y pectin-lisas, degradan las péctinas en ácido D-galacturónico produciendo el ablandamiento de los tejidos, observándose una disminución en la resistencia de los mismos. Estas propiedades influyen en gran medida en la aceptación del consumidor.

Estudios previos han empleado la tecnología de empaque en atmósferas modificadas (AM), para incrementar la estabilidad en las características fisicoquímicas y microbiológicas del nopal (Guevara et al., 2000; 2001; 2003) y otros vegetales (Zagory, et al., 1988; Kader et al., 1989; Yahia, K.E., 1998; Kader et al., 2000), logrando un incremento en la vida de anaquel de hasta 200% o más con respecto a vegetales comercializados sin empacar.

En la actualidad son pocas las películas utilizadas para el empaque en AM, ya que las características de permeabilidad necesarias limitan su aplicación. La interacción entre la permeabilidad de la película y la velocidad de respiración determina la atmósfera generada dentro del empaque. De aquí la importancia de generar modelos matemáticos que permitan definir:

- a) Los requerimientos de una película como son: área, permeabilidad a los gases (P_{CO_2} , P_{O_2} y P_{H_2O}) y espesor, en función de la velocidad de respiración y cantidad de vegetal que se desea empacar.
- b) La concentración de gases en la atmósfera del empaque y al equilibrio.
- c) El tiempo necesario para generar condiciones de pseudoequilibrio.
- d) Las condiciones que propician un metabolismo aerobio a lo largo del empaque en AM.
- e) La vida de anaquel del vegetal empacado.

El presente estudio tiene como objetivo el generar un modelo matemático que permita incluir los cambios de la temperatura y la humedad relativa como factores que afectan la relación entre la permeabilidad de las películas y la velocidad de respiración del vegetal.

Antecedentes

La vida de anaquel de muchos alimentos perecederos, tales como carne, huevo, aves, pescado, productos de panificación, frutas y vegetales es limitada. Esto se debe a tres factores principalmente: el efecto químico del oxígeno atmosférico (reacciones de oxidación), el desarrollo de microorganismos y el ataque de insectos. Cada uno de estos factores solos o en combinación generan cambios de color, olor y sabor reduciendo la calidad del alimento. La pérdida debida al deterioro de las frutas y vegetales asciende a la cantidad de un billón de dólares a nivel mundial anualmente (Kader et al., 2000).

Varias técnicas durante el procesado de los alimentos (almacenamiento en refrigeración, congelación, tratamiento térmico, secado y el uso de aditivos y conservadores químicos) han sido utilizadas para inhibir o disminuir los cambios deteriorativos. Incrementos en los costos de almacenamiento en refrigeración y congelación, aunados a la tendencia por consumir productos libres de conservadores químicos, obligaron a la industria a buscar nuevos métodos de conservación. Uno de estos métodos es el empaçado en atmósfera modificada (AM), la cual es una técnica de preservación usada extensivamente para incrementar la vida de anaquel de los alimentos y que ha ganado aceptación como método de conservación en todo el mundo.

El empaçado en AM se define como el aislamiento de un alimento en materiales con una permeabilidad selectiva a los gases, en el cual el medio ambiente gaseoso se modifica para reducir la velocidad de respiración (maduración y senescencia) en productos hortofrutícolas y los procesos deteriorativos en otro tipo de alimentos (Kader et al., 2000). Aunado a esto, existe una reducción del crecimiento microbiano y un retraso del deterioro enzimático, con el consecuente incremento de la vida de anaquel del producto. Sin embargo, esta definición no toma en cuenta el uso de películas poliméricas con características de permeabilidad específica ($P_{CO_2} > P_{O_2}$) en las cuales la concentración de los gases se modifica en función de la velocidad de respiración del producto y de las características de permeabilidad del empaque, generando de esta forma una atmósfera modificada pasiva.

Los principales gases que se controlan durante el empaçado en AM son el CO_2 , O_2 , N_2 y vapor de agua. Estos gases y sus concentraciones deben ser controladas basándose en la tolerancia de cada producto en forma individual. Las combinaciones en los niveles de las variables requeridas (temperatura, CO_2 , O_2 , N_2 y vapor de agua) están en función del metabolismo del vegetal, variedad, origen y estación (Ballantyne et al., 1988). El CO_2 es importante debido al efecto bacteriostático que presenta contra una amplia variedad de microorganismos deteriorativos que crecen a temperatura de refrigeración (Enfors, 1988). Por su parte, el O_2 inhibe el crecimiento de patógenos anaerobios, pero en muchos casos no extiende la vida de anaquel directamente (Hotchkiss, 1988). El N_2 es usado como gas de relleno ya que es inerte y previene el colapso del empaque cuando se tienen atmósferas con elevada concentración de CO_2 debido a:

- 1) La solubilidad del CO_2 en el alimento (carnes)
- 2) Excesivo volumen dentro del empaque (Farber, 1991)

Un vegetal después de cosechado continua con sus procesos metabólicos, es decir, continua respirando lo cual genera una atmósfera con una concentración relativamente baja de O_2 y una elevada concentración de CO_2 (Carlin, 1989). Para este tipo de productos, las características de permeabilidad de la película determinan el equilibrio en la concentración de los gases desarrollados dentro del empaque. Dicha concentración también depende de diferentes factores como la velocidad de respiración, la temperatura de almacenamiento, el volumen libre, el área del empaque y el contenido de producto (Ballantyne, 1988).

A continuación se describen las ventajas y las desventajas del empackado en AM:

VENTAJAS

- Incremento de la vida de anaquel de hasta 400%.
- Inhibición de la síntesis y la acción del etileno (hormona responsable del proceso de maduración y senescencia).
- Disminución de la actividad metabólica en el vegetal.
- Disminución de los daños por frío en productos hortofrutícolas.
- Limita la actividad enzimática (oxidación) en el alimento.
- Control / Inhibición del desarrollo microbiano.
- Elimina la pérdida de peso.
- Contribuye a una óptima calidad del producto.
- Reduce pérdidas económicas.

DESVENTAJAS

En condiciones inadecuadas de operación:

- Incrementa la velocidad de deterioro del alimento.
- Genera trastornos metabólicos (maduración anormal)

Para evitar este problema es necesario:

- Un control de la temperatura.
- El desarrollo de empaques con características adecuadas de permeabilidad específicas.

Una atmósfera modificada (AM) es aquella en la cual la composición normal del aire ha sido cambiada o modificada dentro del empaque. Esta modificación incluye una reducción en la concentración de O_2 y un incremento en la concentración del CO_2 o N_2 . Esto incrementa la vida de anaquel del producto, ya que se retardan las reacciones catabólicas y el crecimiento de microorganismos, sin usar tratamientos químicos o físicos tales como conservadores, congelado o secado.

El uso de AM como método de conservación para extender la vida de anaquel de un alimento no es un concepto nuevo de preservación. Existen reportes que culturas como la egipcia, la mesopotámica y la china aplicaban en forma empírica el principio de AM para conservar sus alimentos. No fue hasta 1930 cuando la aplicación de las AM se llevó a cabo sobre bases analíticas (Giese, 1997).

Investigaciones básicas sobre el uso de AM para extender la vida de anaquel de frutas, vegetales, pescado y carne fueron realizadas entre 1920 y 1940 (Coyne, 1932). Para 1938, las canales de res refrigeradas de Australia y el 60% de las canales en Nueva Zelanda estaban siendo transportadas bajo una atmósfera enriquecida con CO₂ (Gill, 1937).

El uso de atmósferas controladas (AC) requiere del control más preciso de los gases dentro de la cámara de almacenamiento, lo cual incrementa los costos, ya que es necesario el flujo de gases a través del cuarto de almacenamiento, a una temperatura y humedad relativa estrictamente controladas.

En la actualidad, dicho control es realizado por sistemas computarizados conectados a sensores que detectan y determinan la concentración de CO₂, O₂ y humedad relativa dentro de la cámara; de esta forma se regulan las concentraciones de los gases. La aplicación más exitosa de las atmósferas controladas (AC) es el incremento en la vida de anaquel de las manzanas, las cuales pueden ser almacenadas y conservarse frescas hasta por casi un año usando controladores que generan una mezcla óptima de gases, humedad relativa y temperatura óptimas. Sin embargo, lo novedoso es la distribución de los alimentos en contenedores o empaques más convenientes bajo una AM.

Métodos de modificación atmosférica

Los métodos para la modificación atmosférica durante el empaqueo de un producto pueden ser divididos en dos categorías principales:

- 1) Modificación pasiva (AMP)
- 2) Modificación semiactiva (AMA)

Durante el empaqueo en AMP el producto es empacado en una película polimérica con características de permeabilidad específicas. La atmósfera es modificada como resultado del consumo de O₂ y la generación del CO₂ debido a la respiración del producto, hasta llegar a establecer un equilibrio entre la velocidad de consumo y la velocidad con la que estos gases permean a través de la película. El AMP se aplica principalmente al empaqueo de productos hortofrutícolas para establecer la mezcla correcta de gases dentro del empaque. Las constantes de permeabilidad de la película deben ser seleccionadas para permitir el ingreso de O₂ a una velocidad similar a la del consumo del producto, mientras que el CO₂ producido debe ser ventilado a la misma velocidad hacia el exterior del empaque. La pérdida de este balance de gases puede generar una reducción en el nivel de O₂ ó una elevada generación de CO₂ que traerá como consecuencia el deterioro del producto en una forma mucho más rápida, ya que cada producto tiene un límite de tolerancia a los bajos niveles de O₂ y elevadas concentraciones de CO₂.

Dentro de este contexto existe un enorme interés de conocer la permeabilidad de las películas plásticas a los diferentes gases. A mediados del siglo XX la disponibilidad de estas películas era sumamente limitada, pero actualmente existe un buen número de películas comerciales, así como de investigaciones encaminadas a generar nuevas películas con características de permeabilidad específicas. Nuevos conceptos de empaques con la capacidad de mejorar la calidad de los alimentos empacados han sido introducidos. No obstante para el empaqueo de productos hortofrutícolas, esta limitante continúa hasta hoy en día.

Por su parte, la técnica de AMA consiste en, una vez colocado el producto, generar vacío, seguido del llenado con la mezcla óptima de gases y finalmente el sellado. Las aplicaciones de este tipo de almacenamiento con excelentes resultados se da durante el empaqueo de botanas (papas), pan de caja, galletas, pescado, carne y vinos.

Durante el empaqueo de productos hortofrutícolas la técnica de AMA presenta la ventaja de alcanzar en un corto tiempo la concentración óptima de gases requerida en comparación con el AMP. En el caso de otros productos la atmósfera queda establecida durante el sellado del empaque.

Estudios realizados sobre la adecuación del empaqueo en AM

Hardenburg et al. (1986) reportaron que la velocidad de respiración de las frutas y vegetales puede reducirse significativamente después de cosecharse, y de esta manera extender la vida útil de estos productos. Esto se logra modificando la composición de gases en el ambiente donde son almacenados.

Cada producto tiene condiciones óptimas de almacenamiento en donde se conserva mejor. Esta condición puede cumplirse al desarrollar un empaque capaz de establecer una composición de gases dentro de los límites apropiados durante un periodo razonable (Hintlian et al., 1986).

La tecnología de empaqueo en AM se ha aplicado ampliamente en la comercialización de frutas y vegetales mínimamente procesados, logrando incrementar la vida de anaquel en forma significativa en comparación con el almacenamiento solo en refrigeración (Huxsoll, 1989; Myers, 1989 y Bariga et al. 1991). El empaqueo en AM a temperatura de 10 °C incrementa la estabilidad de la textura, el color y la pérdida de peso de diversos frutos y vegetales frescos, lavados, rebanados o picados que son comercializados entre 7-8 días después de su preparación (Carlin, 1990).

Por otro lado, es importante mencionar que desde la década de los 80 una rápida expansión en la venta de los vegetales frescos empaquados en AM ha sido observada tanto en EU como en Europa (Carlin, 1989).

Existen diferentes estudios en donde se reportan las bondades del empaqueo en AM para una gran variedad de productos hortofrutícolas entre los que se encuentran los desarrollados por Hintlian y Hotchkiss (1986); Yahia (1998); Kader (2000: 1989); Beaudry (2000: 1999). En el rubro de empaqueo en AM para carnes se encuentra el trabajo de Church y Parson (1995), y en el área de microbiología los trabajos de Phillips (1996) y Francis et al. (1999), entre otros.

Efectos generales de las AM sobre los microorganismos

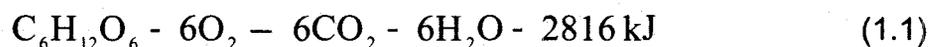
El cambio en el perfil microbiano generado al aplicar empaqueo en AM es el resultado del efecto antimicrobiológico del CO₂ (Brackett, 1987). Coyne (1993) realizó varios experimentos con microorganismos deteriorativos y demostró que el CO₂ incrementa la fase "lag" (ajuste al ambiente) en la curva de crecimiento, mostrando que las bacterias G(-) son generalmente más sensibles al CO₂ que las bacterias G(+). En otro estudio se demostró que el empaqueo AM inhibe el desarrollo de bacterias G(-) del género *Pseudomonas*, lo cual coincidía con el

desarrollo de bacterias ácido lácticas G(+) del genero *Lactobacilos*. El CO₂ también puede inhibir el crecimiento de muchos hongos contaminantes (Hintlian, 1986). Kallander (1991) inoculó calabazas rebanadas con *L. monocytogenes* y las almacenó a 5 y 25 °C en aire (control) y en AM (70% de CO₂), encontrando que la condición de AM-5 °C fue insuficiente para eliminar el desarrollo del patógeno, ya que sólo se presentó una disminución en la carga microbiana, con la ventaja de que el desarrollo microbiano fue mucho menor que a 25 °C. Omary et al. (1993) reportó un incremento en las cuentas de *L. monocytogenes* en calabazas picadas inoculadas con este microorganismo después de 21 días a 11 °C.

El comportamiento de otros microorganismos patógenos inoculados en vegetales empacados en AM fue estudiado por Abdul-Raouf et al. (1993) quienes investigaron el crecimiento de *E. coli* O157:H7 inoculado en lechuga picada, pepinos rebanados y zanahoria rebanada; encontraron que el empaque conteniendo una AM con 3% de O₂ y 97% de CO₂ no tenía efecto sobre las colonias de *E. coli*. Por su parte, Solomon (1990) estudió la habilidad de las esporas de *Cl. Botulinum* tipo A y B para desarrollarse en calabazas picadas empacadas en AM a temperaturas de 25 °C y 5 °C, encontrando que sólo las esporas tipo A crecían a 25 °C.

Velocidad de respiración

La velocidad de respiración es requerida para modelar matemáticamente el intercambio de gases dentro del empaque y definir los requerimientos del mismo. La respiración es un buen índice de la vida de almacenamiento o de anaquel de un producto. A baja velocidad de respiración se tendrá la mayor vida de anaquel para el producto (Powrie y Skura, 1991). El proceso de respiración puede resumirse mediante la ecuación 1.1. Esta ecuación representa la oxidación de carbohidratos a dióxido de carbono, agua y energía.



La respiración relaciona la velocidad de consumo de oxígeno (R_{O₂}) y la velocidad de evolución de dióxido de carbono (R_{CO₂}). El cociente respiratorio (CR) define la relación entre R_{CO₂} y R_{O₂}, además permite definir el tipo de sustrato utilizado (carbohidrato, lípido, proteína o ácido orgánico). CR reportados por Kader (1987; 1989) se encuentran en el intervalo de 0.7 a 1.3, dependiendo del sustrato metabolizado. Es conocido que las velocidades de respiración son afectadas tanto por factores internos como externos (Robertson, 1992). Los factores internos incluyen el tipo de cultivo, la madurez, la resistencia por parte del tejido a la difusión de los gases y si el producto es climatérico o no climatérico. Los factores externos incluyen la temperatura, la humedad relativa, la permeabilidad a los gases de la película de empaque, las concentraciones de O₂, CO₂ y C₂H₄, el estrés debido a daño físico o a una excesiva pérdida de humedad.

Durante la distribución y el almacenamiento de muchos productos se experimentan fluctuaciones de temperatura. En este caso la temperatura es el factor más importante ya que afecta tanto la velocidad de respiración como la

permeabilidad del empaque. El modelo de Arrhenius se emplea frecuentemente para describir el efecto de la temperatura sobre la R_{O_2} (ec. 1.2) y R_{CO_2} (ec. 1.3).

$$R_{O_2} = R^*_{O_2} \exp(- E_{aO_2} / RT) \quad (1.2)$$

$$R_{CO_2} = R^*_{CO_2} \exp(- E_{aCO_2} / RT) \quad (1.3)$$

Donde R_x^* = el factor preexponencial ($\text{mL kg}^{-1} \text{h}^{-1}$), E_a = la energía de activación (kJ mol^{-1}), R = la constante de los gases ($8.314 \text{ kJ mol}^{-1}$) y T = la temperatura (K).

Otra forma común de expresar la dependencia de la temperatura es el factor Q_{10} , el cual se define como:

$$Q_{10} = \frac{R_x(T - 10^\circ\text{C})}{R_x(T^\circ\text{C})} \quad (1.4)$$

Donde R_x ($\text{mL CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) = velocidad de respiración por kilogramo-hora y $T(^\circ\text{C})$ = Temperatura. Esta ecuación es aplicable tanto a R_{O_2} y R_{CO_2} . Valores de Q_{10} representativos para vegetales son 2.5-4.0 de 0-10 °C, 2-2.5 de 10-20 °C, 1.5-2.0 de 20-30 °C y de 30-40 °C (Robertson, 1992). La energía de activación (E_{aCO_2} o E_{aO_2}) es proporcionalmente lineal al factor Q_{10} si el intervalo de temperatura es pequeño (menor a 40 °C), condición satisfecha por muchas circunstancias prácticas.

El modelo de Arrhenius también puede usarse para describir la dependencia de las permeabilidades de la película con la temperatura.

$$P_{O_2} = P^*_{O_2} \exp(- E_{aP_{O_2}} / RT) \quad (1.5)$$

$$P_{CO_2} = P^*_{CO_2} \exp(- E_{aP_{CO_2}} / RT) \quad (1.6)$$

Donde P_x^* = el factor preexponencial ($\text{mL kg}^{-1} \text{h}^{-1}$), E_a = la energía de activación (kJ mol^{-1}), R = la constante de los gases ($8.314 \text{ kJ mol}^{-1}$) y T = la temperatura (K).

Transferencia de masa

La transferencia de masa ocurre en una gran cantidad de operaciones durante el procesado de alimentos, como es el caso de la deshidratación, la evaporación, la concentración, la destilación, la extracción con disolventes, el empaquetado, el pelado y el escaldado. Un ejemplo importante es cuando los alimentos son empacados en un material flexible semipermeable tal como una película plástica, a través de la cual el oxígeno del ambiente permea la película y lentamente se pone en contacto con el alimento causando severas reacciones de oxidación.

La transferencia de masa se divide en molecular (difusional) y convectiva. La difusión se relaciona con la migración de la materia a nivel molecular a través de un medio. La convección involucra la migración de la materia de un fluido en movimiento o un gas forzado. El transporte de masa en sólidos porosos puede desarrollarse vía otros mecanismos que la difusión molecular, dependiendo del tamaño, forma y conexión de los poros.

La difusión puede ser subdividida en difusión molecular, difusión transicional, difusión de Knudsen y difusión en flujo turbulento (eddy) (Crank, 1975). El número de Knudsen es un criterio para definir que tipo de difusión se está llevando a cabo: $K = \Lambda / 2r$, donde Λ es el paso libre que recorre una molécula y r es el radio promedio del capilar. Si $K \leq 0.01$, $\Lambda \ll r$, predominan las colisiones molécula-molécula y no molécula-pared (difusión molecular). Si $K > 10$, $\Lambda \gg r$, predominan las colisiones molécula-pared (difusión de Knudsen). Si $0.01 < K < 10$, las colisiones molécula-molécula y molécula pared son importantes (difusión transicional). Cuando el movimiento del fluido es en régimen turbulento, se aplica el término de difusión turbulenta. Entre todas éstas, el fenómeno de difusión molecular es el más importante e incluso es el que tiene mayor influencia cuando otros tipos de difusión están presentes en muchos de los procesos de transferencia de masa.

La difusión de una sustancia puede ocurrir en gases, líquidos o sólidos. Dentro del intervalo de validez de la ley del gas ideal, la difusión en gases es principalmente afectada por la temperatura y la presión. Cuando consideramos la difusión en líquidos, el efecto de la presión se omite debido a que los líquidos son incompresibles. Por su parte, la difusión en sólidos es mucho más compleja que en gases debido a que 1) la sustancia que se difunde a través del sólido puede difundirse a través del líquido o el gas contenidos dentro de los poros del sólido y 2) muchos sólidos tal como cristales, algunas películas poliméricas y una gran cantidad de sólidos son anisotrópicos, en tal caso la molécula tiene una dirección preferencial de movimiento. La ecuación general para todos los tipos de transferencia de masa puede ser expresada como sigue:

$$\frac{\text{Velocidad de Transferencia de Masa}}{\text{resistencia}} = \text{Fuerza impulsora} \quad (1.7)$$

Donde la fuerza impulsora es el gradiente de concentración o la diferencia entre presiones. En estado estacionario, la concentración o presión parcial, la resistencia y la velocidad de transferencia son constantes, mientras que en estado transitorio todas estas propiedades varían con respecto al tiempo.

Obviamente, el tratamiento matemático de los problemas en estado estacionario es simple, comparado con las condiciones en estado transitorio. Es importante mencionar que en la realidad todos los procesos comienzan con condiciones de estado transitorio y que con el tiempo se establecen las condiciones de estado estacionario.

Difusión molecular

La difusión molecular es similar a la transferencia de energía conductiva. En la conducción, la energía es transferida de una región de alta temperatura a una región de baja temperatura, debido a un movimiento aleatorio de las moléculas de gas o líquido o a las vibraciones de las moléculas sólidas. De forma similar, en la difusión molecular, la materia es transferida de una región de alta concentración a la región de baja concentración debido al movimiento aleatorio de las moléculas

de la sustancia. De esta forma, la difusión molecular puede ser definida como el transporte neto de materia sobre una escala molecular debido al gradiente de concentración o presiones parciales a través del medio, en dirección perpendicular al gradiente de concentración.

Primera ley de Fick

La analogía entre la transferencia de energía por conducción y la difusión de masa fue establecida por Fick en 1855 (Bird et al., 1987), al relacionar la ecuación de Fourier (conducción de energía) con el fenómeno de transferencia de masa. Fick expresó cuantitativamente la velocidad de una sustancia, a través de un medio isotrópico, por unidad de área de una sección, proporcional al gradiente de concentración medido como un vector normal a la superficie (ec. 1.8):

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.8)$$

donde J ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) es la densidad de flujo molar, C (mol m^{-3}) es la concentración del sustrato que está siendo transferido, x (m) es la distancia de transferencia y D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusividad o de difusión y es una propiedad física del sistema (sustancia que difunde y el medio). D es la rapidez de transferencia de la sustancia que difunde a través de unidad de área de sección por unidad de tiempo. El signo negativo en la ley de Fick indica que el flujo de materia que difunde es en dirección decreciente de la fracción molar del componente. La difusión en gases puede ser tratada en términos de la teoría cinética, pero un tratamiento empírico es necesario para la difusión en sólidos, asumiendo medios isotrópicos.

Difusión en estructuras sólidas

La difusión de gases y líquidos en sólidos es un fenómeno que se da en muchos procesos tales como secado o empacado, reacciones catalíticas, blanqueado y separación por membranas. La difusión en sólidos se clasifica en independiente y dependiente de la estructura. Durante el proceso de difusión, la sustancia que se difunde se disuelve en el sólido para formar una solución homogénea. Cuando el medio es anisotrópico, el camino de las moléculas será diferente al descrito por la ley de Fick, entonces un coeficiente de difusión aparente o efectivo debe usarse. La ley de Fick puede aplicarse directamente en sólidos porosos isotrópicos, capilares y otros espacios interconectados que permitan el flujo de la sustancia que difunde.

Difusión en estructuras sólidas independiente de la estructura

En este caso se supone una solución homogénea, por lo cual la difusión es independiente de la estructura actual del sólido. El gradiente de concentración es la fuerza impulsora y la ecuación 1.9 se puede aplicar directamente.

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} + \frac{C_A}{C} (N_A + N_B) \quad (1.9)$$

donde N_A es la densidad de flujo molar de la especie A relativa a coordenadas estacionarias para sistemas de dos componentes, resultante de 2 magnitudes vectoriales, el vector $C_A / C (N_A + N_B)$ es la densidad de flujo molar de A que resulta del movimiento global del medio y el vector $-D_{AB} dC_A / dx$ es la densidad de flujo de la especie A que resulta de la difusión superpuesta al flujo global (Bird et al. 1987). En un sólido no existe movimiento global del medio, por lo que, el segundo término de la ec. 1.9 es cero. Al igual cuando la sustancia que difunde presenta una muy baja solubilidad, usualmente la concentración C_A es pequeña comparada con la concentración total C y el término C_A / C puede ser despreciado, generando:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (1.10)$$

Asumiendo que D_{AB} es constante, al integrar C_A de 1 a 2 con respecto a x de 0 a x se obtiene:

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{x} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (1.11)$$

Cuando se desarrolla la difusión de un gas en un sólido, la solubilidad S de un gas "A" se expresa como (vol de A a 0 °C y 1 atm)/(vol de sólido /presión de A). Para convertir esto en concentración de C_A (kmol de A/vol de sólido), se puede usar la siguiente ecuación: $C_A = Sp_A/22.4$, donde 22.4 es el volumen de una 1 kmol de gas ideal a 0 °C y 1 atm, S = solubilidad del gas y p_A = presión parcial del gas A. En el caso de la difusión a través de un sólido cilíndrico en dirección radial, el área de difusión total no es constante. Para un cilindro con radio interno r_1 , radio externo r_2 y longitud l, tenemos:

$$N'_A = \frac{N_A}{A} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} \quad (1.12)$$

como $A = 2\pi r l$ y una vez integrando C_A y r de 1 a 2:

$$N'_A = -\frac{D_{AB} 2\pi l (C_{A1} - C_{A2})}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (1.13)$$

donde N'_A es el flux en mol m^{-1} , debe notarse que en sólidos la $D_{AB} \neq D_{BA}$ y que ambos D_{AB} y D_{BA} son independientes de la presión parcial del gas o líquido fuera del sólido. Sin embargo la solubilidad es directamente proporcional a la presión parcial.

Difusión en sistemas no ideales

Un sistema no ideal, es aquel medio no homogéneo y este puede interaccionar con el compuesto que difunde. Generalmente el coeficiente de difusión depende de la concentración y varía en función de la posición.

Los sistemas no ideales juegan un papel importante en las áreas de alimentos, química y biología (humana, animal, vegetal y microbiana). La difusión de

macromoléculas (enzimas o proteínas) en solución acuosa y la de sacarosa en geles de agar, son dos ejemplos típicos de difusión en sistemas no ideales. La presencia de macromoléculas en el sistema permite la interacción de ellas con moléculas más pequeñas. Tal fenómeno causa que el sistema se desvíe del comportamiento fickeano, incluso soluciones ideales pueden formar soluciones coloidales. La difusión en estos sistemas es compleja y difícil de describir por modelos teóricos. Generalmente, se aplica la ec. 1.4 donde D puede ser una función de la posición y de la concentración (Saravacos, 1995):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.14)$$

La solución de esta ecuación requiere del conocimiento de la función de D y sus correspondientes condiciones límite.

Difusión en estructuras sólidas dependiente de la estructura

En sólidos porosos la presencia de poros interconectados y capilares no permite la aplicación directa de la ley de Fick, debido a que la sustancia que difunde sigue un camino tortuoso el cual es diferente al camino entre dos puntos. Para corregir este hecho es necesario definir el factor τ llamado tortuosidad y ε que es la fracción porosa del sólido, los cuales se relaciona con el coeficiente de difusión de la siguiente manera (Crank, 1975):

$$N_A = \frac{\varepsilon D_{AB}}{\tau} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (1.15)$$

ε y τ se corrigen la D , definiendo un coeficiente de difusión efectiva (menor que D):

$$D_{AB,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (1.16)$$

Cuando la ecuación 1.16 se utiliza para describir la difusión de gases en sólidos y considerando que la concentración es directamente proporcional a la presión parcial de componente A , $C_A = p_A/RT$;

$$N_A = \frac{D_{AB,eff}}{\tau RT} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (1.17)$$

Si los poros del sólido son muy pequeños en comparación con el paso medio libre del gas, otros tipos de difusión pueden ocurrir.

Difusión en estructuras sólidas en estado transitorio

Distribución inicial uniforme, concentraciones en la superficie iguales

En la práctica, sin excepción, la difusión comienza con condiciones transitorias, las condiciones de estado estacionario pueden establecerse después que cierto tiempo haya pasado. Cuando un sólido con cierto contenido de humedad es colocado en un secador de aire continuo, la humedad dentro del sólido se difundirá a través del mismo, evaporándose en la superficie. Al igual que en

ejemplo anterior en la adsorción y desorción por una membrana existe una distribución de concentraciones uniforme (concentraciones iguales en la superficie). Si la región de $0 < l < x$ se encuentra inicialmente a concentración C_0 y las superficies se mantiene a concentración constante C_1 , los cambios en la concentración pueden ser representados por la ec. 1.18 (Crank, 1975).

$$\frac{C - C_e}{C_0 - C_e} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4x^2\right\} \quad (1.18)$$

donde $C - C_e$ es la cantidad total de la sustancia que difunde que ha entrado en el sólido al tiempo t , $C_0 - C_e$ es la cantidad correspondiente al tiempo infinito, x es la mitad del espeso. La ec. 1.18 puede representarse gráficamente para Dt / x^2 y por lo tanto D se obtiene de las curvas de adsorción-desorción en función del tiempo.

Distribución inicial uniforme, concentraciones en la superficie diferentes

Este es el caso de flujo a través de la membrana. Si una cara $l = 0$ de la membrana se mantiene a concentración constante C_1 y la otra cara $l = x$ a la concentración C_2 y la membrana esta inicialmente a una concentración uniforme C_0 , hay un intervalo de tiempo finito durante el cual prevalecen condiciones de estado estacionario. Para este caso los cambios en la concentración son representados por la ec. 1.19 (Crank, 1975).

$$\frac{C - C_e}{C_0 - C_e} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / x^2\right\} \quad (1.19)$$

Esta ecuación es similar a 1.18 salvo que en esta caso, x es el espesor completo de la membrana.

La rapidez a la cual el gas u otra sustancia que difunde emerge por unidad de área de la cara $l = x$ de la membrana es dada por $-D (\delta C / \delta x)_{l=x}$ la cual puede deducirse de ec. 1.20 (Crank, 1975):

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{l}{x} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi l - C_1 \operatorname{sen} n\pi l}{n} \exp(-Dn^2 \pi^2 t / x^2) + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \operatorname{sen} \frac{(2m+1)n\pi}{x} \exp\left\{-D(2m+1)^2 \pi^2 t / x^2\right\} \quad (1.20)$$

Al integrar con respecto a t , se obtiene la cantidad total de la sustancia que difunde Q_t que ha pasado a través de la membrana en un tiempo t ec. 1.21 (Crank, 1975).

$$Q_t = D(C_1 - C_2) \frac{t}{x} + \frac{2x}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{C_1 \cos n\pi l - C_2}{n^2} \left\{1 - \exp(-Dn^2 \pi^2 t / x^2)\right\} + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left\{1 - \exp(-D(2m+1)^2 \pi^2 t / x^2)\right\} \quad (1.21)$$

En los arreglos experimentales comunes C_0 y C_2 son cero. En este caso la membrana esta a una concentración inicial = 0 y la concentración en la cara a

través de la cual la sustancia que difunde emerge, es mantenida a esta concentración, en este caso se utiliza la ec. 1.22.

$$\frac{Q_t}{xC_1} = \frac{Dt}{x^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/x^2) \quad (1.22)$$

la cual cuando t tiende a infinito, se aproxima a una línea (Crank, 1975):

$$Q_t = \frac{DC_1}{x} \left(t - \frac{x^2}{6D} \right) \quad (1.23)$$

Al graficar Q_t contra t , del intercepto con el eje de las x ($Q_t=0$), obtenemos L (tiempo "lag"):

$$L = \frac{x^2}{6D} \quad (1.24)$$

La ecuación 1.24 se utiliza para obtener la constante de difusión, la constante de permeabilidad y la solubilidad de un gas por análisis estacionario y flujo transitorio a través de una membrana (Crank, 1975).

Determinación del coeficiente de difusión

Método de cinética de adsorción

El método se basa en las siguientes suposiciones: las velocidades de adsorción y desorción siguen ecuaciones de difusión en estado transitorio a través de la muestra sólida (Crank, 1975). La resistencia superficial a la transferencia de masa se supone despreciable. La difusión toma lugar en ambos lados de la superficie de la muestra.

La fracción adsorbida o pérdida de sustancia que se difunde en la muestra (m/m_e) es representada en forma grafica contra $(t/L^2)^{1/2}$ como se muestra en la figura 1.1. m es la masa adsorbida o desorbida después del tiempo t , m_e es el valor en el equilibrio al tiempo infinito y L es el espesor medio de la película. La solución de la segunda ley de Fick para un D constante, suponiendo que en cada una de las superficies se alcanza un valor correspondiente al consumo de equilibrio para la presión de vapor existente y este equilibrio se mantiene para mucho tiempo después. Si la mitad del tiempo de adsorción observado experimentalmente el valor de D puede ser determinado de la siguiente forma (Crank, 1975)

$$D = \frac{0.049}{(tL^2)_{1/2}} \quad (1.25)$$

donde $(tL^2)_{1/2}$ corresponde al equilibrio medio $m/m_e = 0.5$ (Figura 1.1).

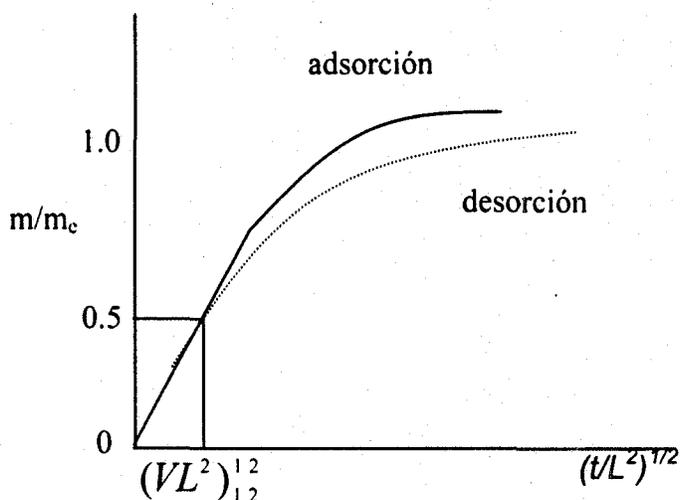


Figura 1.1. Curvas de cinética de adsorción en hojas o membranas de espesor L (m = adsorción o pérdida del penetrante al tiempo t ; m_e = equilibrio de adsorción al tiempo infinito).

El método de cinética de adsorción puede usarse para determinar los coeficientes de difusión a diferentes concentraciones de la sustancia que difunde, ya que $D(c)$ se determina experimentalmente a diferentes rangos de concentración. Una prueba que se utiliza para determinar el coeficiente de difusión es mediante la representación grafica de la relación de adsorción (m/m_e) contra la raíz cuadrada del tiempo (t), si se obtiene una línea recta; el proceso de difusión sigue un comportamiento fickeano. Si en la representación grafica el acumulamiento de la sustancia adsorbida contra el tiempo, se obtiene una curva inicialmente, que llega a ser lineal cuando se alcanzan condiciones en estado estacionario, entonces la extrapolación de la zona lineal al eje de las x genera el tiempo "lag t_L " el cual se relaciona con el coeficiente de difusión mediante la ecuación: $t_L = L^2/1.5 D$.

MODELOS MATEMÁTICOS

Un modelo matemático expresa mediante un arreglo o colocación matemática un problema de ingeniería en términos cuantitativos precisos. Los modelos se pueden manipular en forma simple al utilizar el lenguaje y la lógica de las matemáticas como una de las ventajas, lo cual representa el principal atractivo de esta aproximación.

Para generar un modelo matemático, inicialmente se establece el fundamento de la ley fisicoquímica y posteriormente se formula la descripción matemática. La ecuación en este estado solo expresa la forma matemática del principio fundamental y no constituye un modelo. Debe reconocerse que en este punto las matemáticas son insuperables y las ecuaciones no se pueden resolver incluso con la utilización de una computadora poderosa. Para simplificar las características importantes del problema se requiere del conocimiento profundo del fenómeno relacionado. La descripción matemática original es simplificada al introducir varias

aproximaciones que derivan de argumentos físicos; esta forma reducida de las ecuaciones matemáticas, refleja las características salientes del sistema, constituye el modelo matemático. Usualmente el modelo representa el compromiso entre la complejidad del hecho físico y los límites matemáticos.

En casos en donde mediante argumentos teóricos, la complejidad del proceso no permite obtener todas las ecuaciones de salidas, se puede recurrir a modelos híbridos, los cuales consisten de expresiones teóricas combinadas con correlaciones empíricas.

En ingeniería química muchos de los modelos matemáticos se basan en principios de fenómenos de transporte y las leyes que gobiernan los cambios físicos y químicos de la materia.

En conclusión, el desarrollo de un modelo matemático para una situación física dada, requiere de cierto grado de conocimiento del principio químico relacionado. Un modelo matemático que contemple la mayor cantidad de características del proceso, es una herramienta poderosa para resolver problemas típicos de ingeniería.

La distinción básica entre los modelos individuales surge de la naturaleza de las variables implicadas. Variables asignadas con números definidos o una colocación de números constituye un **modelo determinístico**. Por otro lado, existen variables con valores no conocidos exactamente. Estos valores solo pueden estar dados dentro de los límites de la probabilidad estadística; de aquí el nombre de **modelos probabilísticos**.

En este documento solo se describen los **modelos determinísticos**.

MODELOS EMPÍRICOS

Estos modelos haciendo uso de una función correlacionan datos empíricos. La forma funcional entre las variables consideradas es arbitraria, aunque una función puede ser más fácil de aplicar que otras. Mediante la representación gráfica de la curva, los coeficientes de la función matemática son determinados. Ejemplos típicos son: las series potencial, exponencial, polinomial etc. En general, entre mayor sea el número de términos de una función considerada, mejor es el ajuste de los datos experimentales. Sin embargo, una forma simple de la correlación empírica es preferible para propósitos prácticos. Cualquiera que sea la forma de la función final, se debe considerar que las constantes empíricas no tienen ninguna interpretación física. En este aspecto, se debe eliminar el hecho de asignar a los modelos empíricos algún significado teórico que no poseen.

Las correlaciones empíricas pueden ser de valor considerable, sí al aplicarse, estas producen los datos experimentales originales. Por otro lado, el uso de estos modelos fuera del rango de experimentación es completamente injustificado.

MODELOS ESTOCÁSTICOS

En diferentes procesos, la complejidad implicada no permite el completo entendimiento del mecanismo involucrado, sí el fenómeno puede ser identificado, la experimentación provee de información adicional sobre el comportamiento del sistema. En este caso, relaciones empíricas entre las cantidades de entrada y

salida son obtenidas a través de técnicas de estímulo-respuesta, material trazador es introducido al sistema y la respuesta se registra a la salida. Esto produce información solo en el intervalo de tiempo en que el elemento individual permanece en un sistema. En fluidos, la información experimental obtenida es incompleta hasta que el patrón de flujo es referido. Bajo estas circunstancias es más práctico postular un modelo de flujo y comparar las curvas de respuesta predichas con aquellos de un sistema real. Una buena correlación entre el modelo y los patrones reales de flujo sugiere que una razonable aproximación ha sido alcanzada.

Modelos estocásticos varían en complejidad y son caracterizados por un número variable de parámetros, ejemplos son: los modelos en dispersión, tanques en series, mezclado en retroceso etc. Los modelos son particularmente usados para estudios en reactores (empacados, fluidizados) y en el sistema circulatorio.

MODELOS DE LOS FENOMENOS DEL TRANSPORTE

Cualquier relación cuantitativa entre las variables del sistema, derivadas de las leyes fisicoquímicas que gobiernan una operación particular, es una herramienta inestimable para simular el proceso y predecir el funcionamiento. Los modelos matemáticos de este tipo, al ser verificados experimentalmente, se pueden utilizar con confianza incluso en bajo condiciones fuera del rango de prueba experimental. El establecimiento de la teoría en ingeniería química y disciplinas relacionadas, se basa en ecuaciones de conservación y relaciones adicionales conocidas como suposiciones constitutivas.

Las ecuaciones matemáticas utilizadas en los principios fundamentales que postulan la conservación del momentum, de la energía y de la masa para cualquier sistema dado constituyen la base de una descripción matemática.

Una descripción completa del sistema requiere algunas declaraciones sobre el comportamiento del material. Esta información se proporciona con las ecuaciones constitutivas que, en sentido estricto, son solamente suposiciones de una teoría. La forma de estas expresiones es dada por la evidencia empírica.

Las ecuaciones fundamentales se pueden aplicar tanto a nivel molecular o a nivel continuo. El conocimiento de los fenómenos de transporte se limita a nivel molecular sin embargo, dificultades substanciales pueden ser encontradas en la transferencia de los resultados del análisis molecular a las cantidades que son de importancia en la ingeniería. El entender los fenómenos a nivel molecular es deseable, porque generalmente estimula el conocimiento de los procesos individuales y permite la predicción de los coeficientes de transporte en términos de parámetros moleculares.

En análisis de ingeniería una materia sin estructura se asume y el concepto de continuidad se adopta. Las variables dependientes se convierten en funciones continuas de las variables de espacio y de tiempo. Con base en lo anterior, los coeficientes de transporte se deben predecir idealmente a partir de la teoría molecular. En la mayoría de los casos, los coeficientes se deducen de los fenómenos considerados; así, la descripción basada en continuidad también se conoce como la aproximación fenomenológica.

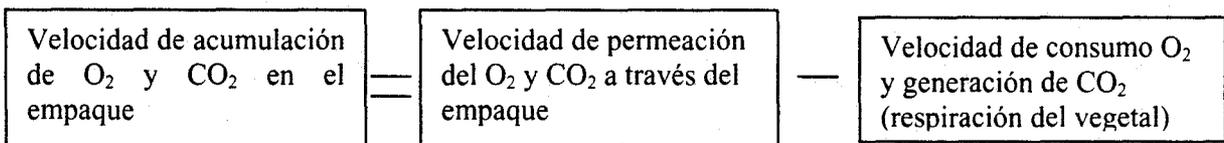
La descripción formal como tal no constituye un modelo matemático, ya que un conocimiento más profundo del proceso bajo estudio es necesario para determinar las características salientes del fenómeno y los respectivos equivalentes matemáticos. Sobre esta base las ecuaciones fundamentales pueden ser simplificadas al eliminar todos los términos irrelevantes, formando así el modelo matemático de un problema dado. La mejora resultante en la maleabilidad matemática aumenta las oportunidades para encontrar la solución por medios analíticos o numéricos.

Ecuaciones modelo y requerimientos matemáticos para el empaqueo en AM

Varios modelos matemáticos han sido usados para definir los requerimientos del empaque para el empaqueo en AM (Jurin y Karel, 1963; Veraju y Karel, 1966; Hayakawa et al., 1975; Deily y Rizvi 1981). Básicamente, estos modelos usan en principio un balance de masa sobre las concentraciones de CO₂ y O₂ con la finalidad de describir la interacción entre la respiración del producto, la permeabilidad del empaque y el medio ambiente.

Ecuaciones de estado transitorio

Un modelo simple basado en el balance de masa requiere que:



Por lo tanto, las ecuaciones de balance de masa para el CO₂ y el O₂ son:

$$\left(\frac{M_{O_2} PV}{100RT} \right) \left(\frac{d[O_2]_{pkg}}{dt} \right) = \frac{AP_{O_2}}{x} ([O_2]_{atm} - [O_2]_{pkg}) p_{atm} - WR_{O_2} \quad (1.26)$$

$$\left(\frac{M_{CO_2} PV}{100RT} \right) \left(\frac{d[CO_2]_{pkg}}{dt} \right) = \frac{AP_{CO_2}}{x} ([CO_2]_{atm} - [CO_2]_{pkg}) p_{atm} + WR_{CO_2} \quad (1.27)$$

Donde M_x = peso molecular del gas x , P (Pa) = presión del sistema, p_{atm} (Pa) = presión atmosférica, V (L) = volumen del sistema, T (K) = temperatura, A (m²) = área, x = espesor de la película, P_x (mol m m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) = permeabilidad al gas x , W (kg) = peso del vegetal, $[O_2]_{pkg}$, $[O_2]_{atm}$ y $[CO_2]_{pkg}$, $[CO_2]_{atm}$ denotan las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono dentro y fuera del empaque respectivamente. Las ecuaciones 1.25 y 1.26 son ecuaciones diferenciales de primer orden que pueden resolverse fácilmente usando una computadora. Estas ecuaciones se usan para describir el estado transitorio durante el proceso de modificación pasiva, permitiendo integrar las fluctuaciones de temperatura en el empaqueo en AM.

Las ecuaciones pueden ser fáciles de adaptar a situaciones físicas particulares a través de la aplicación de condiciones límite iniciales. Por ejemplo las condiciones iniciales para la modificación pasiva son a $t = 0$ $[O_2]_{pkg} = 21\%$ y $[CO_2]_{pkg} = 0.03\%$. Cabe notar que las velocidades de respiración R_{O_2} y R_{CO_2} son funciones de la concentración de O_2 y CO_2 respectivamente, las cuales pueden ser expresadas usando el modelo de cinética enzimática propuesto por Lee et al. (1991) (ec. 1.28).

$$R_{O_2} / R_{CO_2} = \frac{V_m [O_2]}{K_m + \left(1 + \left[\frac{CO_2}{K_i} \right] \right) [O_2]} \quad (1.28)$$

Ecuaciones de estado estacionario

Cuando los términos acumulativos son 0 (cero) las ecuaciones 1.26 y 1.27 son reducidas a ecuaciones de estado estacionario:

$$WR_{O_2} = \frac{AP_{O_2}}{x} \left([O_2]_{atm,s} - [O_2]_{pkg,s} \right) P_{atm} \quad (1.29)$$

$$WR_{CO_2} = \frac{AP_{CO_2}}{x} \left([CO_2]_{atm,s} - [CO_2]_{pkg,s} \right) P_{atm} \quad (1.30)$$

Donde los subíndice atm,s y pkg,s denotan concentraciones de gases en condiciones de estado estacionario. Las ecuaciones 1.29 y 1.30 describen la condición de equilibrio para el sistema de empaque en AM, el cual es alcanzado cuando la velocidad de respiración (R_{O_2} y R_{CO_2}) se iguala a la velocidad de difusión de O_2 y CO_2 a través del empaque. En algunas situaciones, el estado estacionario es alcanzado en un lapso de dos días, pero en algunos productos que son almacenados por largos periodos, el comportamiento dinámico es más importante que el comportamiento en estado estacionario. Para aplicar las ecuaciones 1.29 y 1.30 como ecuaciones de diseño, es necesario no perder de vista la cantidad de variables independientes y de diseño que están disponibles. En este caso, existe un total de 11 variables:

R_{CO_2}, R_{O_2}, W	Asociadas con el producto
P_{CO_2}, P_{O_2}, A y x	Asociadas con el empaque
$[O_2]_{atm}, [O_2]_{pkg,s}, [CO_2]_{atm}, [CO_2]_{pkg,s}$	Asociadas con condiciones ambientales

Aunque la temperatura no se muestra explícitamente, ésta implica una variable que afecta la velocidad de respiración y la permeabilidad de los empaques a los gases. Una vez que el producto y la temperatura se han definido, seis de las 11 variables están establecidas ($R_{CO_2}, R_{O_2}, [O_2]_{pkg,s}$ y $[CO_2]_{pkg,s}, T, W$). Se asume que $[O_2]_{pkg,s}$ y $[CO_2]_{pkg,s}$ son las concentraciones óptimas de almacenamiento. Con seis variables fijas y 2 ecuaciones que satisfacer, sólo existen 3 variables de diseño (solo 3 de las 5 variables restantes). Por ejemplo, si se seleccionan condiciones específicas para W, A y x , los coeficientes de permeabilidad (P_{O_2} y

P_{CO_2}) deben determinarse con las ecuaciones 1.29 y 1.30. Las ecuaciones proveen un significado conveniente, ya que permiten descartar películas no adecuadas para una aplicación en particular.

Dividiendo la ecuación 1.30 entre la ecuación 1.29 se obtiene:

$$\frac{R_{CO_2}}{R_{O_2}} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \right) \frac{[CO_2]_{pkgs}}{21 - [O_2]_{pkgs}} \quad (1.31)$$

Donde se asume que las concentraciones de $[O_2]_{atm}$ y $[CO_2]_{atm}$, son 21% y 0.03% respectivamente. Si el $CR = R_{CO_2}/R_{O_2} = 1$ y la relación $P_{CO_2}/P_{O_2} = \beta$, la ecuación 1.30 puede ser escrita como:

$$[CO_2]_{pkgs} = 1/\beta(21 - [O_2]_{pkgs}) \quad (1.32)$$

La ecuación 1.32 puede representarse como una línea recta con pendiente β en una gráfica de $[CO_2]$ contra $(21 - [O_2]_{pkgs})$. Como ejemplo de aplicación, las coliflores requieren de un $\beta = 5$; si se tiene una película con un β diferente ($\beta = 2$), ésta debe ser descartada para empacar coliflores. Sin embargo, no hay garantía que la película con $\beta = 5$ trabaje bien para la coliflor, ya que los valores de la P_{CO_2} y P_{O_2} deben ser determinados, resolviendo las ecuaciones 1.29 y 1.30 simultáneamente. La satisfacción de la ecuación 1.32 es un requerimiento necesario pero no suficiente para seleccionar una película polimérica adecuada.

Sobre la base de esta información, se plantean los objetivos y la hipótesis del presente trabajo.

HIPOTESIS:

Es posible describir el cambio en la concentración de gases, de vegetales empacados en atmósferas modificadas, mediante un modelo matemático que integre el efecto de la temperatura (T), la humedad relativa (HR) y la permeabilidad del tejido a los gases (β_x) como variables del sistema.

OBJETIVO GENERAL:

- Obtener un modelo matemático que permita predecir el cambio en la concentración de gases con respecto al tiempo en nopales empacados en atmósferas modificadas pasivas y semiactivas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar la influencia de la T y la HR sobre la P_x , la R_x y la β_x e incluirlas mediante funciones a un modelo matemático general.
- Modelar el perfil de concentración de gases en función de la T, HR, β_x , R_x y P_x de nopales empacados en atmósferas modificadas.

El modelo debe ser capaz de determinar:

- El tiempo necesario para alcanzar condiciones de pseudo-equilibrio en la atmósfera interna del empaque.

- Las características de permeabilidad, espesor y dimensiones óptimas de la película a emplear para el empaqueo de productos hortofrutícolas.

Bibliografía

- Abdul-Raouf, U. M., Beuchat, L. R. and Ammar, M. S., 1993. Survival and growth of *Escherichia coli* 0157:H7 on salad vegetables. *Applied and Environmental Microbiology*, 59: 1999-2006.
- Ballantyne, A., Stark, R. and Selman, J. D., 1988. Modified atmosphere packaging of shredded lettuce. *International Journal of Food Science and Technology*, 23: 267-274.
- Bariga, M. I., Trachy, G., Willemot, C. and Simard, R. E., 1991. Microbial changes in shredded iceberg lettuce stored under controlled atmospheres. *Journal of Food Science*, 56: 1586-1588.
- Beaudry, R. M., 2000. Response of Horticultural commodities to low oxygen: limits to the expanded use of modified atmosphere packaging. *HortTechnology*, 10 (3): 491-500.
- Beaudry, R. M., 1999. Effect of O₂ and CO₂ partial pressure on selected phenomena affecting fruit and vegetable quality. *Postharvest Biology and Technology*, 15: 293-303.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., 1987. *Transport Phenomena*. Edit. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Brackett, R. E., 1987. Microbial consequences of minimally processed fruits and vegetables. *Journal of Food Quality*, 10: 195-206.
- Carlin, C., Nguyen-The, C., Cudennec, P. and Reich, M., 1989. Microbiological spoilage of fresh, ready-to-use grated carrots. *Sciences des Aliments*, 9: 371-386.
- Carlin, E., Nguyen-The, C., Hilbert, G. and Chambroy, Y., 1990. Modified atmosphere packaging of fresh, "ready-to-use" grated carrots in polymeric films. *Journal of Food Science*, 55:1033-1038.
- Church, I. J. and Parson A. L., 1995. Modified atmosphere packaging technology: A review. *Journal of Science and Food Agriculture*, 67: 143-152.
- Coyne, F. P., 1932. The effect of carbon dioxide on bacterial growth with special reference to the preservation of fish. Part I. *Journal of the Society of Chemical Industry, London*, 51: 119-21T. 4.
- Coyne, F. P., 1933. The effect of carbon dioxide on bacterial growth with special reference to the preservation of fish. Part II. *Journal of the Society of Chemical Industry, London*, 52: 19-24T.
- Crank, J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Univ. Press. Oxford.
- Deily, K. R. and Rizvi, S. S. H., 1981. Optimization of parameters for packaging of fresh peaches in polymeric films. *Journal of Food Processing* 5 (1): 23-41.
- Enfors, S. O. and Molin, G., 1988. The influence of high concentrations of carbon dioxide on the germination of bacterial spores. *Journal of Applied Bacteriology*, 45: 279-285.
- Farber, J. M., 1991. Microbiological aspects of modified atmosphere packaging technology- A review. *Journal of Food Protection*, 54: 58-70.

- Francis, G. A., Thomas C. and O'Beirne D., 1999. The microbiological safety of minimally processed vegetables. *International Journal of Food Science and Technology*, 34: 1-22.
- Giese, G., 1997. How Food Technology covered Modified-Atmosphere packaging over the years. *Food Technology*, 51 (6): 76-77.
- Guevara J. C., Yahia M. E. y Brito F. E., 2000. Modified atmosphere packaging of nopalitas (*Opuntia sp.*) IIF IIR conference postharvest technology: pages 21-26. Murcia España.
- Guevara, J.C., Yahia, E.M., Brito de la Fuente, E., 2001. Modified atmosphere packaging of prickly pear cactus stems (*Opuntia spp.*). *Food Science and Technology*, 34 (7): 445-451.
- Guevara, J.C., Yahia, E. M., Brito, E., Biserka, S., 2003. Effects of elevated concentrations of CO₂ in modified atmosphere packaging on the quality of prickly pear cactus stems (*Opuntia spp.*). *Postharvest Biology and Technology*, 29 (2): 167-176.
- Gill, O. and Harrison C., 1937. The storage life of chilled carcasses under carbon dioxide. *Meat Science*, 16: 313-324.
- Hardenburg, R. E., Watada, A. E. and Wan, C. Y., 1986. The commercial storage of fruits, vegetables and florist and nursery stocks. EU. *Agricultural Handbook* 66.
- Hayakawa, K., Henig, Y. S. and Gilbert, S.G., 1975. Formulae for predicting gas exchange for fresh products in polymeric film packaging. *Journal of Food Science*, 40: 186-191.
- Hintlian, C. B. and Hotchkiss, J. H., 1986. The safety of modified atmosphere packaging- A review. *Food Technology*, 40: 70-76.
- Hotchkiss, J. H., 1988. Experimental approaches to determining the safety of food packaged in modified atmospheres. *Food Technology*, 42: 55-64.
- Huxsoll, C. C. and Bolin, H. R., 1989. Processing and distribution alternatives for minimally processed fruit and vegetables. *Food Technology*, 43 (2): 124-128.
- Jurin, V. and Karel, M., 1963. Studies on control respiration of McIntosh apples by packaging methods. *Food Technology*, 17: 104-108.
- Kader, A., and Watkins, C. B., 2000. Modified atmosphere packaging toward 2000 and beyond. *HortTechnology*, 10 (3): 483-490.
- Kader, A. A., 1987. Respiration of gas exchange in vegetable. In: *Post Harvest Physiology of Vegetables*. J. Weichmann Edirt. Marcel Dekker. New York.
- Kader A. A., Zagory, D. and Kerbel, E. L., 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28: 1-30
- Kallander, K. D., Hitchins, A. D., Lancette, G. A., Schmiegl, J. A., Garcia, G. R., Solomon, H. M. and Sofos, J. N., 1991. Fate of *Listeria monocytogenes* in shredded cabbage stored at 5 and 25 °C under a modified atmosphere. *Journal of Food Protection*, 54: 302-304.
- Lee, D. S., Hagggar, P. E., Lee, J. and Yam, K. L., 1991. Model for fresh products respiration in modified atmosphere based on principles of enzyme Kinetics. *Journal of Food Science* 56 (6): 1580-1585.
- Myers, R. A., 1989. Packaging considerations for minimally processed fruits and vegetables. *Food Technology*, 43 (2): 120-126.

- Omary, M. B., Testing, R. E, Barefoot, S. F. and Rushing, J. W., (1993). Packaging effects on growth of *Listeria innocua* in shredded cabbage. *Journal of Food Science*, 58: 623-626.
- Phillips, C. A., 1996. Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *International Journal of Food Science and Technology*, 31: 463-479.
- Powrie, W. D. and Skura, B. J., 1991. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. In modified atmosphere packaging of foods, B. Ooraikul and M. E. Stiles Edit. Ellis Horwood, New York.
- Robertson, G. L., 1992. Packaging of horticultural products. In: *Food Packaging: principles and practice*. Edit. Mercel Dekker New York, 183-255.
- Saravacos, D. E., 1995. Mass Transfer Properties of Foods. In: *Engineering Properties of Foods*. 2° Edition, Edited by Rao, M.A. and Rizvi, S.S.H., Mercel Dekker, Inc., New York.
- Solomon, H. M., Kautter, D. A., Lilly, T. and Rhodedamel, E. J., 1990. Outgrowth of *Clostridium botulinum* in shredded cabbage at room temperature under a modified atmosphere. *Journal of Food Protection*, 53: 831-833.
- Veeraju, M. and Karel, M., 1966. Controlling atmosphere in fresh-fruit package. *Modern Packaging*, 40: 168, 170, 172, 174, 254.
- Vieth, W. R., 1991. *Diffusion In and Through Polymers*. Hanser, New York.
- Yahia, K.E., 1998. Modified and controlled atmosphere for tropical fruits. *Horticultural Reviews*, 22: 123-183.
- Zagory, D. and Kader, A. A., 1988. Modified atmosphere packaging of fresh produce. *Food Technology*, 42: 70-77.

CAPÍTULO II. CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CELDA DE DIFUSIÓN

Resumen

Se construyó una celda de difusión de acrílico acondicionada con cuatro válvulas de dos vías y un manómetro para controlar la presión. La celda quedó compuesta por dos cámaras divididas por la película a prueba. Para determinar la permeabilidad al O_2 y al CO_2 , en una de las cámaras se inyectó un volumen de N_2 (1 atm) y en la otra igual cantidad del gas a prueba. Se utilizó un analizador de gases portátil para determinar la concentración en la cámara. Los empaques analizados consistieron en películas de polietileno de alta (HDPE) y baja (LDPE) densidad. El espesor de las películas se determinó utilizando un micrómetro Starrett (The L.S. Starrett Co., LTD. Jedburg Scotland). Al analizar la permeabilidad al CO_2 (P_{CO_2}) y al O_2 (P_{O_2}) de las diferentes películas recolectadas, se encontró que los valores de P_{CO_2} y P_{O_2} se encuentran dentro del orden de magnitud reportado en la bibliografía, lo cual confirma el funcionamiento adecuado de la celda construida. Los tiempos de análisis en este estudio (30 min) son menores que los reportados en otros estudios (h o d) similares.

Introducción

Pocos son los trabajos relacionados con la construcción de un equipo cuya finalidad es determinar la permeabilidad de películas poliméricas utilizadas como empaques. Aunado a esto, la adecuada selección de materiales de empaque destinados a alimentos, requiere del conocimiento de las propiedades funcionales. De importancia particular son las permeabilidades al O_2 (P_{O_2}), al CO_2 (P_{CO_2}) y al vapor de agua (P_{H_2O}). Por otro lado, la metodología aplicada a la determinación de las características de permeabilidad de películas plásticas y de materiales de empaque se ha puesto a prueba en numerosas investigaciones.

Karel et al. (1962) reportan la construcción de una celda de difusión con la finalidad de determinar la permeabilidad a los gases de varias películas flexibles utilizadas como empaques en la industria de alimentos (polipropileno, mylar y fluorocarbono). Las determinaciones de la permeabilidad se basaron en el método de incremento en la concentración, con la modificación de la aplicación de análisis cromatográfico. Entre las ventajas que presenta este método están la de a) incrementar la sensibilidad y precisión, b) reducir el tiempo de análisis, c) la posibilidad de muestreos repetidos de los gases en la celda de prueba, d) la posibilidad de determinar el tiempo necesario para establecer la transferencia de gases en estado estacionario y e) una mayor versatilidad. Jurin y Karel (1963) aplicaron la técnica descrita anteriormente y consideraron condiciones de estado estacionario durante el empaque de manzana en atmósferas modificadas (AM) (la velocidad de consumo de O_2 es igual a la velocidad de permeación de este gas a través del empaque) para determinar en forma teórica la concentración de gases al equilibrio para este sistema.

Gilbert y Pegaz (1969) describen la construcción de una celda de difusión utilizando el modelo de Karel et al. (1962).

Beaudry et al. (1992) reportaron en forma detallada las características de la celda de difusión utilizada para determinar la permeabilidad de películas poliméricas a los gases. La prueba consiste en colocar la película a prueba en la celda en forma de barrera semisellante, quedando la celda dividida en dos cámaras. Una cámara contiene el gas de prueba a una presión elevada (específica) y la otra cámara a baja presión recibe el gas permeante.

En el proceso manométrico reportado por la ASTM, la cámara de baja presión es evacuada y la transmisión del gas a través del espécimen se indica mediante un cambio en la presión. En el procedimiento volumétrico, la cámara de baja presión se mantiene a presión atmosférica y la transmisión del gas se indica mediante un cambio en el volumen. Los cálculos, unidades y definiciones vienen dadas en la metodología estándar D 1434-82 (ASTM, 1998).

Otro método es el que emplea un sensor culombimétrico con el cual sólo se determina la permeabilidad al oxígeno de películas poliméricas. En esta técnica, la velocidad de transmisión al gas se determina después de que la muestra ha sido equilibrada en un ambiente seco ($< 1\%$ HR). La película es colocada como una barrera semisellante entre las dos cámaras a presión atmosférica. Una de las cámaras se purga con una corriente de N_2 , mientras que la otra cámara contiene oxígeno. Conforme el oxígeno permea a través de la película dentro del gas acarreador (N_2), éste es transportado hacia el detector culombimétrico, donde se produce una corriente eléctrica. La magnitud de tal corriente es proporcional a la cantidad de oxígeno que fluye a través del detector.

En base a lo anterior y tomando en cuenta que un envase o empaque de alimentos es una estructura diseñada para contener al producto, protegerlo, facilitar su transporte, promoverlo y considerando que en México no existe el equipo y la infraestructura adecuadas para determinar las características de permeabilidad de los empaques. Los objetivos del presente capítulo son:

1. Construir una celda de difusión para estudiar la permeabilidad de los envases flexibles a los gases.
2. Evaluar el funcionamiento de la celda de difusión construida.

La construcción de la celda de difusión, es primordial para evaluar el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre las características de permeabilidad de los empaques utilizados para empacar nopales en AM y así generar el modelo matemático.

Materiales y métodos

Construcción de la celda de difusión

Para la construcción de la celda de difusión se refirió inicialmente a la bibliografía, obteniendo algunos datos sobre dimensiones, formas y materiales utilizados en previas investigaciones. Al analizar el artículo publicado por Jurin y Karel (1963), se obtiene una idea general de la forma que debe tener la celda, la cual debe estar dividida por la película en dos cámaras, una de las cuales debe contener N_2 y la otra el gas de prueba (CO_2 u O_2) manejando presiones de una atmósfera en ambas cámaras, lo cual facilita el cálculo y el manejo del sistema, además de eliminar posibles daños a la integridad de la película. También se reporta cómo realizar la determinación y algunos tiempos de duración de la misma. En un estudio posterior (Beaudry et al., 1992), se reportan la forma y las dimensiones de la celda utilizada, misma que consta de dos piezas circulares de 8 cm de diámetro y 0.5 cm de profundidad. Las dos cámaras generadas de 25 mL eran separadas por la película de prueba, de la cual 50 cm^2 estaban expuestas en ambas cámaras y selladas mediante un empaque.

La celda con la que se realizaron las pruebas fue construida de acrílico y tiene una forma cuadrada con dimensiones de 12 x 12 cm con una celda interior de 5 x 5 cm (figura 2.1). Las dos cámaras quedaban divididas por la película a evaluar, de la cual 25 cm^2 eran expuestas en ambas cámaras. La película, junto con 2 empaques de neopreno (que cubrían el borde de la celda), fueron sellados utilizando 4 tornillos de acero inoxidable colocados en las esquinas de la celda para ejercer la presión necesaria.

Una vez generado el armazón, se procedió a idear el sistema de inyección o introducción de gases, para lo cual se utilizó un sistema de válvulas swagelok. Se realizaron perforaciones para introducir un tubo de 0.3175 cm de diámetro, se fijó un par de ferrules en ambas caras de la celda; una vez colocados los ferrules se instaló el tubo, al cual se le adaptó una conexión macho que fue conectada a la válvula de control de paso (figura 2.2). El control de la presión en cada una de las cámaras se logró con el uso de un manómetro, conectado a ambas cámaras de la celda de difusión.

Una vez concluido el sistema, todas las uniones metálicas se sellaron con resina epóxica a la parte de acrílico. La presencia de fugas en el sistema, se determinó mediante inmersión de la celda previa presurización con aire en agua. En la figura 2.3 se presenta una diapositiva de la celda de difusión construida; a) acoplada al manómetro, b) acoplada al detector, c) vista aérea y d) vista lateral.

Evaluación de la celda de difusión

Polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), dos diferentes tipos de películas utilizadas como empaques en la industria de alimentos en México; fueron recolectados.

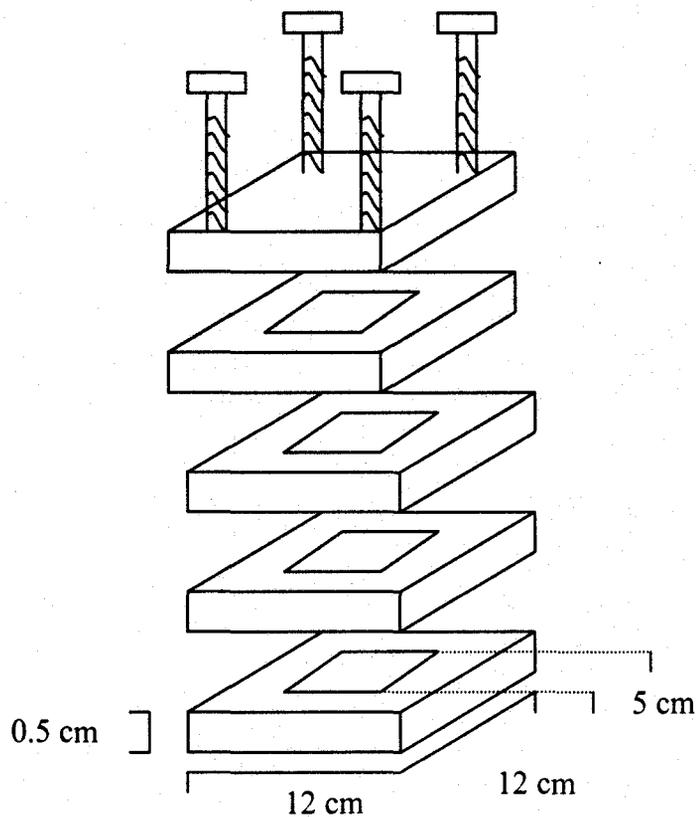


Figura 2.1. Descripción del sistema inicial de la celda de difusión.

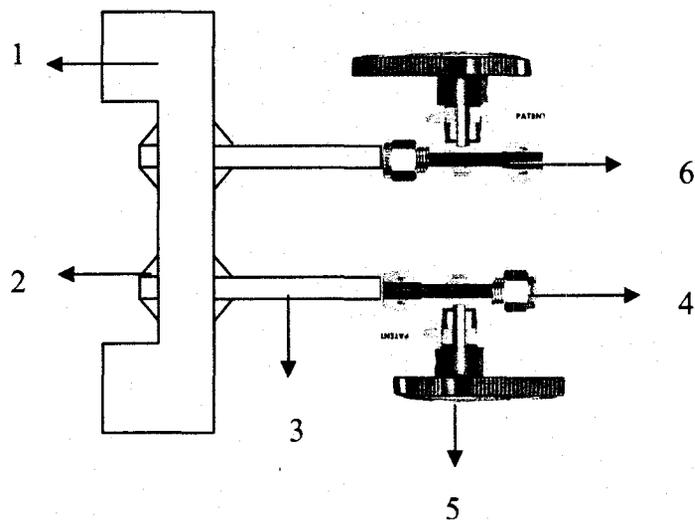


Figura 2.2. Descripción de las partes que integran la celda de difusión construida. 1= Parte de acrílico, 2=Ferrul, 3=Tubo de cobre, 4=Conexión macho, 5=Válvula de control y 6=Conexión hembra.

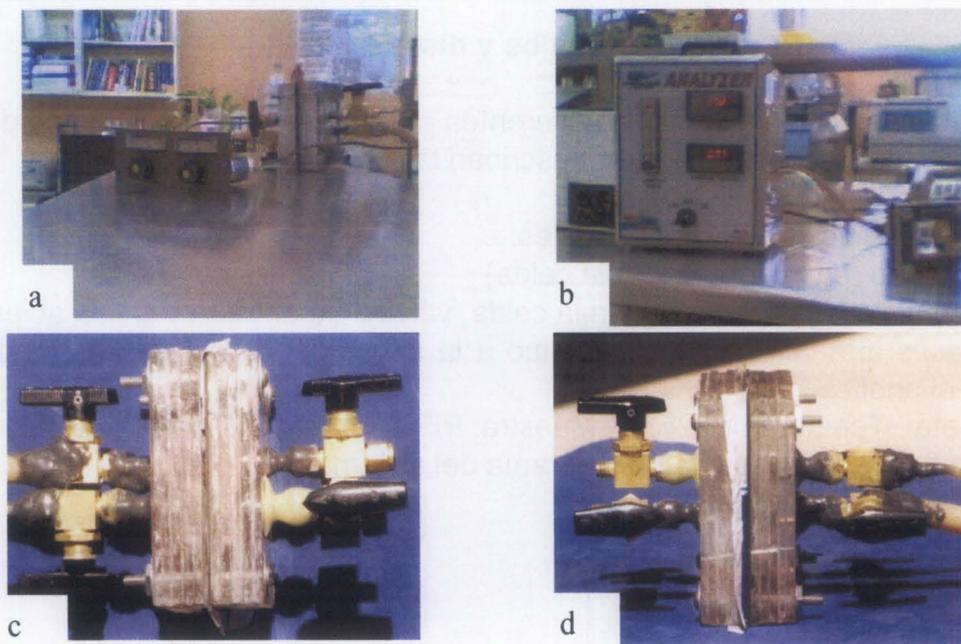


Figura 2.3. Celda de difusión: a) acoplada al manómetro, b) acoplada al detector, c) vista aérea y d) vista lateral.

Medición de la permeabilidad al O₂ y al CO₂

La permeabilidad al O₂ y al CO₂ se determinó por duplicado con la celda construida. Los cálculos, unidades y definiciones vienen dadas en la metodología estándar D 1434-82 (ASTM, 1998). Esta metodología indica que se debe determinar la mejor línea recta a través de los puntos obtenidos. Además se señala que la precisión depende de forma impredecible de la combinación del material y el gas que será evaluado. La repetibilidad y la reproducibilidad para esta prueba es de aproximadamente del 95%. Con base en esta información, se presenta todos los valores de las diferentes determinaciones de permeabilidad.

En la determinación, se empleó nitrógeno, oxígeno super-seco y dióxido de carbono, todos de alta pureza (99.9%) de marca AGA (AGA S. A. de C. V., México). Se empleó un analizador de gases portátil marca NITEC, modelo GA-20 (Nitec Inc., Cincinnati, OH) para determinar la concentración de O₂ y CO₂. El sensor de oxígeno consiste de una celda electroquímica de gas con un intervalo de 0-100 kPa y una precisión de ± 0.5 kPa. El sensor de CO₂ es de infrarrojo no dispersante con un intervalo de 0-100 kPa y una precisión de ± 0.2 kPa.

El espesor de las películas se determinó por duplicado utilizando un micrómetro Starrett (The L.S. Starrett Co., LTD. Jedburg Scotland) y el valor se expresó en centímetros.

Análisis estadístico

El análisis estadístico se basó en análisis de varianza de un factor y en el estadístico de Tukey-Kramer HSD, realizando determinaciones por duplicado de cada una de las evaluaciones en cada una de las películas.

Resultados y discusión

Como etapa inicial, se evaluaron diferentes presiones con la finalidad de definir la más adecuada. A continuación se describen las pruebas desarrolladas:

Prueba No. 1 condiciones experimentales:

N₂: flujo continuo (gas conectado a la celda)

CO₂: flujo continuo (gas conectado a la celda, válvula de entrada y salida abiertas)

Flujo de gases al analizador: no continuo a la salida de la celda conteniendo N₂ conectada al analizador).

Presión: 2 atm. Temperatura 25 °C. Muestra: PEBD (espesor $2.5 \times 10^{-5} \text{ m} = 2 \text{ mil}$)

En la figura 2.4a se representa un diagrama del sistema.

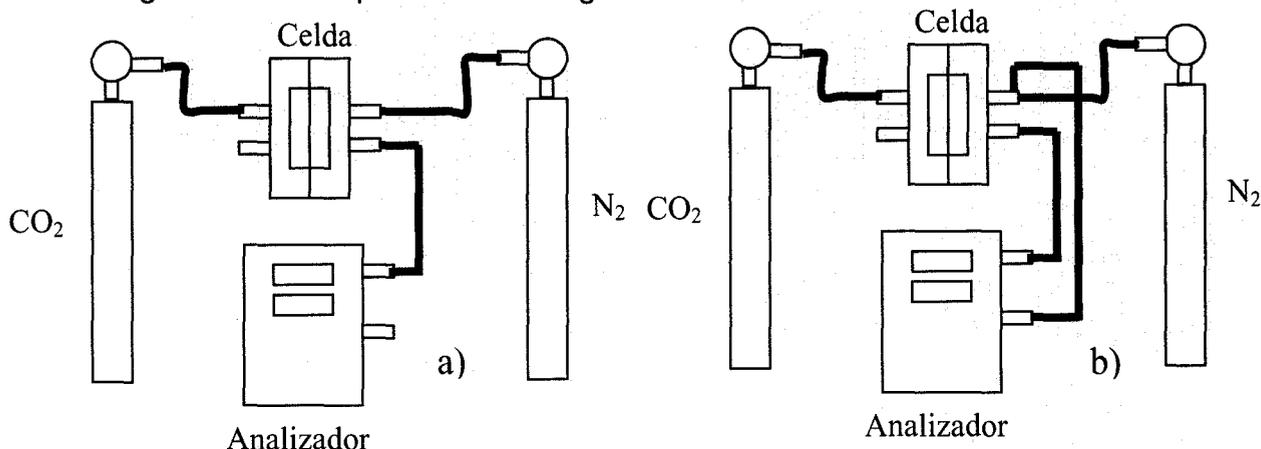


Figura 2.4. Diagrama del sistema

El primer ensayo mostró que era necesario una presión más baja, ya que físicamente la película se deformaba completamente, presentando fisuras y concavidad. En la tabla 2.1 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2.1. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.1)

Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)								
0	0.8	10	3.7	20	4.8	30	4.9	40	4.9
1	1.1	11	3.9	21	4.7	31	4.9	41	4.9
2	1.7	12	4.1	22	4.8	32	4.9	42	4.9
3	2.3	13	4.2	23	4.9	33	4.9	43	4.9
4	2.5	14	4.3	24	4.9	34	4.9	44	4.9
5	2.9	15	4.4	25	4.9	35	4.9	45	4.9
6	3.2	16	4.4	26	4.9	36	4.9	46	4.9
7	3.4	17	4.5	26	4.9	37	4.9		
8	3.0	18	4.7	25	4.9	38	4.9		
9	3.4	19	4.7	29	4.9	39	4.9		

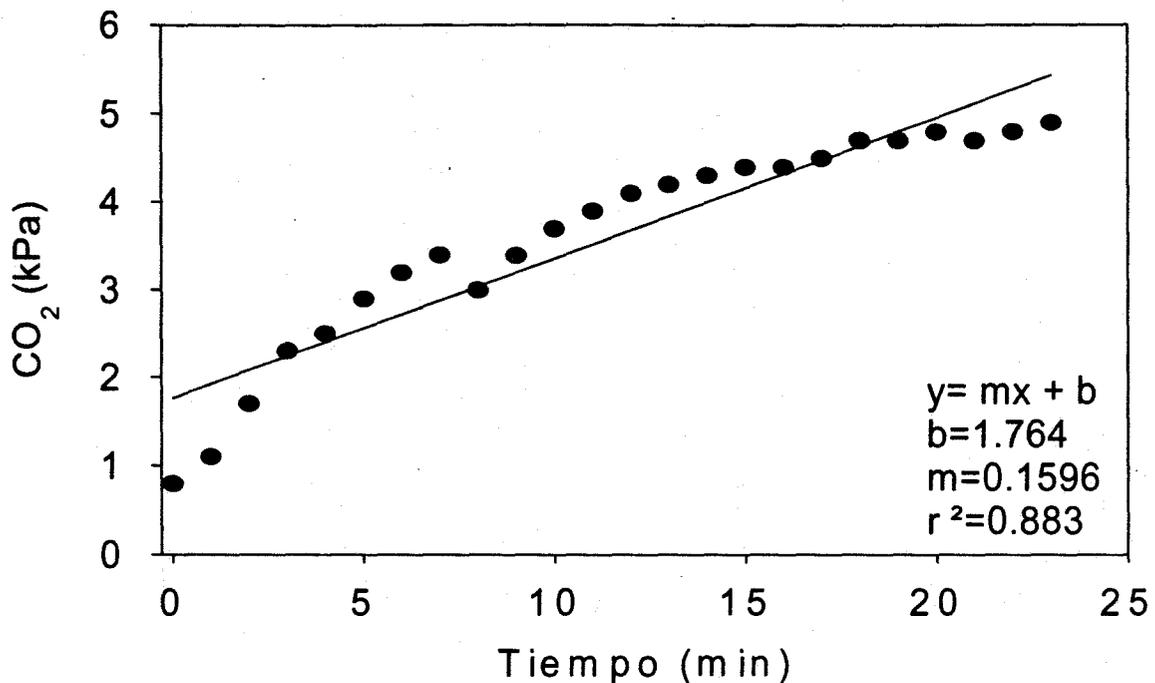


Figura 2.5. Regresión obtenida para la prueba 1.

Con base en esta prueba se determinó la permeabilidad de la película mediante la siguiente ecuación:

$$P = m \left(\frac{V}{RT} \right) \left(\frac{x}{A \Delta p} \right) \quad (2.1)$$

Donde m = pendiente de la gráfica (figura 2.5); V = el volumen de la celda (50 cm^3); R = constante de los gases ($\text{kPa cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T = temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$); x = espesor de la película (2 mil); A = área de la película (25 cm^2) y Δp = presión del sistema (2 atm).

La permeabilidad calculada fue: $P_{\text{CO}_2} = 2.65 \times 10^{-12} \text{ mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, el orden de magnitud es similar al reportado por Exama (1993); $P_{\text{CO}_2} = 1.24 \times 10^{-12} \text{ mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$. Cabe resaltar dos hechos importantes; las características finales de la película (con fisuras) y el tiempo relativamente corto de equilibrio. De esta prueba se puede concluir que a elevadas presiones de prueba existe la presencia de un efecto convectivo y no es 100% difusivo, siendo este último el efecto deseado.

Prueba No. 2 condiciones experimentales:

N_2 : Flujo continuo a través de la celda (válvulas abiertas).

CO_2 : Concentración estática en la celda (gas alimentado a la celda, la válvula de entrada y salida cerradas).

Flujo de gases al analizador: no continuo (salida de la celda conteniendo N_2 conectada al analizador).

Presión: 1 atm Temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Muestra: PEBD (espesor $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}$)

En esta prueba se encontró que en un tiempo de 18 minutos la concentración de CO₂ no se incrementaba más del 0.1%, debido a que no se permitía la acumulación de este gas en la celda conteniendo N₂.

La siguiente prueba fue dirigida para permitir la acumulación de CO₂ en la celda de N₂, los resultados se muestran en la tabla 2.2.

Prueba No. 3 condiciones experimentales:

N₂: Concentración estática en la celda

CO₂: Concentración estática en la celda.

Flujo de gases al analizador: sin conexión (inyección de la muestra extraída).

Presión: 1 atm Temperatura 25 °C.

Extracción: 3 mL de la cámara con N₂.

Tabla 2.2. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.3)

Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)	Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)	Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)
0	0.1	20	0.2	40	0.2
5	0.2	25	0.2	45	0.2
10	0.2	30	0.2	50	0.2
15	0.2	35	0.2		

De los resultados presentados en la tabla 2.2 se estableció que la cantidad de gas introducida al detector no era insuficiente, por lo que la siguiente prueba (No. 4) consistió en determinar los mililitros que deben ser extraídos de la celda con la finalidad de detectar un incremento en la concentración, los resultados se presentan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.4)

Extracción (mL)	CO ₂ (kPa)	Extracción (mL)	CO ₂ (kPa)
5	0.6	6	0.7
10	0.7	6	0.7
5	0.6	6	0.7
7.5	0.7	5	0.6

De acuerdo con los resultados, se estableció que la cantidad óptima de gas a inyectar al analizador debe ser de 6 mL.

La prueba No. 5 consistió en realizar la determinación con respecto al tiempo, extrayendo 6 mL de la celda de difusión conteniendo N₂, los resultados se presentan en la tabla 2.4.

Prueba No. 5 condiciones experimentales:

N₂: Concentración estática en la celda

CO₂: Concentración estática en la celda.

Flujo de gases al analizador: inyección de la muestra extraída.

Presión: 1 atm Temperatura 25 °C. Muestra: PEBD (espesor 2.5 x 10⁻⁵ m)

Extracción: 6 mL de la cámara con N₂.

Tabla 2.4. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.5)

Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)	Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)	Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)
0	0.1	20	0.7	40	1.6
5	0.3	25	0.9	45	1.6
10	0.3	30	1.2		
15	0.6	35	1.4		

De esta prueba, concluimos que conforme avanza la determinación, la concentración de CO₂ incrementa debido a una disminución en el volumen contenido en la cámara (efecto de concentración), por lo que se descarta esta opción.

Con base en los resultados hasta ahora obtenidos, se decidió conectar el sistema en forma continua. La entrada y la salida del analizador se conectan a la cámara de la celda que contiene N₂, circulando el gas que entra al analizador en forma continua.

Prueba No. 6 condiciones experimentales:

N₂: Concentración estática en la celda.

CO₂: Concentración estática en la celda.

Flujo de gases al analizador: recirculación en forma continua, de la cámara de N₂ al analizador (figura 2.4b).

Presión: 1 atm Temperatura 25 °C. Muestra: PEBD (espesor 2.5×10^{-5} m)

Tabla 2.5. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.6)

Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)								
0	0.1	10	0.8	20	1.2	30	1.5	40	1.5
1	0.3	11	0.8	21	1.2	31	1.5	41	1.5
2	0.4	12	0.9	22	1.2	32	1.5	42	1.5
3	0.4	13	0.9	23	1.2	33	1.5	43	1.5
4	0.5	14	1.0	24	1.2	34	1.5	44	1.5
5	0.6	15	1.0	25	1.2	35	1.5	45	1.5
6	0.6	16	1.0	26	1.4	36	1.5		
7	0.7	17	1.1	26	1.4	37	1.5		
8	0.7	18	1.2	25	1.4	38	1.5		
9	0.7	19	1.2	29	1.4	39	1.5		

A partir de los resultados reportados en la tabla 2.5 se determinó una P_{CO₂} para esta película de 2.13×10^{-12} mol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹. Si tomamos este resultado como referencia, es necesario determinar la reproducibilidad de éste.

Prueba No. 7 condiciones experimentales:

N₂: Concentración estática en la celda.

CO₂: Concentración estática en la celda.

Flujo de gases al analizador: recirculación en forma continua, de la cámara de N₂ al analizador (figura 2.4b).

Presión: 1 atm. Temperatura: 25 °C. Muestra: PEBD (espesor 2.5×10^{-5} m)

Tabla 2.6. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.7)

Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)								
0	0.1	10	1.1	20	1.8	30	2.1	40	2.3
1	0.2	11	1.2	21	1.8	31	2.1	41	2.3
2	0.3	12	1.3	22	1.8	32	2.1	42	2.3
3	0.4	13	1.4	23	1.9	33	2.1	43	2.3
4	0.4	14	1.4	24	1.9	34	2.2	44	2.3
5	0.5	15	1.5	25	1.9	35	2.2	45	2.3
6	0.7	16	1.5	26	2.0	36	2.2	46	2.3
7	0.9	17	1.6	27	2.0	37	2.2	47	2.3
8	1.0	18	1.6	28	2.0	38	2.2	48	2.3
9	1.0	19	1.6	29	2.0	39	2.2	49	2.3

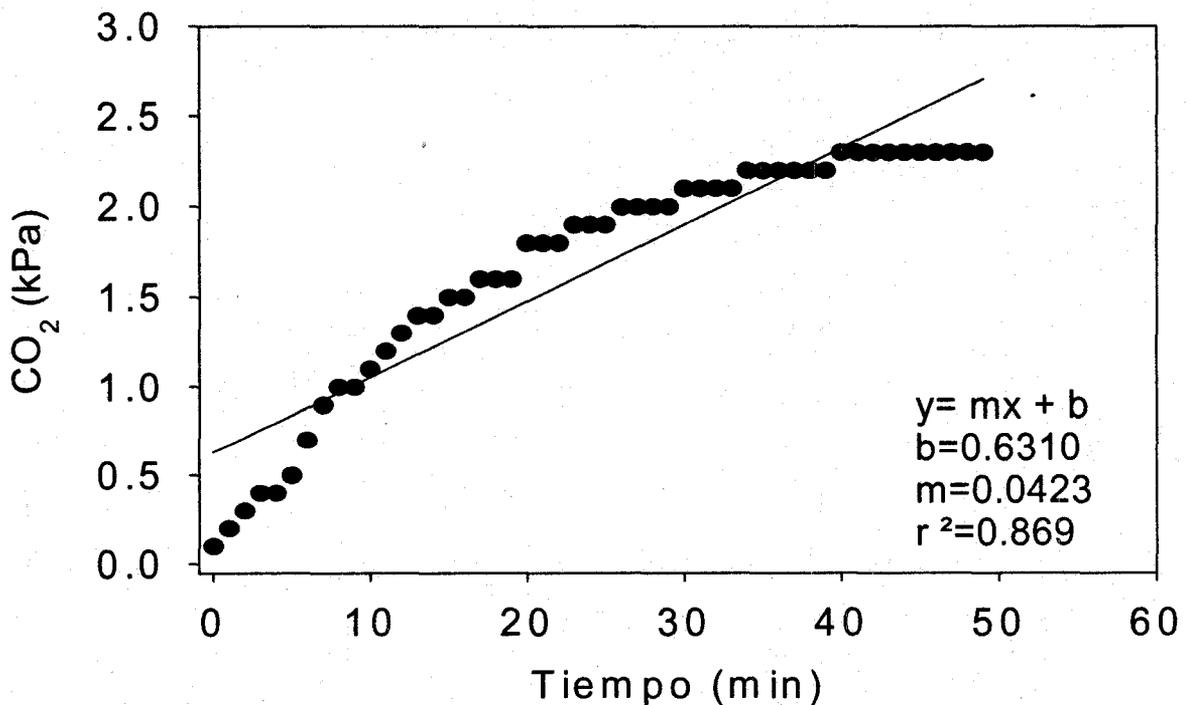


Figura 2.6. Modelo de regresión obtenido para la prueba No. 7

La pendiente de los resultados se muestra en la figura 2.6. La permeabilidad determinada mediante esta prueba resultó ser de 2.85×10^{-12} mol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, dicho valor resultó ser superior al reportado en la bibliografía 1.24×10^{-12} (Exama, 1993) y al determinado mediante la prueba anterior. Se observó nuevamente la deformación física de la película y probablemente una contribución convectiva no deseada, debido al flujo de gas que se introduce por las fisuras generadas a la otra cámara de la celda, por lo que se repitió la prueba a una presión menor.

Prueba No. 8 condiciones experimentales:

N₂: Concentración estática en la celda.

CO₂: Concentración estática en la celda.

Flujo de gases al analizador: recirculación en forma continua, de la cámara de N₂ al analizador (figura 2.4b).

Presión: 0.7 atm, Temperatura: 25 °C. Muestra: PEBD (espesor 2.5×10^{-5} m)

En la tabla 2.7 se presenta el incremento en la concentración obtenido para esta prueba. La concentración al equilibrio es menor al de la prueba anterior. Una disminución en la presión mantiene la integridad de la película, evitando cualquier efecto convectivo probable.

Tabla 2.7. Concentración de CO₂ en función del tiempo (Prueba No.8)

Tiempo (min)	CO ₂ (kPa)						
0	0.0	15	1.2	30	1.6	45	1.7
1	0.1	16	1.2	31	1.6	46	1.8
2	0.1	17	1.2	32	1.6	47	1.8
3	0.1	18	1.3	33	1.6	48	1.8
4	0.2	19	1.3	34	1.6	49	1.8
5	0.3	20	1.4	35	1.6	50	1.8
6	0.4	21	1.4	36	1.7	51	1.8
7	0.6	22	1.4	37	1.7	52	1.8
8	0.8	23	1.4	38	1.7	53	1.8
9	1.0	24	1.4	39	1.7	54	1.8
10	1.1	25	1.5	40	1.7	55	1.8
11	1.2	26	1.5	41	1.7		
12	1.2	27	1.5	42	1.7		
13	1.2	28	1.5	43	1.7		
14	1.2	29	1.5	44	1.7		

La pendiente de los resultados se muestra en la figura 2.7. La permeabilidad al CO₂ determinada resultó ser de 1.31×10^{-12} mol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, dicho valor es similar al reportado en la bibliografía 1.24×10^{-12} (Exama, 1993) y al determinado mediante la prueba anterior. Al realizar un análisis visual de la película, no se observó deformación ni fisuras. De esta manera quedó definida la presión de las pruebas.

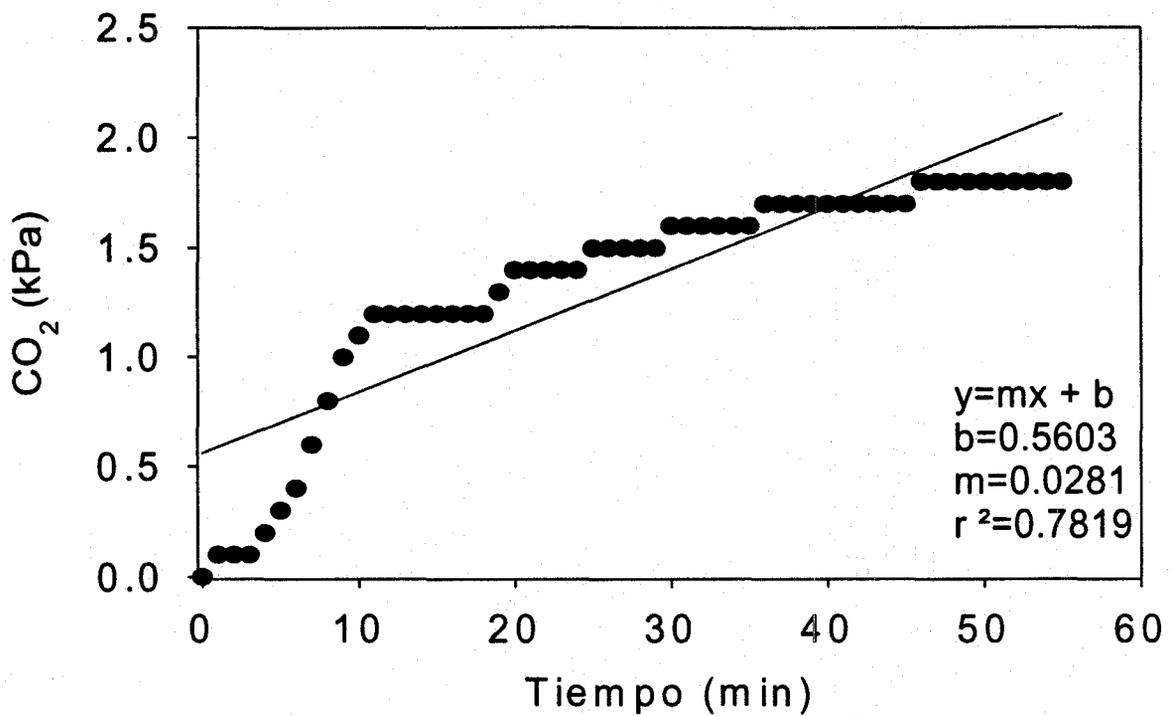


Figura 2.7. Modelo de regresión obtenido para la prueba No. 8

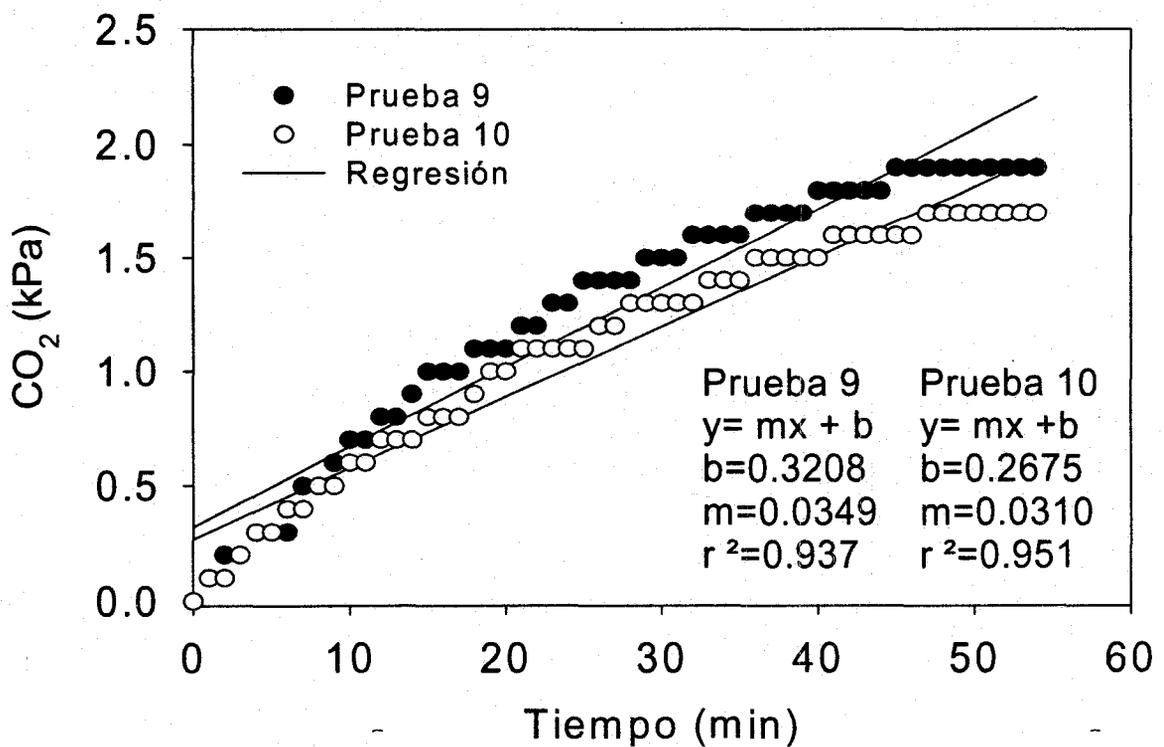


Figura 2.8. Modelo de regresión obtenido para las pruebas No. 9 y 10.

Las pruebas 9 y 10 se hicieron con la finalidad de corroborar el resultado obtenido, así como la eliminación del deterioro sobre la película.

Prueba No. 9 y 10 condiciones experimentales:

N₂: Concentración estática en la celda.

CO₂: Concentración estática en la celda.

Flujo de gases al analizador: recirculación en forma continua, de la cámara de N₂ al analizador (figura 2.4b).

Presión: 0.7 atm Temperatura: 25 °C. Muestra: PEBD (espesor 2.5 x 10⁻⁵ m)

De los valores de la pendiente (figura 2.8) las permeabilidades al CO₂ de las pruebas 9 y 10 fueron: 1.68 x 10⁻¹² y 1.49 x 10⁻¹² mol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, respectivamente.

En la tabla 2.8 se muestra el perfil de concentraciones de estas pruebas:

Tabla 2.8. Perfil de concentración vs tiempo (Prueba No.9 y 10)

Tiempo (min)	9 CO ₂ (kPa)	10 CO ₂ (kPa)	Tiempo (min)	9 CO ₂ (kPa)	10 CO ₂ (kPa)	Tiempo (min)	9 CO ₂ (kPa)	10 CO ₂ (kPa)
0	0	0	19	1.1	0.9	38	1.7	1.5
1	0.1	0.1	20	1.1	1.0	39	1.7	1.5
2	0.2	0.1	21	1.2	1.1	40	1.8	1.5
3	0.2	0.2	22	1.2	1.1	41	1.8	1.6
4	0.3	0.3	23	1.3	1.1	42	1.8	1.6
5	0.3	0.3	24	1.3	1.1	43	1.8	1.6
6	0.3	0.4	25	1.4	1.1	44	1.8	1.6
7	0.5	0.4	26	1.4	1.2	45	1.9	1.6
8	0.5	0.5	27	1.4	1.2	46	1.9	1.6
9	0.6	0.5	28	1.4	1.3	47	1.9	1.7
10	0.7	0.6	29	1.5	1.3	48	1.9	1.7
11	0.7	0.6	30	1.5	1.3	49	1.9	1.7
12	0.8	0.7	31	1.5	1.3	50	1.9	1.7
13	0.8	0.7	32	1.6	1.3	51	1.9	1.7
14	0.9	0.7	33	1.6	1.4	52	1.9	1.7
15	1.0	0.8	34	1.6	1.4	53	1.9	1.7
16	1.0	0.8	35	1.6	1.4	54	1.9	1.8
17	1.0	0.8	36	1.7	1.5	55	1.9	1.8
18	1.1	0.9	37	1.7	1.5			

Al analizar la permeabilidad al CO₂ determinada mediante las pruebas 8, 9 y 10 éstas resultan ser del mismo orden de magnitud (tabla 2.9).

El análisis estadístico de los datos (media, error típico y la desviación estándar) nos da un indicativo de repetitividad de los resultados (tabla 2.10), por lo que podemos definir que la técnica para determinar la permeabilidad al CO₂ ha quedado establecida.

Tabla 2.9. Permeabilidad obtenida mediante las pruebas 8, 9 y 10.

Prueba No.	Permeabilidad al CO ₂ x10 ¹² (mol m m ⁻² s ⁻¹ kPa ⁻¹ .)
8	1.35
9	1.68
10	1.49

Tabla 2.10. Análisis estadístico de las pruebas 8, 9 y 10.

Media	1.50 x 10 ⁻¹²
Error típico	9.49 x 10 ⁻¹⁴
Mediana	1.49 x 10 ⁻¹²
Moda	No determinado
Desviación estándar	1.63 x 10 ⁻¹³
Varianza de la muestra	1.71 x 10 ⁻¹⁵

Para determinar la permeabilidad al O₂ de una película de polietileno de baja densidad (PEBD), se utilizó la presión 0.7 atm, ya que no afecta la integridad de la película. La permeabilidad al O₂ obtenida fue de 4.66 x 10⁻¹² mol m m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹, al realizar el análisis a contra luz de la película ésta presentaba una serie de deformaciones (arrugas) muy pequeñas, lo cual pudo contribuir a la elevada permeabilidad presentada por la película. La figura 2.9 representa la regresión de los datos obtenidos para esta prueba.

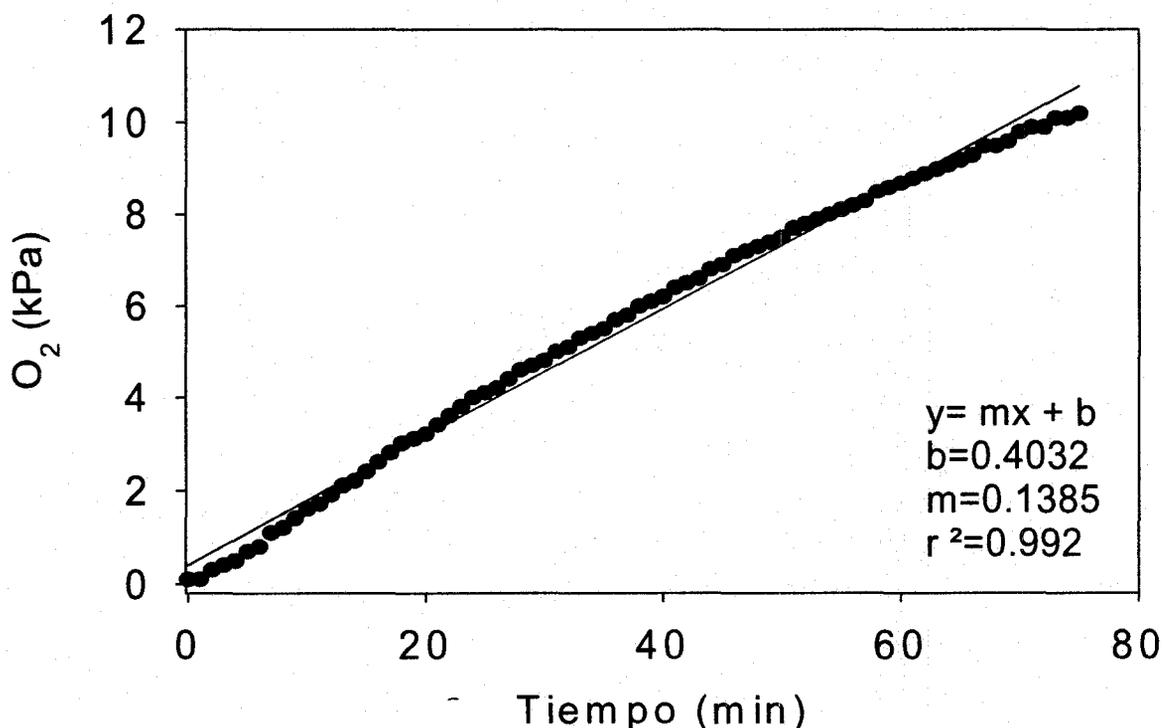


Figura 2.9. Modelo de regresión para la permeabilidad al O₂.

En la figura 2.10 se presentan los resultados obtenidos después de estandarizar la técnica sobre películas de polietileno de alta densidad (PEAD). El valor de las pendientes hace suponer que la permeabilidad de las películas será muy parecida, además de mostrar que hay reproducibilidad en la técnica.

Al analizar la tabla 2.11 se puede observar que la permeabilidad al O₂ es muy alta, por otro lado la desviación estándar y el error estándar nos corroboran que hay reproducibilidad en la prueba.

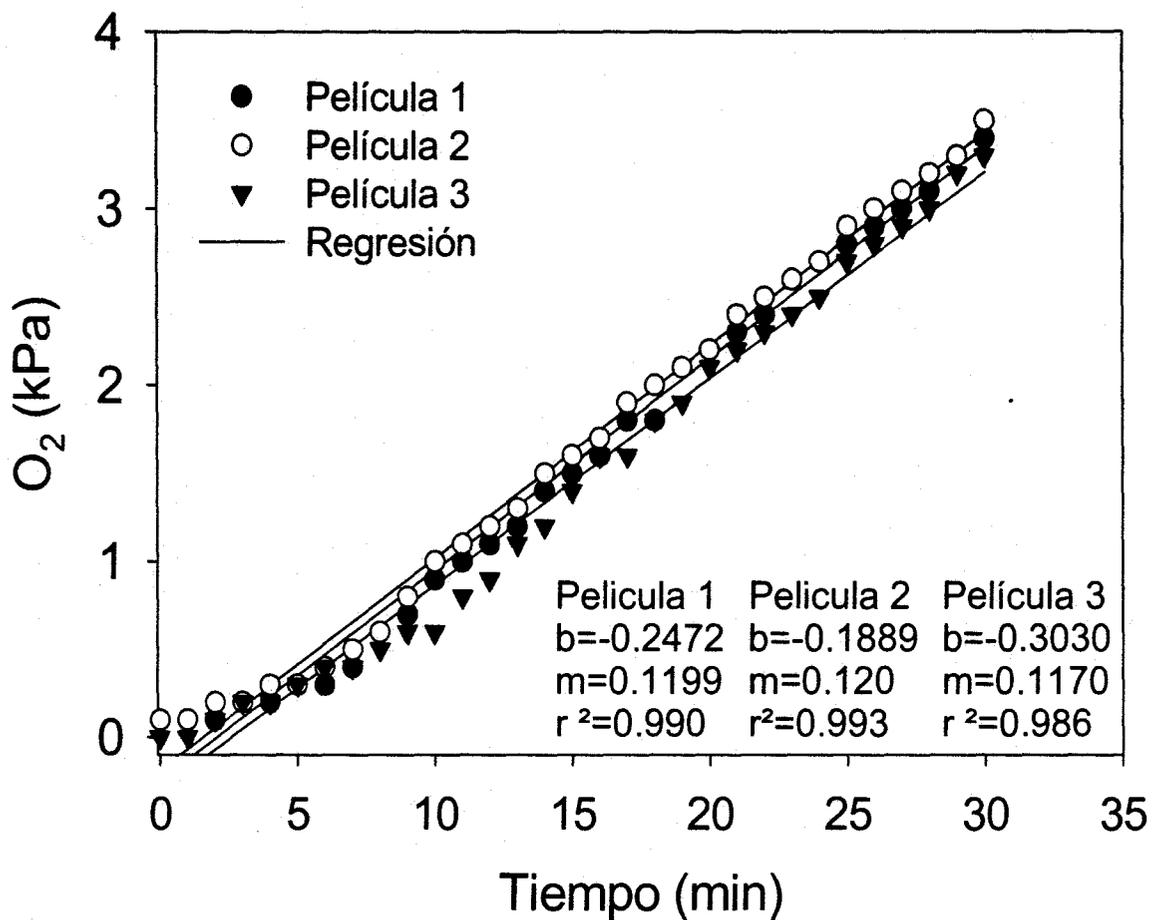


Figura 2.10. Modelo de regresión para la permeabilidad al O₂.

Tabla 2.11. Permeabilidad al O₂ determinada para 3 películas del mismo lote.

Película	Permeabilidad x 10 ¹² (mol m ⁻² s ⁻¹ kPa ⁻¹)
1	3.76
2	3.73
3	3.64

Tabla 2.12. Análisis estadístico de la P_{O2} de las películas 1 al 3

Media	3.71 x 10 ⁻¹²
Error típico	3.56 x 10 ⁻¹⁴
Mediana	2.44 x 10 ⁻¹
Moda	N/A
Desviación estándar	6.18 x 10 ⁻¹⁴
Varianza	2.49 x 10 ⁻¹⁶

Conclusiones

Tanto la P_{O2} como la P_{CO2} determinadas con la celda construida en el presente estudio se encuentran en el orden de magnitud reportado en la bibliografía lo cual indica un buen funcionamiento de la celda.

La celda construida:

- Es adecuada para determinar la P_{O2} y la P_{CO2} de películas poliméricas.
- Se puede emplear para la selección y el control de la película de empacado de productos alimenticios.
- Se logró disminuir los tiempos de análisis de horas y en algunos casos de días a minutos.
- El costo total del equipo es mucho menor que el de las metodologías estándar. El costo aproximado de la celda es de \$100.00, el detector de \$40,000.00 y el costo de los gases por prueba es de menos de \$50.00. Este costo es sumamente bajo al compararlo con los equipos estándar en venta por hasta \$250,000.00 y aquellos que emplean un cromatógrafo de gases para determinar los cambios de concentración de gases. El espacio ocupado por todo el equipo se reduce a 0.25 m²
- Nuestro equipo tiene límites de detección sumamente bajos.

Bibliografía

- ASTM, 1998. Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, Designation D1434-82. Washington.
- Beaudry, R. M., Cameron, A. C., Shirazi, A. and Lange, D. L., 1992. Modified atmosphere packaging of blueberry fruit: Effect of temperature on packages oxygen and carbon dioxide. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 117: 436-441.
- Exama, A., Arul, J., Lencki, R. W., Lee L. Z. and Toupin, C., 1993. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Journal of Food Science*, 53 (6): 1365-1370.
- Gilbert, S. G. and Pegaz, D., 1969. Finding a new way to measure gas Permeability. In *package Engineering*, 14: 66-69.
- Jurin, V. and Karel, M., 1963. Studies on control respiration of McIntosh apples by packaging methods. *Food Technology*, 17: 104-108.
- Karel, M., P. Issenberg, L. Ronsivalli, C. and Jurin, V. 1962. Application of gas chromatography to the measurement of gas permeability of packaging materials. Presented at IFT Annual Meeting, June 13, 1962, Miami Beach, Fla.

CAPÍTULO III. DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE PELÍCULAS COMERCIALES UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS EN MÉXICO

Resumen

Un envase o empaque de alimentos es una estructura diseñada para contener al producto, protegerlo, facilitar su transporte y promoverlo. En México, no existe el equipo y la infraestructura adecuada para determinar las características de permeabilidad de los empaques. De aquí que los objetivos del presente trabajo tengan como prioridad:

1. Definir si los datos de permeabilidad obtenidos con la celda de difusión construida (Capítulo II) son confiables.
2. Validar el funcionamiento de la celda de difusión construida.
3. Determinar la permeabilidad a los gases de películas comerciales utilizadas en la industria de alimentos en México.

Se construyó una celda de difusión (ver capítulo II) para determinar la permeabilidad al O_2 y al CO_2 , en una de las cámaras se inyectó un flujo de N_2 y en la otra igual cantidad del gas a prueba. Los empaques analizados se clasificaron por productos en 17 clases. El espesor de las películas se determinó utilizando un micrómetro Starrett (The L.S. starrett Co., LTD. Jedburg Scotland).

Los resultados obtenidos muestran que la P_{O_2} de las películas utilizadas para empacar leche en polvo de la marca "Carnation", pan dulce, pan blanco, cacahuates, cárnicos, vegetales, jugos y bebidas es elevada, por lo que se recomienda utilizar un empaque con menor P_{O_2} , esto evitaría retirar el producto con mayor frecuencia del mercado debido a problemas de oxidación. Para el resto de los rubros (productos secos, tortillas de harina, azúcar, sal, "Nestquik", "Chocomilk", helados, pastas y productos lácteos) se presenta una adecuada P_{O_2} de las películas empleadas.

Para el caso de la P_{CO_2} en productos vegetales (lechuga) y de panificación se recomienda utilizar una película con mayor P_{CO_2} . El resto de los productos presentan una P_{CO_2} adecuada generando una atmósfera que retarda el deterioro de los productos. En conclusión la celda utilizada permite obtener datos confiables, con lo cual queda validada la misma. La industria alimentaria requiere de metodologías adecuadas y precisas para determinar si las características de permeabilidad de los empaques utilizados son las adecuadas para empacar sus productos.

Introducción

Generalidades

Funciones del empaque

En la industria de alimentos, el envase juega un papel muy importante como promotor del producto, además de presentar diferentes funciones. Cuando un consumidor se sitúa frente a un anaquel con dos o más opciones del mismo producto de diferentes marcas, este elige por conveniencia, experiencia, menor precio, etc. y es en esta elección donde el envase puede atraer la atención del consumidor y provocar lo que los mercadólogos llaman la primera compra. En la tabla 3.1 se describen las diferentes funciones de un empaque.

Tabla 3.1. Funciones del empaque.

Función	Consideraciones
Protección	A prueba de gases, humedad, impermeabilidad a los rayos del sol y uv, a agentes atmosféricos, conservación del aroma.
Estabilidad	A agentes químicos, clima, calor, frío, congelación, radiación, gases, altas temperaturas, aceites, agua, etc.
Resistencia física	A la tracción, al estiramiento, al desgarre, a la flexión, al corte, al rozamiento, a la compresión, la punción y a golpes.
Maquinabilidad	Hermeticidad, deslizamiento, dotado de elasticidad, a prueba de contracción térmica, estabilidad dimensional, a prueba de rizado, obturación de sustancias heterogéneas, aptitud de adhesivo, protección contra electricidad estática
Comodidad	Ergonómico, fácil de abrir y cerrar, facilidad de distribución, apto para impresión, modulable, posibilidad de reutilizar, etc.
Factor económico	Precio unitario, productividad, racionalización del empaque, maleabilidad (carga y descarga), transporte, normalización, almacenamiento, sistematización, etc.
Higiene	Protección contra objetos extraños, olores desagradables, microorganismos, a la descomposición, da seguridad, control de cambios de color.
Comercialización	Apto para rotular, transparencia, lustre, efecto de coloración, grado de blancura, que sea agradable, fácil de diferenciar, estructura.
Aspecto social	Apto para proceso residual (combustión, reciclaje), suministro estable de recursos, reglamentación.

Alteración de los alimentos

Actualmente a nivel mundial se desperdicia entre un 25 y 30% de los alimentos producidos y de un 50% en varios estadios de producción: cultivo o crianza, cosecha, procesamiento, almacenamiento, transporte y venta de los alimentos.

Un empaque diseñado adecuadamente previene el deterioro, disminuyendo las pérdidas de los alimentos debidas a alteraciones biológicas, reacciones de oxidación, pérdida o ganancia de humedad, pérdida o absorción de compuestos volátiles, contaminación por microorganismos y a la acción de la luz. En la tabla 3.2 se resumen los diversos factores que alteran la calidad de un alimento.

Debido a la composición química del producto y del empaque, se pueden presentar diferentes tipos de reacciones; estas causan el deterioro del alimento. Por ello es importante evaluar la compatibilidad de ambos. Las interacciones entre el envase y el producto pueden ser clasificadas en tres tipos:

- *Permeación*: Interacciones donde el envase permite el paso a través de él, de elementos del medio ambiente al producto y viceversa.
- *Absorción*: Interacciones donde el producto altera la integridad del envase.
- *Migración*: Interacción en la cual algunos elementos del envase pasan al producto.

Tabla 3.2. Factores que afectan la calidad de un alimento.

Actividad del agua (Aw)	Oxidación de grasas y aceites. Promueve las reacciones de oscurecimiento no enzimático. Decrece el valor nutricional en el alimento. Controla la velocidad y el tipo de reacción de deterioro.
O₂	Oxidación de lípidos. Pérdida de la calidad proteica. Cambios en los pigmentos. Oxidación de vitaminas. Favorece el desarrollo microbiano (aerobio).
CO₂: <20%	Controla el desarrollo microbiano. Controla las reacciones de oxidación. Controla la actividad de ciertas enzimas.
CO₂: >20%	Favorece el desarrollo de microorganismos patógenos. Activa el metabolismo fermentativo en los vegetales. Altera procesos metabólicos.
Temperatura	Aceleración de reacciones químicas. Incremento en la velocidad de crecimiento microbiano. Cambios estructurales (textura, color y estado de agregación).
Luz	Oxidación de grasas y aceites. Destrucción de vitaminas liposolubles (A y E). Destrucción de riboflavina y otras vitaminas hidrosolubles. Entrecruzamiento de proteínas y reacción de aminoácidos. Cambio en los pigmentos de los alimentos.

En resumen, las características que deben exigirse de un envase son las siguientes: grado alimenticio, características mecánicas adecuadas (resistencia a la elongación, fracturabilidad, dureza, etc.), rango de permeabilidad al vapor de agua, a los gases (CO₂, O₂, N₂, etc.), a los aromas, a las grasas y protección en contra de la luz.

Termoplásticos

En este tipo se encuentran muchos de los plásticos usados en la industria de alimentos, algunos son empleados por su nivel de mercadeo y no por sus cualidades. Dentro de los plásticos o polímeros más conocidos tenemos:

Polietileno de baja densidad (LDPE)

Este es uno de los más usados en la industria del empaqueo debido a su versatilidad. Puede ser moldeado en botellas, tapas; formar pliegues con papel, revestido con papel y aluminio o película de celulosa. En películas se presenta una buena transparencia y una alta resistencia de elongación, muy buena barrera a la humedad y muy pobre barrera a los gases.

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

En película este es altamente elongable, se utiliza como agente de sello en presencia de grasa y se utiliza en el embalaje.

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Es de mayor densidad y dureza que el LDPE. En películas es un material altamente rasgable y rígido que posee las mismas propiedades que el polietileno de baja densidad.

Ionómeros (Surlyn)

Es la familia de los polímeros donde las fuerzas iónicas están presentes en las cadenas de los polímeros. El primer ionómero conocido comercialmente es el Surlyn. TPX es otro ionómero de esta familia; sus propiedades son parecidas al polietileno. Su naturaleza polar también ayuda a la impresión. Sus usos incluyen el de ser agente de sello en estructuras flexibles para productos en presencia de grasas, bolsas para quesos y lácteos en general.

Polipropileno (PP/BOPP)

En películas es un material altamente transparente, de alta resistencia a la punción y baja resistencia al rasgado. Presenta una baja barrera a los gases y la humedad. Se utiliza para la elaboración de películas plásticas muy utilizadas para envolver caramelos, frituras y dulces, ha desplazado casi en su totalidad al celofán, ya que comparativamente el polipropileno biorientado (BOPP) es más económico y transparente, lo que hace más viable su aplicación.

Poliéster o tereftalato de polietileno (PET)

El PET es un poliéster grado botella, que en película se le conoce como poliéster. Es un material que tiene buena barrera a los gases (O₂) y a la humedad,

de gran resistencia al rasgado, altamente transparente, brillante y no fracturable. Se usa para bolsas que se utilizarán para calentar o hervir verduras en su interior.

Copolímero vinil acetato de etilo (EVA)

Este es un polímero con la flexibilidad del PVC. Es bastante permeable al vapor de agua y a gases, puede ser sellado térmicamente o por alta frecuencia. Al mezclarse con polietileno (cualquier densidad) da un polímero resistente a la despolimerización por efecto de temperaturas de congelación. Se utiliza como envoltura de productos congelados (paletas, helados).

Alcohol etil vinililico (EVOH)

El extrudido en películas es uno de los materiales de mayor barrera al oxígeno, altamente higroscópico, entre mayor presencia de humedad, el EVOH pierde en forma significativa barrera al oxígeno. Este material sólo se utiliza extrudido con capas externas de alguna poliolefina (LDPE) que funciona como barrera a la humedad, conservando la barrera a los gases del EVOH. Se utiliza en productos que requieren de una alta barrera a los gases, como embutidos y algunas frituras que son envasadas en un sistema de atmósfera modificada.

Copolímero metacrilato de acrilonitrilo (BAREX)

Se encuentra en forma de piezas sólidas y hojas para termorformado. Material de muy alta barrera a gases principalmente oxígeno. Se utiliza en envases termoformados para quesos y cárnicos.

Cloruro de polivinilo (PVC)

Este material tiene excelentes propiedades en el sentido de ser una buena barrera a gases y vapores. En película es un material rígido altamente rasgable y se utiliza como sellos de garantía en forma de bandas, así como también en películas para termoencogibles (charolas) y para películas estirables utilizadas en estibas.

Copolímero de cloruro de polivinilideno (PVdC)

Es un material que se contrae. Es usado para envolver pollo, jamones y productos similares y para la envoltura de queso cuando se hace dentro de las tiendas. El cloruro de polivinilideno (Saran) es 100,000 veces menos permeable al oxígeno que la silicona "rubber".

Acetato de celulosa (AC)

Es altamente claro, presenta una alta barrera al oxígeno y una pobre barrera al vapor de agua. Se utiliza como recubrimiento en películas de PVC, para mejorar

sustancialmente la impermeabilidad al oxígeno, películas muy utilizadas para termoformado de "Blister pack" en farmacéuticos.

Nylon (poliaminas)

Pueden soportar temperaturas de esterilización y son buenas barreras para los olores.

Todos estos materiales de empaques flexibles proveen una solución alterna a la distribución y conservación de productos que no necesitan ser protegidos contra la ruptura y aplastamiento.

Permeabilidad

Un ejemplo importante donde se da la transferencia de masa es durante el empaque de los alimentos en un material flexible semipermeable como una película plástica, a través de la cual, el oxígeno del ambiente lentamente se pone en contacto con el alimento causando severas reacciones de oxidación.

La permeabilidad se mide por la cantidad de gas o líquido que penetra por unidad de tiempo y superficie a condiciones normales o estándar. El parámetro que se emplea generalmente es la diferencia de presión parcial y no el gradiente de concentración; ambos sin embargo son convertibles. La velocidad de permeación a través del plástico principalmente, depende en gran medida del espesor del material, de la temperatura, de la diferencia de presión en ambas caras y de la humedad relativa.

Permeabilidad a los gases

Una adecuada permeabilidad a los gases (P_{CO_2} , P_{O_2} y P_{N_2}) es importante para lograr atmósferas modificadas con elevadas concentraciones de CO_2 capaces de inhibir el desarrollo microbiano; en el caso de vegetales además ayuda a disminuir la velocidad de respiración. En carnes, se requiere de un empaque con una elevada P_{O_2} con la finalidad de conservar el color rojo en la carne. En alimentos vegetales fortificados con vitaminas y con alto contenido de grasa, es necesaria una película con una muy baja P_{O_2} , con lo que se evitan las reacciones de oxidación.

La permeabilidad a los gases (CO_2 , O_2 y N_2) es particular en cada material, pero se puede argumentar que en forma general, la permeabilidad para el CO_2 es mayor que para el O_2 . A excepción de las láminas metálicas, no todos los tipos de materiales flexibles presentan la misma permeabilidad. La celulosa es impermeable al agua pero no a su vapor. El polietileno es impermeable al vapor del agua, poco permeable a los gases y aromas. El celofán de bajo contenido en agua es muy impermeable a los gases pero no a la humedad.

La permeabilidad a los gases es baja para el cloruro de polivinilideno (PVdC), el poliéster y en las hojas (laminados) obtenidas de mezclas entre ellos. Por otro lado, las películas de polietileno (PE), poliestireno (PS) y polipropileno (PP) presentan valores de permeabilidad elevados.

Existen algunos aspectos comunes en la transmisión de diferentes gases a través de un mismo material. Normalmente, el CO_2 se difunde en un material cuatro

a seis veces más rápido que el nitrógeno. Como el tamaño de la molécula de CO₂ es más grande, el coeficiente de difusión va a ser menor y en consecuencia su coeficiente de permeabilidad. Sin embargo el coeficiente de permeabilidad es más alto a causa de su solubilidad "S", ya que en los polímeros este valor es mayor para el CO₂ que para otros gases.

Permeabilidad al vapor de agua

Pérdidas de humedad entre un 3-6% son suficientes para causar deterioro de la calidad durante la comercialización en muchos tipos de productos. Tales pérdidas de humedad pueden ser controladas, disminuyendo la temperatura, incrementando la humedad relativa y reduciendo los movimientos de aire. Todos estos métodos pueden ser acompañados por el empaquetado en atmósfera modificada (EMAM).

Muchas películas plásticas hidrofóbicas usadas en el EMAM de productos frescos son relativamente buenas barreras al vapor de agua y son capaces de mantener humedades relativas elevadas dentro del empaque, incluso cuando las condiciones de la atmósfera externa son secas. Sin embargo, en el caso de frutas, vegetales, carnes, pescados y productos con elevado contenido de agua, existe un problema, en el interior del empaque la humedad relativa puede llegar a ser muy alta, causando condensación de la humedad creando condiciones favorables para el desarrollo microbiano, resultando en la descomposición del producto. Además, la condensación del vapor de agua en la superficie puede afectar las propiedades de permeabilidad a los gases en películas poliméricas. Temperaturas óptimas de enfriamiento durante el almacenamiento y la comercialización previenen pérdidas de humedad y la consecuente condensación dentro del empaque.

Una baja permeabilidad al vapor de agua es necesaria para impedir la pérdida de peso por deshidratación (en el caso de vegetales y carne). En productos deshidratados, la permeabilidad al agua es de vital importancia con la finalidad de que éstos no absorban humedad. Esta permeabilidad es diferente de la que muestran las películas a los gases (CO₂ y O₂). Películas de PE y de PVdC, así como el celofán barnizado con PVdC son muy poco permeables al vapor de agua, lo cual mantiene al producto fresco y seco. El celofán sin barnizar presenta alta permeabilidad al vapor de agua.

Métodos estándar para determinar la permeabilidad a los gases y al vapor de agua.

Existen algunos métodos estándar para medir la permeabilidad a los gases de películas poliméricas. De forma general, la prueba consiste en colocar en la celda de transmisión al gas, la película a prueba en forma de barrera semisellante entre las dos cámaras. Una cámara contiene el gas de prueba a una presión elevada (específica) y la otra cámara a baja presión recibe el gas permeante. En el proceso manométrico, la cámara de baja presión es evacuada y la transmisión del gas a través del espécimen es indicada por un cambio en la presión (ASTM, 1998). En el procedimiento volumétrico, la cámara de baja presión es mantenida a

presión atmosférica y la transmisión del gas es indicada por un cambio en el volumen (ASTM, 1998).

Otro método es el que emplea un sensor coulométrico con el cual sólo se determina la permeabilidad al oxígeno de películas poliméricas. En esta técnica, la velocidad de transmisión al gas oxígeno es determinada después de que la muestra ha sido equilibrada en un ambiente seco de prueba ($< 1\%$ HR). La película es montada como una barrera semisellante entre las dos cámaras a presión atmosférica. Una de las cámaras es purgada con una corriente de N_2 , mientras que la otra cámara contiene oxígeno. Conforme el oxígeno permea a través de la película dentro del gas acarreador N_2 , éste es transportado hacia el detector coulométrico, donde se produce una corriente eléctrica, la magnitud de tal corriente es proporcional a la cantidad de oxígeno que fluye a través del detector por unidad de tiempo.

La permeabilidad al vapor de agua en el método del desecante se mide gravimétricamente, utilizando un agente desecante para generar una baja presión de vapor de agua dentro del contenedor de aluminio; mismo que es colocado en una atmósfera a temperatura y humedad relativa controlada. Determinaciones periódicas del peso de la muestra cuantifican la velocidad de transmisión de vapor de agua a través de la película a prueba (ASTM, 1998).

En el método del agua, el contenedor de aluminio contiene agua destilada y la pérdida de peso, cuantificada gravimétricamente, determina la velocidad de transmisión de agua a través de la película de una atmósfera con 100% de humedad relativa a la atmósfera. La diferencia de presión de vapor es normalmente la misma en ambos métodos excepto en variaciones extremas de humedad entre el plato de aluminio y la atmósfera (ASTM, 1998).

Permeabilidad de algunas películas de empaçado

Las principales características a considerar cuando se seleccionan los materiales de empaque para el empaçado en AM de diferentes productos son la permeabilidad a los gases (O_2 y CO_2) y al vapor de agua. En la tabla 3.3 se lista la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de una amplia variedad de películas plásticas que son usadas para el empaçado en AM de productos frescos. Usando estas películas, se pueden desarrollar diferentes atmósferas modificadas (AM).

La permeabilidad de un material de empaque en particular depende de varios factores tales como la naturaleza del gas, la estructura y espesor del material, la temperatura y la humedad relativa.

Aunque la información de la Tabla 3.3 es usada como guía para una adecuada selección de la película, se requiere mayor información sobre la permeabilidad al O_2 y al CO_2 a temperaturas de enfriamiento y altas humedades relativas. El tipo de empaque usado dependerá del producto a empacar en AM y del tipo de embalaje que será empleado. Para muchos productos empacados en AM, se requiere de un empaque altamente transparente, esto hace que el producto sea visible al consumidor. Sin embargo, productos con alto contenido de humedad tienen la tendencia de formar una capa de agua en la superficie de la película, con lo cual se pierde visibilidad sobre el producto. Como consecuencia, muchas películas son tratadas con capas o aditivos impartiendo propiedades anticondensantes, con

lo cual se mejora la visibilidad del producto por parte del consumidor. Estos tratamientos sólo afectan la humectabilidad de la película y no tienen ningún efecto negativo sobre las propiedades de permeabilidad.

Tabla 3.3. Permeabilidad al O₂, CO₂ (a 25 °C - 0% HR) y al vapor de H₂O (a 37 °C - 90% HR) de películas poliméricas empleadas en el empaque de alimentos.

Película	P _{O₂} x 10 ¹⁶ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	P _{CO₂} x 10 ¹⁶ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	WVTR x 10 ⁵ (mol m ⁻² s ⁻¹)
HDPE	1.8-3.6	5.45-1.09	0.3
LDPE	9.1	45.4	1.6-3.3
LLDPE	8.2-1.1	24.5-32.7	1.6-3.3
EVA	12.7-16.3	50.9-65.4	3.3-5
IONÓMERO	5.4-8.2	5.45-8.2	1.5-2
OPP	1.8-2.9	7.3-11.6	.03
PET	0.05-0.1	0.2-0.3	1-1.5
PVC	0.5-10.9	1.6-50.1	2-30
PVdC	0.0002-0.002	0.006-0.05	0.05-0.03
OPS	3.6-6.4	14-30	7-10
BON	0.002-0.003	0.04-0.07	10
EVOH	0.0002-0.0004	-	5-7
PC	3.3-5.5	-	12

HDPE= Polietileno de alta densidad; LDPE= Polietileno de baja densidad; LLDPE= Polietileno lineal de baja densidad; EVA= Vinil acetato de etilo; OPP= Polipropileno orientado; PET= Poliestireno; PVC= Cloruro de polivinilo; PVdC= Cloruro de polivinilideno; OPS= poliestireno orientado; BON= Nylon 6 Biorientado; EVOH= Alcohol etil vinílico y PC= Policarbonato.

En productos almacenados en AM, se requiere de un sellado integral para mantener una adecuada AM dentro del empaque. Consecuentemente, es importante controlar las operaciones y temperatura de sellado.

Sistemas de empaque utilizados en diferentes tipos de alimentos

Carne y productos cárnicos

Los factores que pueden originar el deterioro o disminución de la calidad de la carne y sus derivados son: disminución de peso, oxidación, contaminación microbiana y deterioro por proceso enzimático. La merma en peso es proporcional al tiempo de almacenamiento y se produce por pérdida de agua que altera la estructura de la carne; de aquí que los empaques que se utilizan deban tener una adecuada permeabilidad al vapor de agua. Para la maduración de carne fresca en bolsas, se utilizan dos materiales encogibles empleando un laminado de cloruro de polivinilideno-cloruro de polivinilo o poliéster que son sometidos al vacío, o bien cuando van a ser envasadas en películas compuestas se emplean laminados de poliamida-polietileno o poliéster-polietileno.

La carne fresca se vende al consumidor cuando posee el color rojo claro o rojo brillante (debido a la presencia de la oximioglobina derivada de la mioglobina) que depende de la alta concentración de oxígeno y la temperatura. Los plásticos utilizados para empacar este tipo de producto deben presentar alta permeabilidad al oxígeno, baja permeabilidad al CO₂, al vapor de agua y a los aromas para disminuir las mermas de peso y evitar que los aromas sean absorbidos por la grasa presente en el producto. Los plásticos adecuados para empacar carne fresca son:

- Polietileno (películas delgadas): muy permeables al oxígeno y poco al vapor de agua, provistas de capas que absorben el agua condensada, con la característica de ser encogibles.
- Celofán DLMS (barnizado por una sola cara) el cual presenta permeabilidad intermedia al vapor de agua y alta permeabilidad al oxígeno.
- Películas delgadas de cloruro de polivinilo (PVC) las cuales son dilatables, encogibles y presentan un nivel óptimo de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua.

Embutidos

La vida de anaquel de estos productos puede ser incrementada empleando N₂ y CO₂. Atmosferas compuestas de 78.08% de N₂, 20.95% de O₂, 0.93% de Ar y 0.035% de CO₂ se han empleado para el empacado de productos cárnicos. En el caso de salchicha Frankfurt se emplean atmosferas compuestas por 100% de N₂ o 100% de CO₂; para jamones, 20-35% de CO₂ y 65-80% de N₂; en jamón rebanado, las concentraciones empleadas se encuentran en el rango de <0.3% de O₂, 60% de CO₂, 40% de N₂; en carnes cocidas, 20-40% de CO₂ y 20-80% de N₂ (Parry, 1993). Embutidos como jamón, salchichas, pastel de pollo, tocino, etc., se empacan en alguno de los materiales que se mencionan a continuación:

Empacado al vacío con películas compuestas

Moldeables

PET-PVdC-PE
PP-ALM-PE
PET-ALM-PE
PVC-PVdC-PE
PVC-PE
PA-PE
PA-PVdC-PE

No moldeables

NC-CR-PE NC-CR-ALM-PE
PVdC-CR-PE
PVdC-CR-PVdC-PE
PA-PVdC-PE
PET-PVdC-PE
PET-PE
PA-PE

Empacado sin evacuación de aire con plásticos laminados

Moldeables

NC-CR-PE
PVdC-CR-PE
PVdC-CR-PVdC-PE
PET-PE
PET-PVC-PE

No moldeables

PA-PE
PA-PVdC-PE
NC-CR-ALM-PE
PET-ALM-PE

Empacado al vacío con películas encogibles

PVdC-PVC, PET. En la segunda envoltura, se utilizan hojas de PVC-PVdC, celofán o PVC duro.

NC: nitro celulosa, PVdC: cloruro de polivinilideno; PE: polietileno; PP: polopropileno; PVC: cloruro de polivinilo; ALM: aluminio; PET: poliestireno; CR: celulosa reconstituida; PA: poliaminas.

Películas con permeabilidades al oxígeno menores a $100 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ pueden usarse para evacuar y modificar la atmósfera de productos cárnicos (Rizvi, 1981). En embutidos, se ha empleado el copolímero de alcohol etil vinílico-polietileno de baja densidad. En Canadá, las salchichas son empacadas en una película metalizada con una velocidad de transferencia al oxígeno de $8 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y de $1.24 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ al dióxido de carbono en una atmósfera de nitrógeno (Parry, 1993). Jenkins y Harrington (1991) reportan que las salchichas deben empacarse en extrudidos de ionómero-polietileno de baja densidad o vinil acetato de etilo en la capa exterior. Un incremento en la vida de anaquel de productos cárnicos se puede lograr empleando cloruro de polivinilideno o alcohol etil vinílico (Jenkins y Harrington, 1991).

Productos hortofrutícolas

Hortalizas

La elección del método de empacado depende de la actividad respiratoria de la hortaliza. Para el empacado de estos productos, se requiere de una baja permeabilidad al oxígeno y una alta permeabilidad al dióxido de carbono y al vapor de agua. Un hecho real es que cada hortaliza requiere de una atmósfera óptima y específica de almacenamiento. Para las hortalizas congeladas, es necesaria la impermeabilidad al vapor de agua, la no transparencia de la envoltura, escasa transmisión de energía, ausencia de adherencia con el producto. Las espinacas por ejemplo, no deben tener exudados (incluso los sellados). Las hortalizas y tubérculos deshidratados tienen los mismos requerimientos que los frescos o congelados salvo que la película debe ser impermeable al oxígeno y a los olores. Se ha mostrado que la calidad de lechugas empacadas en atmósfera modificada conteniendo 2-5% de O_2 y 5% CO_2 y 90% N_2 conservan su calidad en comparación con una atmósfera de aire (Day, 1990; Gill, 1988). De manera general, las atmósferas que contienen 2-5% O_2 y 3-8% CO_2 han mostrado extender la vida de anaquel de una gran cantidad de frutas y hortalizas (Day, 1988). Las consideraciones al seleccionar un empaque para este tipo de productos son: la permeabilidad a los gases (oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua), propiedades mecánicas, transparencia y sellado (Brody, 1989). Algunas de las películas empleadas comercialmente se mencionan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Películas empleadas para empacar vegetales.

Película	Permeansa al O ₂ x 10 ¹⁵ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Permeansa al H ₂ O x 10 ⁵ (mol m ⁻² s ⁻¹)
Alcohol Etil vinílico (EVOH)	0.9-7.3	1.5-7.7
Cloruro de polivinilideno (PVdC)	3.6-42	0.02-0.2
Poliéster (PET)	230-460	1.3-1.9
Cloruro de polivinilo (PVC)	9100-23000	13
Cloruro de polivinilo altamente plastificado (PVCA)	9600	0.39-0.51
Polietileno de alta densidad (HDPE)	2300-46000	13
Vinil acetato de etilo	55,000	7.1-10

(Parry, 1993)

Un punto de suma importancia para los cambios en la velocidad de transferencia a los gases son las fluctuaciones de temperatura, lo cual debe ser tomado en cuenta.

Frutas

Las necesidades de las frutas son muy similares a las de las hortalizas, debido a su actividad respiratoria. La aplicación del empaque tiene las mismas finalidades que en el caso de las hortalizas. Los frutos frescos se embalan en cartón liso o corrugado que pueda impregnarse con sustancias que evitan el crecimiento de hongos. La fruta congelada experimenta una pérdida de peso durante el almacenamiento. Para las frutas cristalizadas con azúcar se requiere sólo cierta impermeabilidad al vapor de agua. Para la fruta seca o deshidratada se necesita cierta impermeabilidad al vapor de agua. Según estos parámetros, debemos elegir el empaque adecuado.

Productos lácteos

Debido a los problemas de rancidez, los quesos duros son empacados en atmósferas de 100% de CO₂ o atmósferas entre 98-99% de CO₂ dejando una concentración residual de oxígeno de 1-2%, empleando películas formadas a base de PVdC-celofán, PET-HDPE (Damske, 1990).

Los quesos maduros requieren de una alta impermeabilidad al vapor de agua, resistencia a la humedad y a las sales de amonio, por lo que se utiliza el cloruro de polivinilo orientado axialmente o combinado con celofán, poliéster, poliamina y polietileno con recubrimiento de cloruro de polivinilideno (PVdC). Otras películas adecuadas son: vinil acetato de etilo-cloruro de polivinilideno-vinil acetato de etilo, en donde la capa de cloruro de polivinilideno reduce la permeansa del empaque a menos de 1cm³/100 in² atm d. Otros procesos utilizan extrudidos de nylon-alcohol etil vinílico-vinil acetato de etilo o laminaciones de nylon-vinil acetato de etilo. Otros empaques como extrudidos de nylon-cloruro de polivinilideno-ionómero, polietileno de baja densidad-alcohol etil vinílico-polietileno de baja densidad mezclado con vinil acetato de etilo también son utilizados (Jenkins y Harrington,

1991). También destacan por su aplicación copolímeros de acrilonitrilo (Barex), los cuales tienen la característica de ser termoformables. En copolímeros de cloruro de polivinilideno-celofán, poliéster-polietileno, poliéster orientado-polietileno de baja densidad-vinil acetato de etilo, se puede emplear una atmósfera con 100% de CO₂, la cual genera una vida de anaquel de cuatro semanas (Parry, 1993).

Los quesos frescos requieren empaques impermeables al vapor de agua, al oxígeno, con opacidad, plegabilidad, adhesividad, resistencia al calor, resistencia a bajas temperaturas (7-8°C), resistencia a ácidos débiles y sales. Materiales que se adecuan a estas necesidades son el aluminio, papel de aluminio laqueado y PVC metalizados.

En queso rebanado, no es posible emplear una atmósfera de 100% de CO₂ ya que la absorción por parte del producto causa que se colapse. Las mezclas típicas de gases usadas en estos productos son: 70% N₂-30% CO₂; otros tipos de quesos son empacados al vacío.

Jugos y bebidas

Jugos de frutas

Los empaques a usar deben ser impermeables al agua y a su vapor, al oxígeno y a los olores; sin fugas, pasteurizable y adecuado para el llenado aséptico en frío. Generalmente se emplea un metalizado de aluminio o en PET que es altamente impermeable a los gases y al vapor de agua (Solberg et al., 1990). Además, se utiliza el PET-PP, PET-LLDPE.

Alimentos con bajo contenido de humedad

En el rubro se encuentran los cereales y leguminosas, tostadas, tortillas de harina, productos secos, bases azucaradas y leche en polvo. El empaque destinado a este tipo de productos debe ser completamente impermeable al vapor de agua y total o parcialmente impermeable al oxígeno y a la luz dependiendo del tipo de producto. Entre los empaques utilizados destacan el celofán, copolímeros de polietileno y metalizados (Parry, 1993). En cereales, un empaque adecuado consiste de polietileno de baja densidad, polietileno linealizado de baja densidad o mezclas de ambos (Jenkins y Harrington, 1991).

Dulces

Los dulces están constituidos por una gran cantidad de carbohidratos y lípidos, por lo cual el empaque que contenga estos productos debe ser totalmente impermeable al agua y al oxígeno para impedir las reacciones de rancidez oxidativa. Los empaques con estas características son el polipropileno orientado (OPP), el celofán y metalizados de estas películas (Parry, 1993).

Jenkins y Harrington (1991) reportan que pueden emplearse películas de polietileno lineal de baja densidad con 3-5% de vinil acetato de etilo. En lunetas y chocolates pequeños, se emplean laminados de polipropileno orientado-cloruro de polivinilideno. En caramelos y dulces duros, se emplea polipropileno orientado-

papel-polietileno-metalizado-pegamento en frío. En EU, el diseño más ampliamente usado es resina de nylon-tinta-polipropileno biorientado-cloruro de polivinilideno-pegamento frío (Rodríguez, 1997).

Pastas

Para la comercialización de pastas, se crean atmósferas compuestas de 50% de CO₂-50% N₂, las cuales han mostrado que eliminan el crecimiento microbiano y evitan que el producto se colapse (Coulon y Louis, 1989).

Para el empaqueo de las pastas se requiere de un empaque totalmente impermeable al vapor de agua y al oxígeno, por lo que se emplean copolímeros de polipropileno-polipropileno biorientado (PP/BOPP), ya que el BOPP es económico, altamente transparente y resistente a la punción, lo que lo hace idóneo para esta aplicación (Jenkins y Harrington, 1991). Debido a su resistencia, también se emplean laminaciones de polipropileno orientado (OPP).

Frituras y cacahuates

Para el empaqueo de frituras y cacahuates, se han empleado atmósferas con 98-99% de N₂, además de controlar la humedad impidiendo que ésta exceda 4-5%. Los empaques para estos productos deben tener una buena barrera al oxígeno, luz y agua (Parry, 1993). Se puede emplear el polipropileno y el polipropileno biorientado, ambos metalizados, ésto con la finalidad de restringir el paso de la humedad y el oxígeno, impidiendo la rancidez y la pérdida de la característica crujiente en el producto. Nobile (2001) reporta la utilización de polímeros compuestos de polipropileno-polipropileno metalizado para el empaqueo de papas, con permeabilidad al vapor de agua de 3.5×10^{-13} (mol cm / cm² s atm) y una permeabilidad al oxígeno de 15.5×10^{-15} (mol cm / cm² s atm). Papas fritas empaçadas en polipropileno orientado (OPP) presentan una vida de anaquel de 8-10 semanas y al ser empaçadas en polipropileno orientado metalizado, la vida es de 26 semanas (Parry, 1993).

Para empaçar papas fritas en presentación familiar, se recomienda emplear películas constituidas a base de polipropileno orientado-polietileno-cloruro de polivinilideno, polipropileno orientado-polietileno-polipropileno metalizable. Para papas en presentación individual, se recomienda el uso de polipropileno orientado-polietileno de alta densidad o polipropileno orientado-polietileno metalizado. En frituras de maíz, la película debe consistir de polipropileno orientado-cloruro de polivinilideno-polipropileno orientado o polipropileno orientado-polietileno-cloruro de polivinilideno-polipropileno orientado (Jenkins y Harrington, 1991).

Un empaque ideal para cacahuates está constituido por polipropileno orientado-cloruro de polivinilideno- polipropileno orientado (Jenkins y Harrington, 1991).

Pan dulce y blanco

Estos productos requieren empaques impermeables al vapor de agua. El copolímero de cloruro de polivinilideno-polipropileno metalizado se utiliza para

generar una atmósfera modificada, con lo cual se incrementa la vida de anaquel, pero presenta la desventaja de un mal sellado. Se han empleado atmósferas compuestas de 60% de CO₂ y 40% de N₂, utilizando películas como PVdC-PP, nylon-ionómero, PVdC-PP laminado, LDPE, PP, PVdC, ionómero, EVA, VEOH y nylon (Parry, 1993). Otros polímeros utilizados son el celofán, cloruro de polivinilo, nitrocelulosa, laminados de cloruro de polivinilideno-celofán, vinil acetato de etilo, copolímeros de vinil acetato de etilo, cloruro de polivinilideno-polietileno de baja densidad, metalizados de polipropileno orientado y poliéster (Jenkins y Harrington, 1991). En el caso de empaquetar en películas completamente impermeables a los gases se inyecta un gas inerte (N₂ o Ar) o CO₂ con la finalidad de impedir el desarrollo microbiano y la generación de malos olores (Parry, 1993).

Helados

En el caso de helados, se emplean películas de etilvinil acetato (EVA) mezclado con polietileno de alta densidad, lo cual genera un polímero resistente a la despolimerización por efecto de la temperatura de congelación (Parry, 1993). Jenkins y Harrington (1991) proponen utilizar polietileno-vinil acetato de etilo, papel encerado, poliéster metalizado y laminados de aluminio (Rodríguez, 1997).

Solo existen dos métodos estándar (el manométrico y el volumétrico) para determinar la permeabilidad a los gases de películas poliméricas, teniendo como inconveniente la precisión en las lecturas, su alto costo y los volúmenes ocupados por los equipos.

Basados en la necesidad de optimizar la selección del empaque y en definir los requerimientos de permeabilidad de las diferentes películas utilizadas en la industria alimentaria, el presente capítulo tiene como objetivos:

1. Validar el funcionamiento de la celda construida (capítulo II), determinando la permeabilidad a los gases (O₂ y CO₂) en películas empleadas comercialmente para empaquetar alimentos en México.
2. Generar una metodología que permita evaluar las características de permeabilidad al O₂ y al CO₂ de empaques flexibles.

Materiales y métodos

Diferentes tipos de películas utilizadas como empaques en la industria de alimentos en México fueron recopiladas. Las películas fueron clasificadas basándose en el tipo de alimento en 17 grupos como se indica en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Desglose de los diferentes tipos de empaque recolectados

Rubro	Producto	Marca	Contenido
I. Frituras	Papas (Mega)	Sabritas	200 g
	Rufles(Mega)	Sabritas	400 g
	Rancheritos (Fam)	Sabritas	175 g
	Doritos salsa verde (Fam)	Sabritas	150 g
	Doritos nachos atrevidos	Sabritas	52 g
	Doritos pizza intensa	Sabritas	40 g

Capítulo III

	Doritos enchilado impulsivo	Sabritas	40 g
	Chetos torciditos	Sabritas	40 g
	Chetos bolitas	Sabritas	28 g
	Papas (saladas)	Sabritas	45 g
	Papas (saladas) Chips	Barcel	42 g
	Papas (adobadas)	Sabritas	45 g
	Ruffles queso	Sabritas	50 g
	Ruffles onduladas	Sabritas	50 g
	Ruffles crema y especias	Sabritas	50 g
II. Cacahuates	Jajahuates	Sabritas	250 g
	Hotnuts	Bimbo	250 g
	Winnuts	Int. prod. sem.	454 g
III. Pastas	Codo	Barilla	200 g
	Pluma	Cora	200 g
	Lenteja	Moderna	200 g
	Spaghetti (grande)	Barilla	200 g
	Spaghetti (mediano)	Barilla	500 g
	Sopa de estrellita	La Sierra	100 g
IV. Cereales y leguminosas	Lenteja	La merced	500 g
	Lenteja	Valle verde	1 kg
	Lenteja	Morelos	500 g
	Arroz	SOS	1 kg
	Arroz	Catarinos	1 kg
	Frijol bayo	Catarinos	1 kg
	Frijol bayo	La merced	1 kg
	Frijol flor de Mayo	Catarinos	1 kg
	Frijol flor de Mayo	San Lázaro	1 kg
	Frijol flor de Mayo	SOS	1 kg
V. Pan blanco	Pan blanco	Bimbo	650 g
	Doble fibra	Bimbo	750 g
	Multigrano	Bimbo	400 g
	Integral	Wonder	680 g
	Pan de caja	Carrefour	1 pza.
	Arracada c/ ajonjolí	Baalbeck	3 pzas
	Pan árabe	Baalbeck	10 pzas
	Bollos	Bimbo	450 g
	Bollos	Super G	500 g
	Pan molido	Bimbo	175 g
VI. Pan dulce	Suavicrema (vainilla)	Marinela	40 g
	Suavicrema (Chocolate)	Marinela	40 g
	Barritas	Marinela	53 g
	Negrilo	Bimbo	75 g
	Panqué de Nuez	Bimbo	270 g
	Mantecadas	Bimbo	125 g
	Donas	Bimbo	150 g
	Conchas	Bimbo	120 g

	Panquesitos	Bimbo	110 g
	Biscochitos	Gamesa	135 g
VII. Tortillas de Harina	T. harina nueva presentación	Wonder	312 g
	T. harina	Tía Rosa	260 g
	T. harina	Gran portal	260 g
	T. harina	Wonder	525 g
VIII. Vegetales	Mezcla juliana	NutriFresco	500 g
	Mezcla campesina	NutriFresco	500 g
	Chicharo c/ Zanahoria	Gran portal	500 g
	Guarnición	Gran portal	500 g
	Lechuga orejona	Mr. Lucky	1pza
	Lechuga orejona	ODI	1 pza
IX. Dulces	Malvaviscos	De la rosa	32 g
	Panditas	Ricolino	45 g
	Gudu Suave (chiclosos)	Sonrics	50 g
	Paleta payaso	Ricolino	50gr
	Seltz soda	Bocati	666 pzas.
	Halls	Adams	4 pzas
	Paletón	De la rosa	2.4 g
X. Productos Secos	Jamaica	C. Mexicana	250 g
	Jamaica	Gigante	250 g
	Orejonas de Manzana	MYDAC	250 g
	Caldo de pollo	Solo	500 g
XI. Polvos	Sal	Morelos	1 kg
	Azúcar	C. Mexicana	2 kg
	Nestquik	Nestle	400 g
	Chocomilk	Mead Jhonson	400 g
XII. Tostadas	Tostadas	Charras	350 g
	Tostadas (nueva presentación)	Charras	350 g
XIII. Lácteos	Queso manchego (Singles)	Kraft	180 g
	Queso Chalet (reb individual)	Chalet	175 g
	Sello de oro	Chilchota	Granel
	Durangueño	Chilchota	Granel
XIV. Cárnicos	Machaca	Villa de Seris	-
	Salchicha (hot dogs)	FUD	Granel
	Salchicha (viva)	Sigma alimentos	Granel
XV. Helados	Mega capuchino	Nestle	120 mL
	Mega capuchino	Nestle	120 mL
XVI. Leche en polvo	Leche en polvo	Forti Leche	1 L
	Leche en polvo	Carnation	1L
XVII. Jugos y bebidas	Jugo de naranja	Lala	250 mL
	Jugo de naranja (Nueva presentación)	Lala	250 mL

Medición de la permeabilidad al O₂ y CO₂

La permeabilidad al O₂ y al CO₂ se determinó por duplicado para cada película, con base en la metodología descrita en el capítulo II (Materiales y métodos).

Medición de la permeabilidad al vapor de H₂O

La permeabilidad al vapor de agua (P_{H₂O}) se determinó con base en la metodología de la ASTM (1998), utilizando el método del agua. Se utilizaron cajas petri de 9 cm de diámetro y altura de 1.8 cm, se adicionaron 25 mL de agua destilada, quedando selladas con la película a prueba. La pérdida en peso se determinó gravimetricamente empleando una balanza "Explorer" con una sensibilidad de ± 10mg (OHAUS, USA) durante 25 días cada 5 días.

Análisis estadístico

Se aplicó el análisis estadístico descrito en el capítulo II (sección de materiales y métodos) y el estadístico de diferencia mínima significativa (LSD) sobre los valores de espesor y permeabilidad a los gases de la película.

Resultados y discusión

Tabla 3.6. Permeabilidad a los gases (mol cm cm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) y espesor (cm) de las películas empleadas en vegetales.

Producto y marca	Espesor X 10 ³	P _{CO₂} X 10 ¹⁶	P _{O₂} X 10 ¹⁶	P _{H₂O} X 10 ¹⁵
Mezcla juliana (Nutrí fresco)	7.62	76.7	34.6	1.26
Mezcla campesina (Nutrí fresco)	7.62	67.0	31.6	1.51
Chícharo y zanahoria (Gran portal)	6.35	58.1	38.0	1.36
Guarnición (Gran portal)	6.35	63.5	37.6	1.45
Lechuga orejona (Mr. Lucky)	4.76	27.8	02.6	1.23
Lechuga orejona (ODI)	3.21	14.9	01.5	0.94
LSD ₀₅	0.75	8.7	19.0	0.089
LSD ₀₁	1.07	12.1	28.0	0.12

LSD= Diferencia mínima significativa

En el caso de películas empleadas para empacar vegetales (Tabla 3.6), se determinó diferencia entre las marcas analizadas. Películas utilizadas por la marca "Nutrifresco" presentan diferentes permeabilidades al CO₂ (P_{CO₂}) en productos como mezcla juliana y campesina. La primera presentó la mayor P_{CO₂}; esto puede ser debido a distintos lotes de películas. La permeabilidad al O₂ (P_{O₂}) mostró diferencia significativa entre las marcas de productos, no encontrando diferencia dentro de las marcas. Las películas empleadas para empacar lechuga marcas "Mr. Lucky" y "ODI" presentaron la más baja P_{O₂} y P_{CO₂}, generando en el interior del empaque concentraciones elevadas de CO₂ y bajas de O₂, lo que activa el

metabolismo anaerobio. La permeabilidad al vapor de agua (P_{H_2O}) fue menor al compararse con el resto de los productos analizados y por lo tanto pueden presentarse problemas de condensación de agua. Existe diferencia significativa en la P_{H_2O} dentro de la marca "Nutrifresco" y "Gran Portal"; además no existe diferencia entre las marcas "Nutrifresco" (mezcla juliana), "Mr. Lucky" (lechuga orejona) y "ODI" (lechuga orejona). Esto indica cómo diferentes marcas siguen el mismo criterio de selección para definir la P_{H_2O} en películas destinadas a empaacar el mismo producto.

Debido al alto contenido de lípidos y azúcares, los dulces requieren de bajas P_{CO_2} y P_{O_2} , ya que el CO_2 se puede absorber y el O_2 puede causar reacciones de oxidación. La P_{CO_2} (Tabla 3.7) de las películas analizadas presenta diferencia significativa. Productos similares ("Paleta payaso" y "Paletón", "chiclosos", "Halls" y "Seltz soda") no presentaron diferencia significativa en la P_{O_2} . Cabe resaltar que la "paleta payaso" y el "paletón" presentaron la menor P_{CO_2} , P_{O_2} y P_{H_2O} , lo cual es adecuado para controlar la oxidación de lípidos, el deterioro de carbohidratos y la pérdida de humedad que pueden sufrir estos productos. El factor determinante de calidad es la P_{H_2O} por lo que se recomienda que productos como "Seltz soda", "Halls" y productos con P_{H_2O} intermedia ("Panditas", "Chiclosos" y "Malvaviscos") utilicen empaques con mayor barrera al vapor de agua; evitando así problemas de endurecimiento excesivo por eliminación de la poca cantidad de agua contenida. La P_{CO_2} y P_{O_2} no son adecuadas para este tipo de productos (excepto "Paletón" y "Paleta payaso"). Estadísticamente, la P_{H_2O} no muestra diferencia significativa en productos similares ("Paletón" y "Paleta payaso", "Panditas", "Chiclosos" y "Seltz soda").

Tabla 3.7. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en dulces.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	P_{H_2O} $\times 10^{15}$
Malvaviscos (De la rosa)	5.39	23.9	3.9	2.3
Panditas (Ricolino)	7.62	14.4	14.1	1.65
Gudu suave "chiclosos" (Sonrics)	8.57	37.1	2.4	1.48
Paleta payaso (Ricolino)	6.0	2.8	0.0	0.014
Selz soda (Bocati)	6.0	25.4	13.9	1.12
Halls (Adams)	8.89	33.9	3.4	4.04
Paletón (De la rosa)	4.76	0.0	0.95	0.055
LSD ₀₅	0.44	13.0	3.0	1.5
LSD ₀₁	0.61	17.0	(ns)	1.9

ns= Diferencia no significativa

Tabla 3.8 Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en pastas.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{15}$
Codo (Barilla)	6.35	11.6	3.7	1.26
Pluma (Cora)	4.44	11.9	6.3	1.35
Lenteja (Moderna)	6.35	13.4	5.2	1.93
Spaghetti grande (Barilla)	6.35	12.7	1.8	1.51
Spaghetti mediano (Barilla)	6.98	14.3	0.36	1.62
Sopa de estrellita (La Sierra)	10.16	4.5	0.52	0.027
LSD ₀₅	0.13	6.7	3.8	1.2
LSD ₀₁	0.19	(ns)	(ns)	1.7

ns= Diferencia no significativa

En cuanto a la P_{CO_2} de las películas utilizadas para empacar pastas (Tabla 3.8) no se encontró diferencia significativa entre las marcas, excepto para sopa estrella ("Sierra"), la cual emplea un empaque metalizado, mismo que presentó la menor P_{CO_2} , P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$, esto impide la eliminación de agua, el desarrollo microbiano y la oxidación de vitaminas. Se presentó diferencia significativa en P_{O_2} entre las marcas y dentro de las marcas principalmente "Barilla". La marca "Cora" presentó la menor barrera al O_2 , lo cual puede causar una disminución en su aporte nutricional.

Se puede observar que cada marca utiliza diferentes empaques para comercializar sus productos ("Barilla", "Cora" y "Moderna"). La $P_{\text{H}_2\text{O}}$ no presentó diferencia significativa dentro de las marcas al igual que entre las diferentes marcas (sin considerar la "Sierra").

Tabla 3.9. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en pan dulce.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{15}$
Suavicrema vainilla (Marínela)	4.44	3.1	1.9	1.21
Suavicrema chocolate (Marínela)	4.44	7.2	1.7	1.21
Barritas (Marínela)	4.44	5.3	4.9	1.57
Negrito (Bimbo)	4.44	16.7	9.7	1.69
Panqué de Nuez (Bimbo)	4.44	16.2	7.7	0.75
Mantecadas (Bimbo)	4.44	19.5	2.3	0.74
Donas (Bimbo)	4.44	17.3	4.5	0.95
Conchas (Bimbo)	4.44	22.2	8.1	0.89
Panquecitos (Bimbo)	4.44	18.0	8.6	0.95
Biscochitos (Gamesa)	4.44	11.6	5.5	0.01
LSD ₀₅	(ns)	8.2	(ns)	0.83
LSD ₀₁	(ns)	11.0	(ns)	1.1

ns= Diferencia no significativa

Al comparar la P_{CO_2} de los empaques de pan dulce (Tabla 3.9) se encontró diferencia entre las marcas "Marinela" y "Bimbo", no encontrando diferencia dentro de cada marca. Estadísticamente no se determinó diferencia significativa en la P_{O_2} entre los diferentes productos y marcas. Los requerimientos para este tipo de producto son: baja P_{O_2} , P_{H_2O} y una elevada P_{CO_2} . Las películas empleadas por la marca "Marinela" presentaron la menor P_{CO_2} y P_{O_2} , lo cual aporta una mayor vida de anaquel, debido a que se generan elevadas concentraciones de CO_2 y bajas concentraciones de O_2 lo que impide el desarrollo de microorganismos. El empaque utilizado en "Negritos" presentó la menor barrera al O_2 y la menor P_{H_2O} , esto puede oxidar el chocolate presente en el producto. La P_{H_2O} de los empaques utilizados por la marca "Marinela" fue el doble de la marca "Bimbo". La mayor barrera al vapor de agua la presentó el empaque utilizado en "Biscochitos", impidiendo la retrogradación del almidón y reacciones de rancidez hidrolítica. Estadísticamente no existe diferencia significativa en la P_{H_2O} en el resto de los productos (excepto "Negrito" y "Biscochitos").

El empaque utilizado en la paleta "Mega" (Tabla 3.10) presenta baja P_{CO_2} , P_{O_2} y P_{H_2O} característico de un empaque metalizado, impidiendo el deterioro oxidativo, el colapso del empaque por difusión y solubilización del CO_2 a bajas temperaturas.

Tabla 3.10. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en helados.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{18}$	P_{O_2} $\times 10^{18}$	P_{H_2O} $\times 10^{18}$
Mega capuchino (Nestle)	5.7	2.3 (± 1.2)	1.2 (± 0.22)	19.9 (± 0.72)

Valores en paréntesis indican la desviación estándar

La P_{CO_2} y la P_{O_2} de las distintas películas analizadas en el rubro de cacahuates (Tabla 3.11) fueron bajas, lo cual es adecuado para este tipo de productos, ya que una alta barrera al O_2 logra mantener bajas concentraciones de O_2 en el interior del empaque, inhibiendo problemas de desarrollo microbiano y de rancidez oxidativa. La película utilizada para empacar "Hotnuts" presenta la menor P_{O_2} lo cual genera una mayor vida de anaquel. No se encontró diferencia al analizar la P_{CO_2} de las distintas películas. La P_{O_2} presentó diferencias en cada una de las marcas analizadas. Estadísticamente no existe diferencia significativa en la P_{H_2O} entre los productos "Hotnuts" y "Winnuts". Para "Jajaguates" se recomienda utilizar una película con menor P_{H_2O} con la finalidad de evitar los problemas de rancidez oxidativa.

Tabla 3.11. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en cacahuates.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{18}$	P_{O_2} $\times 10^{18}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{17}$
Jajahuates (Sabritas)	9.2	11.6	9.4	4.45
Hotnuts (Bimbo)	6.98	12.3	3.4	2.73
Winnuts (Internacional de productos y semillas)	6.34	12.6	5.5	2.39
LSD ₀₅	0.38	(ns)	1.3	1.7
LSD ₀₁	0.64	(ns)	2.4	(ns)

ns= Diferencia no significativa

En el rubro de frituras (Tabla 3.12), la mayoría de los productos analizados pertenecen a la marca "Sabritas". Se encontró diferencia significativa tanto a la P_{CO_2} como a la P_{O_2} . Esta marca también presentó la mayor diferencia en P_{CO_2} dentro de sus productos, en comparación con otros rubros (vegetales, pastas y pan dulce). Las películas utilizadas en papas presentación individual ("Sabritas") son impermeables al CO_2 , mientras que las presentaciones familiares de "papas saladas" y "Ruffles" presentan baja P_{CO_2} (13.7 y 18.1×10^{18}), respectivamente.

En papas y frituras una adecuada barrera al O_2 es importante, ya que impide problemas de rancidez oxidativa. Las papas "Sabritas" no presentan P_{O_2} lo cual es adecuado para este producto. "Ruffles" en todas sus presentaciones presenta una elevada P_{O_2} lo cual propicia el deterioro del producto en forma acelerada. El resto de los productos presentan P_{O_2} intermedias. Las diferentes variedades de "Doritos" presentan P_{CO_2} bastantes similares al igual que las presentaciones mega de "Ruffles", "papas saladas" y presentaciones individuales de "papas saladas", "adobadas" y "Ruffles". La mayor $P_{\text{H}_2\text{O}}$ la presentó la película destinada a empacar "Ruffles con queso" ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2.49$) seguido de Rancheritos familiares ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.36$). Es claro que estos productos presentarán la pérdida del atributo crujiente debido a la absorción de agua del medio ambiente. El orden de magnitud de la P_{CO_2} , P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (10^{-18}) para estos productos es el más bajo comparado con el resto de los rubros. No existe diferencia significativa al analizar la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ en los empaques de frituras, siendo adecuado para lograr condiciones óptimas de almacenamiento.

Tabla 3.12. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en frituras.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{18}$	P_{O_2} $\times 10^{18}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{17}$
Papas Mega (Sabritas)	6.98	13.7	0.069	1.72
Ruffles Mega (Sabritas)	7.93	18.1	8.2	1.97
Rancheritos Fam. (Sabritas)	6.35	252	7.9	2.36
Doritos verdes Fam. (Sabritas)	6.66	63.2	3.3	1.98
Doritos nachos (Sabritas)	6.03	0.0	0.57	1.69
Doritos pizza intensa (Sabritas)	6.03	57.4	0.24	1.18
Doritos enchilados (Sabritas)	6.03	74.5	3.1	1.58
Chetos torciditos (Sabritas)	6.03	173	3.0	1.40
Chetos bolitas (Sabritas)	6.03	459	0.18	1.87
Papas saladas (Sabritas)	6.66	0.0	1.9	1.91
Papas saladas Chips (Barcel)	6.66	28.9	0.0	1.67
Papas adobadas (Sabritas)	6.66	0.0	0.0	2.07
Ruffles queso (Sabritas)	6.66	0.0	7.9	2.49
Ruffles/crema-especias (Sabritas)	6.35	0.0	8.3	1.58
LSD ₀₅	0.21	57.0	3.1	(ns)
LSD ₀₁	0.42	71.0	3.8	(ns)

ns= Diferencia no significativa

Los requerimientos de permeabilidad en empaques utilizados en cereales y leguminosas (Tabla 3.13) son: una elevada P_{CO_2} , una baja P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$, lo que disminuye el metabolismo del grano sin generar condiciones anaerobias o estresantes, además de evitar la germinación y la ganancia de humedad por parte del grano. En el caso de las lentejas, el empaque de la marca "Morelos" cumple con estos requerimientos ya que éste presenta la menor P_{O_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ y una P_{CO_2} intermedia. En arroz las marcas analizadas presentaron valores de P_{CO_2} , P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ similares, siendo menor en la marca "Catarinos". En el rubro de frijol bayo la menor P_{CO_2} , P_{O_2} se presentó en el empaque de la marca la "Merced". La $P_{\text{H}_2\text{O}}$ es similar en ambas marcas. La marca "SOS" presentó la menor P_{CO_2} y P_{O_2} en películas utilizadas para empacar frijol flor de mayo. En este producto la menor $P_{\text{H}_2\text{O}}$ la presentó la marca "Catarinos". El orden de magnitud (10^{-15}) encontrado al determinar la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ es elevado para este tipo de productos, por lo que se recomienda utilizar una película con menor $P_{\text{H}_2\text{O}}$. No se determinó diferencia significativa en la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ dentro de las marcas la "Merced", "Catarinos" y "SOS". Además de que no existe diferencia entre las marcas con excepción de la marca "SOS" (Arroz y frijol flor de mayo).

Tabla 3.13. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en cereales y leguminosas.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{15}$
Lenteja (La merced)	8.89	63.0	34.5	2.23
Lenteja (Valle verde)	9.22	77.7	63.4	2.82
Lenteja (Morelos)	7.93	65.7	24.3	1.93
Arroz (SOS)	6.66	19.2	26.9	2.65
Arroz (Catarinos)	8.90	16.4	20.5	2.28
Frijol bayo (Catarinos)	7.93	46.0	24.9	1.86
Frijol bayo (La merced)	7.93	43.9	17.5	1.9
Frijol flor de Mayo (Catarinos)	7.62	61.4	25.5	1.58
Frijol flor de Mayo (San Lázaro)	9.52	82.9	30.8	2.58
Frijol flor de Mayo (SOS)	7.93	44.3	19.0	3.21
LSD ₀₅	0.15	(ns)	(ns)	1.2
LSD ₀₁	0.71	(ns)	(ns)	1.6

ns= Diferencia no significativa

En el caso de tostadas (Tabla 3.14) se requiere de una baja P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Al analizar los resultados podemos apreciar que no hay diferencia al cambiar la presentación, generando una adecuada revitalización sin perjudicar la calidad del producto. Al comparar los valores de P_{O_2} con otros productos que también requieren una baja P_{O_2} (cereales y leguminosas y vegetales) para tostadas resultaron ser menores, por otro lado los valores son intermedios al compararlos con productos como dulces, pastas, pan dulce, cacahuates y frituras. No existe diferencia significativa en la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ entre las diferentes presentaciones de este producto. En base al tipo de producto y a su vida de anaquel se puede decir que la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ es adecuada.

Tabla 3.14. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en Tostadas.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{18}$	P_{O_2} $\times 10^{18}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{16}$
Tostadas charras	6.03	25.4	20.1	9.49
Tostadas charras nueva presentación	4.76	19.9	23.1	9.99
LSD ₀₅	0.35	(ns)	(ns)	(ns)

ns= Diferencia no significativa

En productos lácteos se observan diferencias tanto para la P_{CO_2} como para la P_{O_2} en los diferentes tipos de empaques (Tabla 3.15) (rebanadas y en barra) pero no entre estos. Los requerimientos de película para estos productos son una elevada P_{CO_2} y una baja P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$. En cuanto a la P_{CO_2} y P_{O_2} la mayor barrera la presenta la película utilizada por la empresa "Kraft" ($P_{\text{CO}_2}=8.3 \times 10^{-16}$ y $P_{\text{O}_2}=0.7 \times 10^{-16}$) y la mayor permeabilidad la presentó "Chilchota" en queso "Duranguense", sin

embargo, la P_{H_2O} de esta película fue la más baja en este rubro (0.81×10^{-15}), mientras que la mayor P_{H_2O} la presentó la película utilizada para empacar queso "Sello de oro" de la misma marca. El orden de magnitud de la P_{CO_2} , P_{O_2} (10^{-16}) es bajo, en el caso del O_2 es adecuado para impedir el desarrollo microbiano y la rancidez oxidativa. La baja P_{CO_2} puede generar que el empaque se infle debido a la producción de CO_2 , caso específico en queso "Sello de oro", el cual es sellado al vacío, El orden de magnitud encontrado para la P_{H_2O} (10^{-15}) es elevado para este tipo de productos, ya que se puede presentar pérdida de peso, debido a una excesiva pérdida de humedad en el producto. La selección de estas películas basada en la P_{H_2O} va a la par con la vida comercial de estos productos. Estadísticamente la P_{H_2O} presenta diferencia significativa tanto en los productos como entre las marcas. La marca "Chilchota" ejerce una selectividad basada en las características y componentes de cada producto.

Tabla 3.15. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en lácteos.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	P_{H_2O} $\times 10^{15}$
Queso manchego singles (Kraft)	6.35	8.3	0.7	2.73
Queso Chalet singles (S. Alim.)	4.44	14.4	6.6	1.48
Sello de oro (Chilchota)	9.20	69.0	14.4	2.48
Duranguense (Chilchota)	6.35	65.2	18.5	0.81
LSD ₀₅	0.58	35.0	26.0	0.95
LSD ₀₁	0.93	55.0	42.0	1.5

Debido a las características de productos cárnicos procesados (Tabla 3.16), se requiere de empaques con una elevada P_{CO_2} , baja P_{O_2} y P_{H_2O} . La menor P_{CO_2} se presentó en la película utilizada para empacar "machaca", las películas utilizadas para empacar salchichas presentan mayor P_{CO_2} lo cual es adecuado para estos productos. La machaca por su actividad acuosa (a_w) no presenta problemas de incremento en el volumen una vez sellado el producto (producción de CO_2 debida a desarrollo microbiano). La P_{O_2} en los tres productos analizados presenta valores similares, de mayor magnitud que los de la P_{CO_2} , esto con la finalidad de mantener el color rojo de la mioglobina, característico en estos productos. Por otro lado la P_{H_2O} es muy baja (10^{-17}) comparando con la P_{CO_2} y P_{O_2} , lo cual impide la pérdida de peso. En comparación con productos lácteos los productos cárnicos presentan menor P_{H_2O} lo cual es adecuado debido a su mayor contenido de humedad. Estadísticamente no se encontró diferencia significativa al analizar la P_{H_2O} dentro de las marcas como entre los productos.

Tabla 3.16. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en cárnicos.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{15}$
Machaca (Villa de Seris)	4.44	12.6	28.4	1.49
Salchicha "hot dogs" (FUD)	9.20	16.6	25.4	1.31
Salchicha "viva" (Sigma alimentos)	9.20	15.8	17.6	2.17
LSD ₀₅	0.34	(ns)	(ns)	(ns)

ns= Diferencia no significativa

No se encontró diferencia significativa respecto a la P_{CO_2} de las películas utilizadas para empacar tortillas de harina (Tabla 3.17). La P_{O_2} presentó diferencia entre las marcas con la excepción de "Tía Rosa" y "Wonder", esta última en su nueva presentación mostró un incremento en la P_{O_2} . Las tortillas de harina requieren de empaques con baja P_{CO_2} y P_{O_2} con la finalidad de impedir el desarrollo microbiano, lo cual propicia reacciones de oxidación y el desarrollo microbiano. La menor P_{O_2} se encontró en el empaque de la marca "Tía Rosa" y la menor $P_{\text{H}_2\text{O}}$ se presentó en la marca "Wonder". Basándonos en el orden de magnitud (10^{-16}) de P_{O_2} , P_{CO_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ estos son adecuados y menores que otros tipos de productos con los mismos requerimientos (pastas, pan dulce y cereales y leguminosas). Sin embargo, la P_{O_2} resultó elevada si se compara con la permeabilidad encontrada en pastas y tostadas. La marca "Wonder" en su nueva presentación utiliza una película con menor barrera al vapor de agua y al oxígeno, lo cual puede propiciar la retrogradación del almidón y la pérdida de humedad del producto.

Tabla 3.17. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en tortillas de harina.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{16}$
T. de Harina (Wonder)	4.76	53.7	27.2	4.2
T. de Harina (Tía Rosa)	6.35	61.2	15.8	7.32
T. de Harina (Gran portal)	6.35	68.3	53.1	6.61
T. de Harina (Wonder nueva presentación)	6.35	63.9	46.2	8.28
LSD ₀₅	0.07	(ns)	29.0	3.3

ns= Diferencia no significativa

Sin tomar en cuenta al pan molido, no existe diferencia significativa a la P_{CO_2} y P_{O_2} en los diferentes empaques de pan blanco (Tabla 3.18). La marca "Baalbeck" de pan árabe mostró diferencia en la P_{CO_2} y P_{O_2} en películas analizadas con respecto a productos comerciales similares. La P_{CO_2} y la P_{O_2} de las películas con excepción del pan molido se encuentra dentro del mismo intervalo de valores. La

película utilizada para empacar pan molido presenta la menor P_{CO_2} , P_{O_2} y P_{H_2O} evitando problemas de deterioro. La mayor P_{CO_2} se presentó en las arracadas "Baalbeck", la menor barrera al O_2 se presentó en la película para empacar "Bollos" de la marca "Super G", seguido del pan de caja de la marca "Carrefour". La P_{H_2O} (10^{-16}) resultó similar al del pan dulce, por lo cual se recomienda un empaque con menor P_{H_2O} con la finalidad de evitar la retrogradación del almidón.

Las películas utilizadas para empacar pan blanco de la marca "Bimbo" no presentaron diferencia significativa en P_{H_2O} . La marca Baalbeck presentó diferencia significativa en las películas utilizadas para empacar sus diferentes productos y las otras marcas.

Tabla 3.18. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en pan blanco.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	P_{H_2O} $\times 10^{16}$
Pan blanco (Bimbo)	5.71	70.0	30.3	5.28
Doble fibra (Bimbo)	5.71	71.4	32.1	7.76
Multigrano (Bimbo)	5.175	67.7	31.8	8.82
Integral (Wonder)	6.35	72.3	33.0	8.55
Pan de caja (Carrefour)	6.03	69.1	38.6	6.35
Arracada c/ ajonjolí (Baalbeck)	5.71	73.7	35.2	9.14
Pan árabe (Baalbeck)	3.97	45.6	31.9	3.92
Bollos (Bimbo)	4.76	64.9	27.6	7.42
Bollos (Super G)	6.35	71.6	57.7	7.34
Pan molido (Bimbo)	5.71	22.1	17.2	1.7
LSD ₀₅	0.12	24.0	(ns)	5.4
LSD ₀₁	0.15	30.0	(ns)	(ns)

ns= Diferencia no significativa

Las películas destinadas al empaque de productos secos (Tabla 3.19) deben presentar una baja P_{O_2} y al P_{H_2O} . La P_{O_2} como la P_{CO_2} de las películas analizadas fueron diferentes para cada uno de los productos secos. En la jamaica cada empresa emplea películas con características distintas de permeabilidad al O_2 y al CO_2 . La menor barrera al O_2 se presenta en la película utilizada para jamaica de la marca "Gigante".

La P_{H_2O} de las películas utilizadas para empacar jamaica es elevado, lo cual puede causar problemas de absorción de agua en el producto. La película utilizada para empacar "orejones" presenta propiedades de barrera intermedias, mientras que la película utilizada en el caldo de pollo "Solo" fue la que presentó la mayor barrera al agua, por otro lado este producto no presenta una adecuada P_{O_2} y P_{CO_2} a pesar de presentar el valor más bajo (8.1×10^{-16}), lo cual puede generar problemas de rancidez oxidativa. La película con mayor P_{CO_2} resultó ser utilizada para jamaica de la marca "Comercial Mexicana". Existe diferencia significativa en P_{H_2O} entre las marcas y entre los productos.

Tabla 3.19. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en productos secos.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{15}$
Jamaica (Comercial Mexicana)	6.67	38.7	24.6	1.69
Jamaica (Gigante)	6.98	17.1	46.2	2.13
Orejones de Manzana (MYDAC)	4.44	14.7	26.1	0.91
Caldo de pollo (Solo)	13.6	0.0	8.1	0.055
LSD ₀₅	0.46	25.0	20.0	0.14
LSD ₀₁	0.69	(ns)	(ns)	0.23

ns= Diferencia no significativa

La permeabilidad al O_2 y al CO_2 de las películas empleadas para empacar polvos (Tabla 3.20) resultó diferente, por lo que se puede dividir en dos subgrupos; el subgrupo 1 incluye sal y azúcar y el subgrupo 2 incluye "Nestquik" y "Chocomilk". Productos como "Nestquick" y "Chocomilk" presentaron la más baja P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ requisito indispensable de estos productos, para evitar problemas oxidativos y de aglutinamiento, lo que contribuye a mantener la calidad. Productos como "Sal" y "Azúcar" presentan menor barrera tanto al agua como al oxígeno. La $P_{\text{H}_2\text{O}}$ es importante, ya que de puede absorber agua formando cristales, lo que ocasiona la pérdida de calidad. La P_{O_2} en estos productos es elevada, debido a que las características de estos no es factible para el desarrollo de microorganismos. El análisis estadístico no mostró diferencia significativa en la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ en productos como sal y azúcar y "Nestquick" y "Chocomilk", los últimos presentan la menor $P_{\text{H}_2\text{O}}$ de este rubro, lo cual es óptimo debido a las propiedades y componentes de estos productos.

Tabla 3.20. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en polvos.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\times 10^{15}$
Sal (Ecatepec de Morelos)	8.5	88.9	73.3	2.48
Azúcar (Comercial Mexicana)	9.84	85.2	59.9	2.28
Nestquik (Nestle)	11.11	40.9	0.5	0.048
Chocomilk (Mead Jhonson)	13.97	0.0	0.07	0.015
LSD ₀₅	0.61	48.0	71.0	0.39
LSD ₀₁	0.96	77.0	(ns)	0.62

ns= Diferencia no significativa

Para el empacado de jugos y bebidas (Tabla 3.21) se requiere de una baja P_{CO_2} , P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$. En la nueva presentación de jugo "Lala" se incrementa la barrera tanto al vapor de agua como al oxígeno, a pesar de esto la P_{O_2} es elevada, lo cual puede propiciar la pérdida del contenido de vitamina C en esta bebida. Al compararse con otros productos (vegetales, pastas, cereales y leguminosas) la P_{O_2} fue mayor. La pobre barrera presentada al CO_2 podría causar la acidificación

debido a la solubilización en el producto. No se presentó diferencia significativa en la P_{H_2O} de las películas analizadas, siendo adecuada para empacar este tipo de productos.

Tabla 3.21. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en jugos y bebidas.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{16}$	P_{O_2} $\times 10^{16}$	P_{H_2O} $\times 10^{16}$
Jugo de Naranja (Lala)	8.89	74.7	86.2	2.97
Jugo de Naranja (Lala nueva presentación)	8.93	86.8	63.1	2.32
LSD ₀₅	0.038	(ns)	(ns)	(ns)

ns= Diferencia no significativa

Tabla 3.22. Permeabilidad a los gases ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) y espesor (cm) de las películas empleadas en leche en polvo.

Producto y marca	Espesor $\times 10^3$	P_{CO_2} $\times 10^{18}$	P_{O_2} $\times 10^{18}$	P_{H_2O} $\times 10^{17}$
Leche en polvo (Forti Leche)	13.3	$\ll 1$	2.6	6.87
Leche en polvo (Carnation)	14.6	$\ll 1$	32.7	5.57
LSD ₀₅	0.96	(ns)	(ns)	(ns)

ns= Diferencia no significativa

La P_{O_2} de leche en polvo (Tabla 3.22) resultó ser menor en la marca "Forti leche" a pesar de ello el orden de magnitud (10^{-18}) indica la eliminación de las reacciones de oxidación. La película utilizada por la marca "Carnation" presentó mayor barrera al vapor de agua, el orden de magnitud (10^{-17}) indica que es adecuado para empacar este producto.

Al comparar la P_{H_2O} de estos productos con frituras, productos secos y cárnicos, resultan ser similares. Por su parte la P_{O_2} es similar a productos como cacahuates, helados y frituras. Ambas películas presentan P_{CO_2} mucho menores a 10^{-18} lo cual es adecuado para mantener la calidad del producto. Estadísticamente no se presenta diferencia significativa en la P_{H_2O} en las películas analizadas, tanto entre las marcas como entre los productos.

Los resultados obtenidos en productos como cereales y leguminosas (Tabla 3.13), tostadas (Tabla 3.14), cárnicos (Tabla 3.16), jugos y bebidas (Tabla 3.21) y leche en polvo (Tabla 3.22), no presentan diferencias significativas tanto para la P_{CO_2} y P_{O_2} de las películas analizadas, lo cual indica que las diferentes marcas siguen el mismo patrón de selección de las películas.

Al analizar los requerimientos de la atmósfera (Tabla 3.23) y relacionarlos con los resultados obtenidos para la P_{O_2} de las diferentes películas poliméricas se pueden establecer varias conclusiones:

Tabla 3.23. Concentraciones óptimas de gases para el empaqueo en atmósferas modificadas de diferentes productos perecederos.

Producto	O ₂ (kPa)	CO ₂ (kPa)	N ₂ (kPa)
Carnes rojas	21	1	78
Carnes cocidas / curadas	-	20-35	65-80
Salchicha frankfurt	-	100	-
Salchicha viena	-	-	100
Jamón	-	20-35	65-80
Jamón rebanado	<0.3	60	40
Pollo	-	25	75
Pescado blanco	30	40	30
Pescado grasoso	-	60	40
Salmón	20	60	20
Queso duro	0-2	98-100	-
Queso suave	-	30	70
Pan	-	60-70	30-40
Pastel	-	60	40
Hot cakes	-	-	100
Pastas (frescas)	-	-	100
Pastas secas	-	50	50
Frutas y hortalizas	3-5	3-5	85-95
Alimentos secos	-	-	100
Jugos y bebidas	-	50	50
Frituras	-	-	98-99

La P_{O2} de la película utilizada para empaquear leche en polvo de la marca "Carnation" es muy alta, por lo cual se recomienda utilizar una película con menor P_{O2}, ya que el producto puede presentar el deterioro de la grasa butírica y de la caseína, disminuyendo el valor nutricional del producto.

Las películas utilizadas para empaquear bases azucaradas ("Nestquik" y "Chocomilk"), pastas y productos lácteos presentan una adecuada P_{O2}. Para helados, al relacionar la temperatura de almacenamiento con los requerimientos de P_{O2}, este es adecuado para prevenir el deterioro oxidativo que puede presentarse en este tipo de productos.

En el caso de vegetales, pan dulce, pan blanco, cacahuates, cárnicos y jugos y bebidas se recomienda utilizar un empaque con menor P_{O2}, evitando retirar el producto con mayor frecuencia del mercado debido a problemas oxidativos. En vegetales se evita la activación de enzimas (lipoxigenasas y peroxidases) que en presencia de O₂ pueden deteriorar al producto. Probablemente durante el termoformado de productos cárnicos se alteren las características del polímero. Los jugos y bebidas al estar fortificados con vitaminas pueden ser oxidados por O₂, generando problemas normativos o de regulación.

El resto de los rubros (productos secos, tortillas de harina, azúcar y sal) presentan una adecuada P_{O2} en las películas empleadas.

En relación a productos vegetales, se recomienda utilizar una película con mayor P_{CO2}, esto evita: el desarrollo de condiciones anaerobias y el perforar el

empaques para alterar las características de permeabilidad. Las películas utilizadas en cereales y leguminosas presentaron una adecuada P_{CO_2} , generando atmósferas que controlan el desarrollo de hongos y levaduras. Las películas utilizadas en el resto de los productos presentan adecuada P_{CO_2} .

Se requieren de empaques con mayor P_{H_2O} en productos vegetales. Películas con menor P_{H_2O} son requeridas en productos como dulces, cacahuates marca "Sabritas", en frituras como "Ruffles con queso" y "Rancheritos" ambos en presentación familiar, cereales y leguminosas, lácteos marca "Chilchota", tortillas de harina marca "Wonder", pan dulce, pan blanco y jamaica. El resto de las películas presentan adecuada permeabilidad al vapor de agua. Se encontró una estrecha relación en los órdenes de magnitud determinados y los reportados en la bibliografía (tabla 3.3) para la P_{H_2O} , P_{O_2} y la P_{CO_2} , lo cual es indicativo del buen funcionamiento de la celda.

Conclusiones

La determinación de la permeabilidad a los gases de películas utilizadas en la industria, permitió asegurar el buen funcionamiento de la celda construida.

La utilización de la celda construida trae notables beneficios tanto económicos como logísticos.

La instalación de la celda y la metodología desarrollada en la presente investigación en la industria alimentaria es inmediata y dado que existe una gran cantidad de empresas en el área de alimentos es vital una técnica económica, sencilla y precisa para seleccionar, controlar, diseñar y definir las características de permeabilidad de películas utilizadas en el empaque de alimentos.

No existe reporte sobre las permeabilidades de los empaques empleados en la industria de alimentos, por lo que este estudio pretende evaluar y servir como guía para las empresas en el área de alimentos, para dar a conocer si los empaques utilizados son adecuados y dar recomendaciones sobre los mismos.

Bibliografía

- ASTM, 1998. The American Society for Testing Materials. 1916, Race St., Philadelphia, EU., PA 19103.
- Brody, A. L., 1989. Controlled/modified atmosphere/vacuum packaging of foods. Edit. Food and Nutrition press, Inc. Trumbull, Conecticut, EU.
- Coulon, M. and Louis, P., 1989. Modified atmosphere packaging of precooked foods in controlled/modified atmosphere/vacuum packaging of food (ed. A. L. Brody), Food and Nutrition Press Inc., Connecticut, USA, pp 135-148.
- Damske, L. A., 1990. Modified atmosphere packaging of dairy products- Machinery and materials, in proceedings of Pack alimentaire' 90 4th Annual Food and beverage Packaging Expo and Conference, May 1990, San Francisco, Innovative Exposition Inc.
- Day, B. P. F., 1988. Optimization of parameters for modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables, CAP'88, Schotland Business Research Inc., Princeton, New Jersey, USA, pp.147-170.

- Day, B. P. F., 1990. Modified atmosphere packaging of selected prepared fruit and Vegetables. In: Processing and Quality of Foods (Ed. P. Zeuthen), Elsevier Science Publishers, Barking, Essex, pp3230-3233.
- Fellows, P., 1994. Tecnología del procesado de alimentos. Principios y practicas. 1ª edición, Edit. Acribia, Zaragoza, España, pag 549
- Gill, J., 1988. Modified atmosphere packaging of selected prepared vegetables. Technical Memorandum No. 490, Campden Food and Drink Research Association, Chipping Campden, Glos, UK, pp. 1-27
- Jenkins, W.A. and Harrington, J. P., 1991. Packaging foods with plastic. Edit. Technomy publishing company, Inc. Pennsylvania, EU.
- Nobile, M.A., 2001. Packaging design for potato chips. Journal of Food Engineering, 47: 211-215.
- Parry, R.T., 1993. Principles and applications of modified atmosphere packaging of food. Edit. Blackie Academic and Professional. New York, EU.
- Rizvi, S. H. H., 1981. Requirements for food packaged in polymeric films. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 14 (2): 111-134.
- Rodríguez, J. A., 1997. Manual de ingeniería y diseño en envase y embalaje. Edit. Packaging, México D.F.
- Solberg, P., Castberg, H. B. and Osmundsen, J. I. 1990. Packaging systems for fruit process and non-carbonated beverages. In: Production and packging of non-carbonated fruit juices and fruit beverages (ed. D Hicks) Blackie, Glawson and London; Van Nostrand Reinhold, New York, pp 330-351.

CAPÍTULO IV. DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL O₂, CO₂ Y VAPOR DE H₂O DE LA PELÍCULA PD960 A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA

Resumen

Las permeabilidades al O₂ (P_{O_2}) y al CO₂ (P_{CO_2}) se determinaron en función de la temperatura y humedad relativa, con base en un incremento en la concentración utilizando una celda de difusión diseñada que fue acoplada a un analizador de gases portátil. Se determinó una relación directamente proporcional entre la permeabilidad a los gases y la humedad relativa. Elevadas humedades relativas incrementan la P_{H_2O} en mayor proporción que la P_{O_2} y P_{CO_2} . Ventajas como una disminución en los tiempos de análisis (30 min) y un menor costo tanto del equipo como del ensayo se obtienen al utilizar la celda construida. La P_{H_2O} se incrementa en forma exponencial al incrementarse la humedad relativa a las diferentes temperaturas evaluadas. En forma similar a otras reacciones químicas, la dependencia de P_{O_2} , P_{CO_2} y P_{H_2O} con la temperatura se describe mediante el modelo de Arrhenius. El efecto de la T y la HR sobre la P_x es descrito mediante la siguiente función generada a partir del análisis multivariado para la T y HR:

$$P_x = (P_0(HR)^{p_1} + P_2)e^{\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Introducción

El control de las concentraciones de O₂ y CO₂ alrededor de los productos alimenticios se relaciona con el incremento en la vida de anaquel. El oxígeno está involucrado con reacciones de deterioro en alimentos como son la oxidación de grasas y aceites, crecimiento de microorganismos, oscurecimiento enzimático, pérdida de vitaminas, etc. Debido a esto, durante el empaquetado, se trata de excluir la mayor cantidad de oxígeno posible, con la finalidad de proteger al producto.

En el caso de productos que continúan respirando (productos hortofrutícolas), es esencial que el empaque presente características de permeabilidad a los gases (O₂, CO₂ y vapor de H₂O), mismas que son definidas por el tipo de fruto o vegetal que se trate. La eliminación parcial del CO₂ es crucial para mantener una elevada calidad en productos hortofrutícolas empaquetados en películas flexibles (Zagory, 1992). En algunos productos (fresas, cerezas, brócoli y hongos) que toleran elevadas concentraciones de CO₂ (CO₂ > 20%), estas concentraciones son benéficas. Otros en cambio son dañados a concentraciones de alrededor del 2% de CO₂ (peras, algunas variedades de manzanas, lechuga, acelgas y jitomates). Al seleccionar una película con coeficientes de permeabilidad adecuados al producto que se va a empaquetar, se obtendrá como resultado un equilibrio en la atmósfera que rodea al producto, cuya concentración es la óptima de almacenamiento.

Los coeficientes de permeabilidad cuantifican la eficiencia de la película al reducir la transferencia de masa entre el alimento y el medio de su alrededor. La permeabilidad a los gases de películas poliméricas depende de varios factores

como son la naturaleza del gas, la solubilidad del gas, la estructura del material y la temperatura entre otras.

Aunque muchas películas plásticas no se ven afectadas por la humedad relativa (HR), la permeabilidad a gases de películas hidrofílicas en condiciones de alta HR es varias veces mayor que a baja HR; esto se atribuye a un incremento en la hidratación de la matriz polimérica; por lo tanto, en aplicaciones prácticas, la permeabilidad debe ser medida en función de las condiciones de HR en almacenamiento, la HR interna del empaque y la actividad del agua del alimento (Torres, 1993). Por otro lado, la permeabilidad de películas flexibles a gases como el O_2 y CO_2 es independiente de la presión, pero en el caso de los vapores orgánicos, la permeabilidad aumenta al incrementar la presión. Para el caso del vapor de agua, la permeabilidad puede ser independiente o aumentar dependiendo de la naturaleza química del polímero (Rogers, et al., 1962).

Como objetivo de este capítulo se planteó el determinar el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre las características de permeabilidad y selectividad a los gases (O_2 , CO_2 y vapor de H_2O) de la película PD960 de la empresa Cryovac®, utilizada para empacar nopales en AM, con la cual se incrementa la vida de anaquel de este vegetal.

La información obtenida en este capítulo servirá para obtener el modelo deseado.

Permeabilidad

La permeabilidad es una de las propiedades más importantes en el empaque de alimentos, concerniente a un efecto de transferencia de masa conocido como *permeación*, el cual está asociado con la diferencia de presiones parciales de un gas o vapor entre ambos lados de la película, quedando definido como el flujo del permeante a través del material (es importante señalar que el término permeación se refiere a la transferencia de masa sobre una escala molecular, a través de canales microscópicos y no del flujo a través de hendiduras, grietas o mal sellado). La permeabilidad del material depende de la estructura química y morfológica (grado de cristalinidad, naturaleza y tamaño del cristal), la naturaleza y tamaño del permeante y de la temperatura. Los aditivos incorporados juegan un papel importante en la permeabilidad del empaque.

El proceso de permeación se compone de tres procesos:

- a) Adsorción del material permeante en la superficie del material, en la zona de alta concentración y disolución en el empaque.
- b) Difusión a través del material (el más importante de los tres procesos).
- c) La desorción en la superficie, en la zona de baja concentración.

A diferencia de la migración, la cual representa un transporte de masa en estado transitorio, la permeación se refiere a una medida en condiciones de estado estacionario (Saravacos, 1995).

Considerando el caso de la difusión a través de una hoja plana o una membrana de espesor x y coeficiente de difusión D , cuyas superficies $l = 0$ y $l = x$, son mantenidas a concentraciones constantes C_1 y C_2 respectivamente. Después de un tiempo t condiciones de estado estacionario son establecidas, en el cual la

concentración se mantiene constante en todos los puntos de la hoja. La ecuación de difusión en una dimensión se reduce a:

$$\frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad (4.1)$$

Con la condición que D es constante e integrando con respecto a x se obtiene que $dC / dx = \text{constante}$. Mediante una segunda con $l = 0$, $l = x$ (Crank, 1975).

$$\begin{aligned} C - C_1 &= \frac{l}{x} \\ C_2 - C_1 &= x \end{aligned} \quad (4.2)$$

donde C, C_1 y C_2 son la concentraciones del permeante en cualquier punto del polímero, en la zona de baja y alta concentración respectivamente y x es el espesor de la película. La concentración cambia mediante un perfil lineal de C_1 a C_2 , generando:

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{x} \quad (4.3)$$

La concentración C de un gas en difusión se relaciona normalmente con su presión parcial p de la siguiente manera (Crank, 1975):

$$C = Sp \quad (4.4)$$

donde S es el coeficiente de solubilidad del gas en el material de empaque. De esta manera, la ecuación (4.3) puede re-escribirse en la forma:

$$J = DS \left(\frac{P_1 - P_2}{x} \right) \quad (4.5)$$

el producto DS es conocido como la constante o coeficiente de permeabilidad y es normalmente designado con la letra P.

Por otro lado, J está definido por la siguiente función (Vieth, 1991):

$$J = \frac{Q}{At} \quad (4.6)$$

donde Q es la cantidad de permeante, A es el área disponible para la permeación y t es el tiempo, igualando j de las ecuaciones (4.5) y (4.6) tenemos que:

$$Q = Pat \left(\frac{\Delta p}{x} \right) \quad (4.7)$$

$$P = \frac{Qx}{At\Delta p} \quad (4.8)$$

De esta manera, el coeficiente de permeabilidad de un material es una constante para un permeante a una temperatura dada. Puede observarse que las

dimensiones para la constante de permeabilidad son: cantidad x espesor / área x tiempo x presión. Las unidades más comunes para la permeabilidad a los gases son: $\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, comercialmente se utilizan las siguientes unidades $\text{cm}^3 \text{mil } 100 \text{ in}^{-2} \text{d}^{-1} \text{atm}^{-1}$, mientras que para el caso de vapor de agua, las unidades están dadas en gramos y la diferencia de presiones parciales está dada como diferencia en la humedad relativa.

El coeficiente de difusión es dependiente de la temperatura de acuerdo a una ecuación tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (4.9)$$

donde D_0 es una constante, E_D la energía de activación para la difusión, R la constante universal de los gases y T la temperatura (K). El coeficiente de solubilidad también es dependiente de la temperatura y puede describirse mediante una ecuación similar (Vieth, 1991).

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (4.10)$$

donde ΔH_s es la entalpía de disolución; De esta manera el coeficiente de permeabilidad se convierte en el producto de los dos coeficientes y es dependiente de la temperatura de acuerdo con la siguiente relación:

$$P = D_0 S_0 \exp\left(-\frac{(E_D + \Delta H_s)}{RT}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (4.11)$$

donde P es el coeficiente de permeabilidad, P_0 es el factor preexponencial y E_p es la energía de activación para la permeación. Los valores de E_p se encuentran en un intervalo que abarca de 0 a 20 Kcal/mol para muchos sistemas de polímeros permeables. Para laminados plásticos, una constante de permeabilidad efectiva P_E puede estimarse al aplicar la formula:

$$\frac{x_T}{P_E} = \frac{x_1}{P_1} + \frac{x_2}{P_2} + \frac{x_3}{P_3} \dots \frac{x_n}{P_n} \quad (4.12)$$

donde x_T es el espesor total del laminado y los subíndices 1, 2, 3....n, se refieren a las capas individuales de cada material.

Permeabilidad de las películas utilizadas durante el empaçado en AM

Para asegurar el éxito durante el empaçado en atmósferas modificadas (AM) de cualquier tipo de producto, es necesario generar y mantener una adecuada mezcla de gases en el espacio libre del empaque; esto depende de las características de permeabilidad a los gases del material de empaque. Durante el empaçado en AM de productos hortofrutícolas, las películas utilizadas deben presentar una alta permeabilidad al CO_2 y al vapor de agua, mientras que la

permeabilidad al O₂ debe ser baja, esto con la finalidad de prevenir el deterioro del producto. La producción de materiales de empaque destinados a productos hortofrutícolas es una tarea bastante difícil, debido a la naturaleza respiratoria tan diversa que existe en estos productos. El material de empaque adecuado para frutas y verduras en forma general debe ser capaz de conservar una baja concentración de O₂ (3-5%) y una elevada concentración de CO₂ (≤10%) dentro del empaque, previniendo el desarrollo de concentraciones de CO₂>10%. En algunos casos, las concentraciones de gases deben ser tan específicas que es casi imposible generarlas con los materiales de empaque que se encuentran en el mercado. Películas utilizadas comúnmente durante el empaqueo de los alimentos incluyen el polietileno de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC) etc. Cabe señalar que actualmente muchas de las películas utilizadas en el empaqueo de alimentos están formadas por laminados constituidos de 2 o más polímeros.

Exama et al. (1993) analizaron la permeabilidad de diferentes películas poliméricas utilizadas en el empaqueo de frutas y vegetales, y concluyeron que muchas de las películas analizadas no presentan selectividades (P_{CO2} / P_{O2}) adecuadas. Esto impide proveer de flujos óptimos de gases (O₂, CO₂ y vapor de H₂O) para el empaqueo en AM de productos hortofrutícolas (tabla 4.1).

Tabla 4.1. P_{O2} y P_{CO2} de diversas películas poliméricas (Pascat, 1986).

Material	cm ³ mil cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	
	P _{O2}	P _{CO2}
Acetato de celulosa	3.5 x 10 ⁻¹⁶	1.3 x 10 ⁻¹³
Etil celulosa	2.3 x 10 ⁻¹⁵	4.8 x 10 ⁻¹⁷
Poliamida (Nylon)	1.3 x 10 ⁻¹³	1.8 x 10 ⁻¹³
Polibutadieno	3.4 x 10 ⁻¹³	1.0 x 10 ⁻¹³
Poli (butadieno estireno)	4.3 x 10 ⁻¹³	2.1 x 10 ⁻¹³
Policloropreno (neopreno)	8.1 x 10 ⁻¹²	4.8 x 10 ⁻¹²
Polietileno baja densidad (0.922 g / ml)	1.64 x 10 ⁻¹¹	2.4 x 10 ⁻¹²
Polietileno alta densidad (0.964 g / ml)	6.5 x 10 ⁻¹³	3.6 x 10 ⁻¹⁵
Polietileno (irradiado)	2.8 x 10 ⁻¹²	2.7 x 10 ⁻¹²
Tereftalato de polietileno	1.6 x 10 ⁻¹⁶	3.7 x 10 ⁻¹⁶
Cloruro de polivinilo (PVC-VF)	1.2 x 10 ⁻¹²	1.0 x 10 ⁻¹³
Cloruro de polivinilo (PVC-RMF)	2.6 x 10 ⁻¹¹	1.4 x 10 ⁻¹⁴
Cloruro de polivinilo (PVC-AF)	5.8 x 10 ⁻¹³	2.7 x 10 ⁻¹⁴
Poli-cloruro de vinil-vinil acetato	1.2 x 10 ⁻¹¹	5.2 x 10 ⁻¹²
Pliofilm G	6.8 x 10 ⁻¹⁴	2.3 x 10 ⁻¹³
Butil rubber	10.0 x 10 ⁻¹²	1.0 x 10 ⁻¹¹
Metil rubber	4.5 x 10 ⁻¹¹	1.3 x 10 ⁻¹⁰
Natural rubber	8.1 x 10 ⁻¹³	4.4 x 10 ⁻¹³
Silicon rubber	4.0 x 10 ⁻¹⁶	7.2 x 10 ⁻¹⁷
Saran	1.63 x 10 ⁻¹¹	2.3 x 10 ⁻¹²

Para el diseño en atmósferas modificadas, pocas de las películas presentan las propiedades deseadas de permeabilidad y selectividad con la finalidad de mantener concentraciones óptimas de oxígeno en productos empacados con velocidades de respiración bajas o intermedias.

Sólo combinaciones de películas poliméricas y películas perforadas pueden proveer potencialmente los flujos y las selectividades para productos con altas velocidades de respiración.

Se necesitan nuevas películas cuyas características de permeabilidad se modifiquen en función de la temperatura en igual proporción que la velocidad de respiración.

Existen en la bibliografía diversos valores de permeabilidad a los gases para la misma película polimérica. Esto puede ser el resultado de una variedad de factores como son las condiciones de temperatura y humedad relativa bajo las que se lleva a cabo la determinación, la densidad del material, tipo de aditivos adicionados durante la elaboración de la película, el tipo de estructura que se desarrolla durante las diferentes etapas de fabricación, lo que a su vez está en función del tipo de solvente utilizado.

Plastificación de materiales

La temperatura de transición vítrea (T_g) se utiliza para evaluar el efecto plastificante de los materiales ya que es un parámetro relacionado con los cambios estructurales de las películas. Experimentalmente, la temperatura de transición vítrea no se encuentra en un punto específico, sino que se presenta en una región de temperatura donde existen cambios en la movilidad de las cadenas poliméricas, en las propiedades mecánicas (elongación, tensión a la fractura, flexibilidad y extensibilidad), en la permeabilidad, en el tamaño y frecuencia de los espacios libres dentro de la red polimérica. Por abajo de la T_g , los espacios libres entre las cadenas permanecen fijos, debido a que la movilidad de las cadenas poliméricas está limitada. Por arriba de la T_g , las cadenas tienen mayor libertad de movimiento y los espacios intermoleculares entre éstas cambian constantemente de forma y de lugar. Todos estos cambios tienen un efecto importante en la capacidad de las moléculas para difundirse más rápidamente a través del material, lo que conduce a un incremento en la permeabilidad de la película a gases, vapor de agua y solutos. En polímeros que contienen al menos un componente hidrofílico, el aumento en el contenido de humedad, debido a la fijación de vapor de agua en pequeñas cantidades puede ocasionar un efecto plastificante en el polímero, manifestándose como una disminución en la T_g , lo que permite reducir las fuerzas intermoleculares de cohesión en la estructura del sistema, incrementando la movilidad de las cadenas poliméricas que lo constituyen; por lo tanto, algunas propiedades mecánicas, como la flexibilidad y la extensibilidad, pueden ser modificadas.

Existen diversas hipótesis para explicar el fenómeno de plastificación, de las cuales tres son las más importantes. 1. El plastificante actúa como un lubricante interno que reduce la fricción intermolecular, lo que permite una mayor libertad de movimiento de las cadenas poliméricas mayores que conforman el material. 2. El plastificante "solvata" los sitios polares de las cadenas poliméricas con las que interacciona, especialmente en altos niveles del plastificante, lo que se reduce la atracción intermolecular. 3. El movimiento térmico en las moléculas plastificantes, con bajo peso molecular, incrementan el volumen libre del polímero, permitiendo un mayor espacio para el movimiento de las cadenas mayores.

La interacción del agua con las cadenas poliméricas de materiales hidrofílicos es un caso de plastificación externa en donde el plastificante se asocia fisicoquímicamente a la estructura polimérica reduciendo las fuerzas de cohesión e incrementando la movilidad de las cadenas para extender, diluir y suavizar la estructura, lo que se disminuye la energía de activación necesaria para el transporte de moléculas permeantes.

Materiales y métodos

Se analizaron empaques hechos con películas Cryovac PD960 (Cryovac Division, Grace Co., Duncan SC) con dimensiones de 30 X 20 cm, espesor de 5×10^{-4} m, volumen de 2 L y con las siguientes características de permeancia (ficha técnica) $P_{O_2} = 2.73-3.64$, $P_{CO_2} = 8.65-10.0 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ y $P_{H_2O} = 7.43-9.10 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Estas películas fueron seleccionadas en función de la velocidad de respiración del nopal y su permeabilidad al tejido utilizando el modelo matemático descrito por Cameron et al. (1995), con la finalidad de determinar las características de permeabilidad que debe de tener una película que sea adecuada para el empaqueo de nopales. Películas de 12 x 12 cm fueron colocadas en jarras de 4 L que contenían 25 mL de diferentes soluciones salinas saturadas para generar humedades relativas entre 65 a 90%, a intervalos de 5% de HR se equilibraron por 24 h previamente a cada uno de los ensayos en cámaras a las diferentes temperaturas de estudio (5, 14, 20 y 25 °C).

Medición de la permeabilidad al O_2 y CO_2

La permeabilidad al O_2 y al CO_2 se determinó por duplicado para cada película, con base en la metodología descrita en el capítulo II (sección de materiales y métodos).

Medición de la permeabilidad al vapor de H_2O

La permeabilidad al vapor de agua (P_{H_2O}) se determinó con base en la metodología descrita en el capítulo II (sección de materiales y métodos). Con la variación de colocar el sistema caja petri-película en cámaras a las diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa.

Determinación del efecto de plastificación por parte del agua mediante IR

Los espectros de la película PD960 equilibrada a diferentes humedades relativas fueron obtenidos con un FTIR Perkin-Elmer 2000 equipado con un detector DTGS. Se utilizó la técnica de transmisión con una resolución de 1 cm^{-1} y un promedio de 16 barridos por espectro.

Análisis estadístico

Se aplicó el análisis estadístico descrito en el capítulo III (sección de materiales y métodos).

Generación de las diferentes humedades relativas

Para generar las diferentes condiciones de HR, se consultó la metodología E 104-85 de la ASTM (1998), en donde se presenta una lista de soluciones salinas saturadas para generar diferentes HR en diversos intervalos de temperatura.

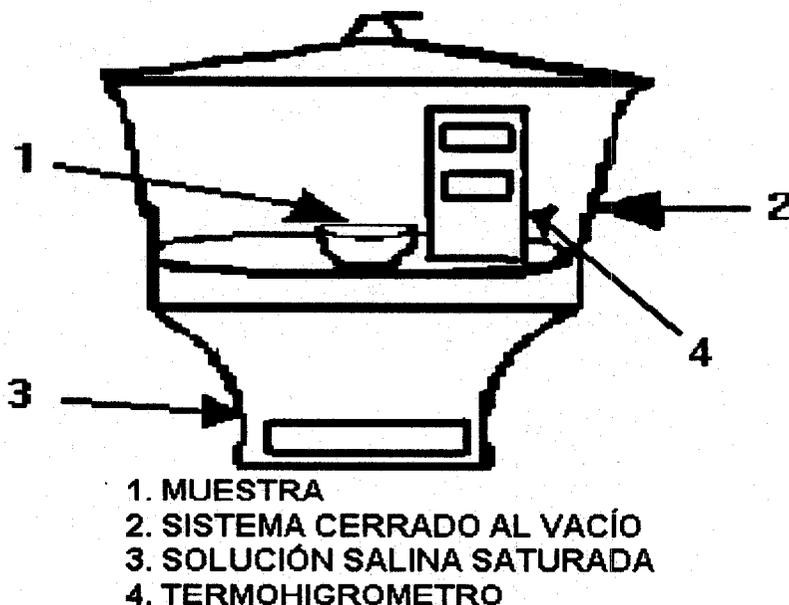


Figura 4.1. Sistema para generar las diferentes humedades relativas a evaluar.

El sistema de generación consistió en un desecador el cual presenta un adaptador para generar vacío (figura 4.1), la solución salina saturada a probar contenida en una caja petri se coloca en el fondo del desecador y se deja estabilizar hasta por 24 h. Un termohigrómetro digital determina la temperatura y HR generada dentro del desecador. La temperatura se controló manteniendo el sistema en un baño a temperatura controlada ($x = 5, 14, 20, 25; x \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$); para el caso de la humedad relativa $HR = 65, 70, 75, 80, 85, 90 (y \pm 1 \%HR)$.

El sistema fue evaluado para que no presentara fugas en ninguna de sus conexiones (inmersión en agua). Las sales empleadas para generar las diferentes humedades relativas a las temperaturas deseadas se describen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Humedad relativa (HR) generada por diferentes sales a diferentes temperaturas, empleando soluciones saturadas.

HR	Masa (g)	5 °C sal	Masa (g)	14 °C sal	Masa (g)	20 °C sal	Masa (g)	25 °C sal
65	18.0	NaBr	18.0	NaNO ₂	21.25	NaNO ₂	21.25	NaNO ₂
70	25.0	KI	28.0	KI	10.45	NaCl	9.9	NaCl
75	6.4	NaCl	7.4	NaCl	9.25	NaCl	8.75	NaCl
80	13.5	NaNO ₃	6.0	NH ₄ Cl	17.58	(NH ₄) ₂ SO ₂	15.7	(NH ₄) ₂ SO ₂
85	5.0	NH ₄ Cl	5.5	KCl	9.37	Li ₂ SO ₄	9.37	Li ₂ SO ₄
90	9.8	BaCl ₂	9.65	BaCl ₂	9.65	BaCl ₂	9.65	BaCl ₂

Resultados y discusión

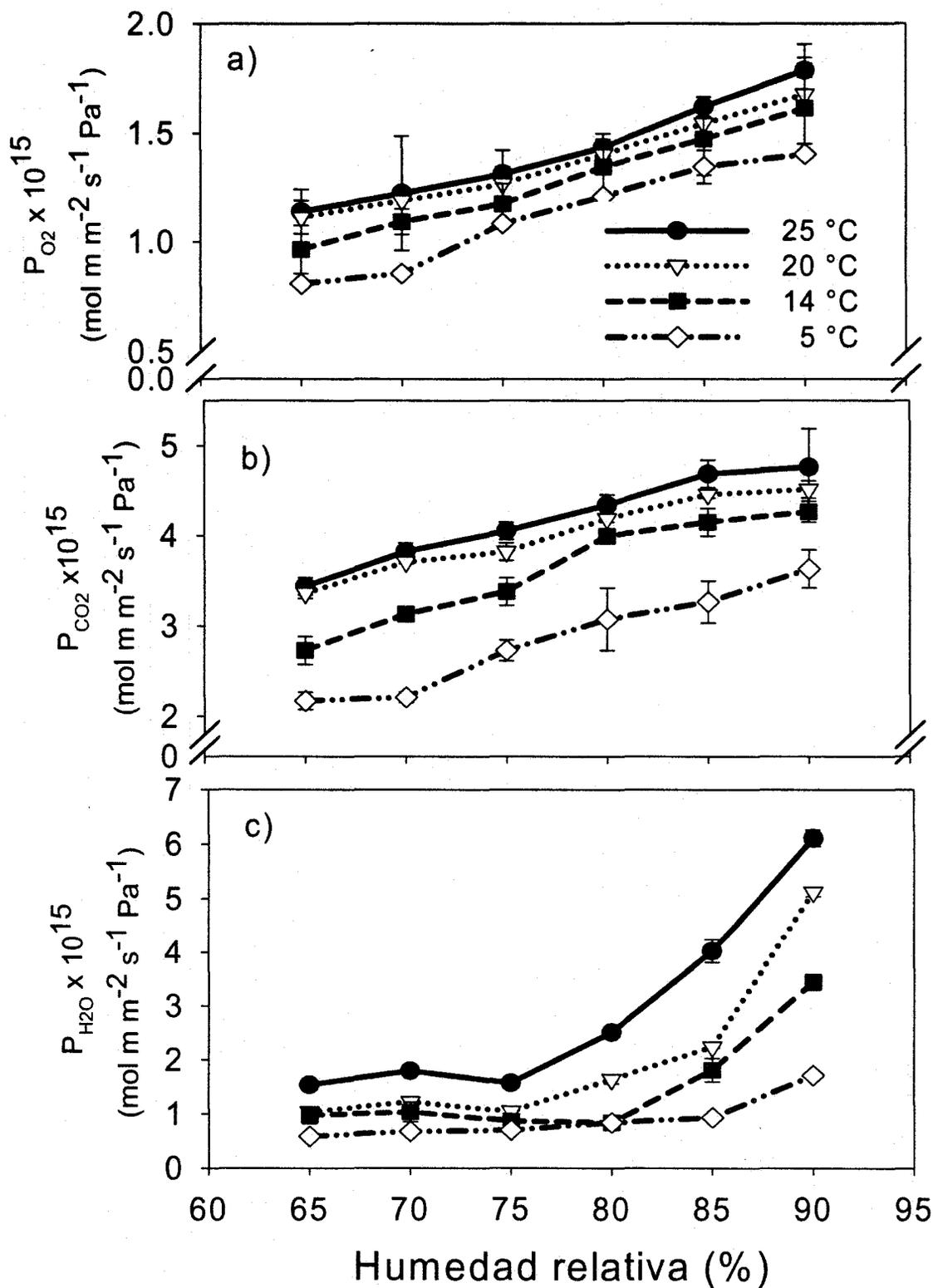


Figura 4.2. Permeabilidad al a) O₂, b) CO₂ y c) vapor de H₂O de la película PD960, en función de la temperatura y humedad relativa.

La permeabilidad al O₂ (P_{O2}) en función de la humedad relativa a diferentes temperaturas se muestra en la figura 4.2a.

Como se puede observar en la figura 4.2a, la P_{O2} se incrementa conforme aumenta la humedad relativa a las diferentes temperaturas estudiadas. Resultados similares han sido reportados por Torres (1993) y Karel et al. (1959). Esto hace suponer la presencia de efectos significativos sobre la permeabilidad a los gases debido a la presencia de agua en el interior de la matriz polimérica. La figura 4.2b muestra la permeabilidad al CO₂ de la película PD960, la posible presencia de agua en el interior de la matriz polimérica tiene un efecto significativo sobre la P_{CO2} de la película.

Se pudo determinar que la selectividad de la película ($\sigma = P_{CO2} / P_{O2}$), en este caso $\sigma = 3$, está dada por las diferencias entre la P_{O2} y la P_{CO2}, lo cual permite tener una aplicación potencial en el empaqueo en AM. Considerando que los gases difunden al mismo tiempo, este resultado puede atribuirse a una mayor afinidad o solubilidad del CO₂ en el medio donde se mueven los gases.

Adicionalmente, de acuerdo a Eisenberg (1984), Pascat (1986) y Gontrad et al. (1993), la plastificación de los materiales debe incrementar la permeabilidad a los gases. Podemos suponer que existe una interacción débil o nula con el agua, por lo cual es posible definir que los cambios en la permeabilidad a los gases de películas formadas a base de capas de poliolefinas no sólo dependen de los procesos de plastificación, ya que existen factores adicionales que intervienen en los procesos fisicoquímicos que ocurren en el interior de la matriz polimérica, en el desempeño del material y en la forma en la que interacciona con el agua.

En relación con la permeabilidad al vapor de agua de la película PD960 (figura 4.2c), se puede observar que conforme se incrementa la temperatura aumenta la P_{H2O} de la película. Un resultado importante es que a humedades relativas entre 65 y 80%, la P_{H2O} permanece constante a temperaturas de 5 y 14 °C, mientras que para temperaturas de 20 y 25 °C el rango disminuye de 65 a 75%. También se puede indicar que a elevada humedad relativa (85-90%) se obtiene un incremento de tipo exponencial en la P_{H2O}. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Karel et al. (1959) y Davis et al. (1988). Esto puede ser atribuido a un efecto de plastificación de la película por parte del agua que se absorbe en la estructura interna de la matriz polimérica. Existe una estrecha relación con la forma de la isoterma de adsorción de la película, la cual debe presentar una cantidad considerable de agua a partir de 75% HR (Rico-Peña y Torres, 1990). Este fenómeno es más frecuente en películas biodegradables, ya que contienen en su estructura componentes hidrofílicos (Bruin, 1980; Kester y Fennema, 1989).

Varios autores han reportado que la permeabilidad a los gases de películas hidrofílicas es mayor a valores más altos de humedad relativa y no así para películas hidrofóbicas (Davis, et al., 1988; Rico-Peña y Torres, 1990 y Gontard et al., 1993).

Para determinar si efectivamente existe un efecto de plastificación por parte del agua absorbida en el interior del material polimérico se terminó en primera instancia el espectro de infrarrojo característico de la película analizada. Con base en que la espectroscopia de infrarrojo (IR) se ha utilizado para fines cuantitativos, al determinar en forma rápida el contenido de humedad. También se utiliza en el

estudio de la caracterización de materiales. Con esta técnica es posible determinar al menos dos poblaciones de agua absorbida en los materiales estudiados, las cuales corresponden a agua ligada a sitios específicos y a una cantidad de agua adicional que interacciona con menor fuerza con la matriz sólida; esto ocasiona cambios en la frecuencia de los modos de vibración de las moléculas de agua, observados en espectros de infrarrojo con un ligero desplazamiento en la máxima longitud de onda.

En la figura 4.3 se muestra el espectro de la película PD960 donde se muestran los diferentes grupos funcionales a las longitudes de onda típicos de 600 a 1400 cm^{-1} y 2800-3000 cm^{-1} .

La frecuencia del modo de deflexión o doblamiento exclusivo de las moléculas de agua (H-O-H) se encuentra en la región cercana a 1650 cm^{-1} .

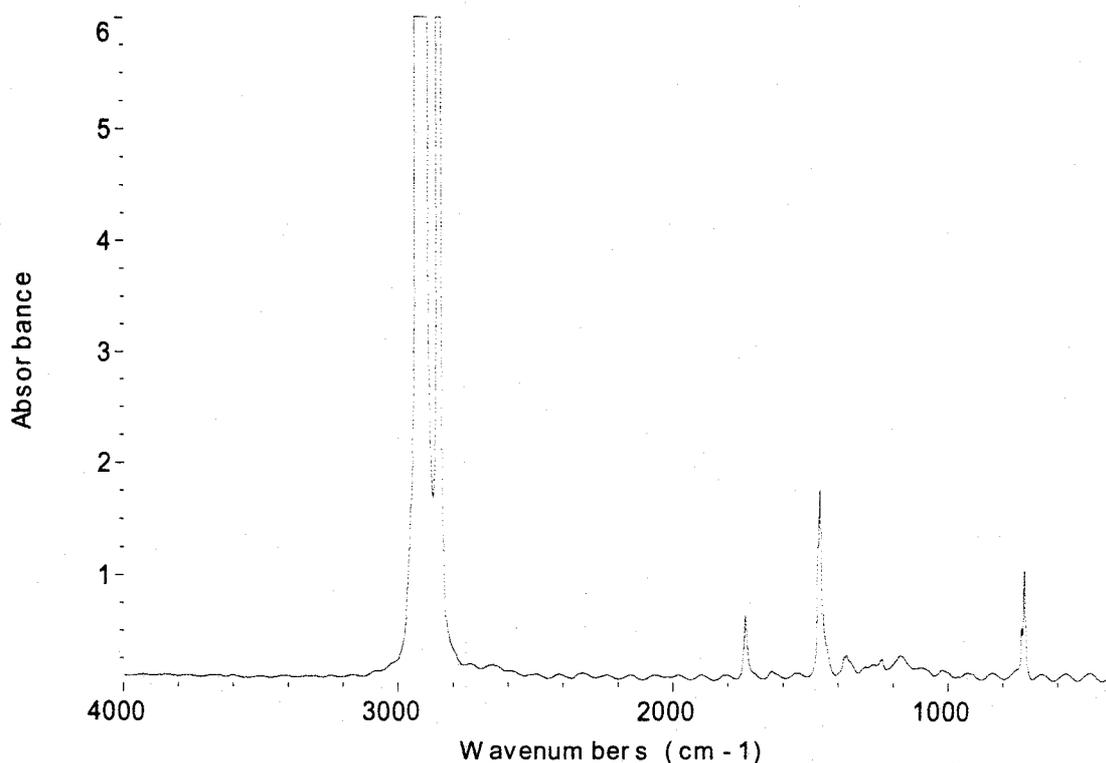


Figura 4.3. Espectro de IR de la película PD60 (Cryovac) equilibrada a 55% HR.

Una vez determinado el espectro característico de la película PD960 (Cryovac®) este se comparo con la biblioteca de espectros almacenados en el equipo de IR y se logro determinar que el espectro de la película PD960 presenta un 90% de similitud con el espectro característico de una película de polietileno. En la figura 4.4 se muestran los espectros de IR de los materiales con mayor similitud en orden ascendente a la película PD960.

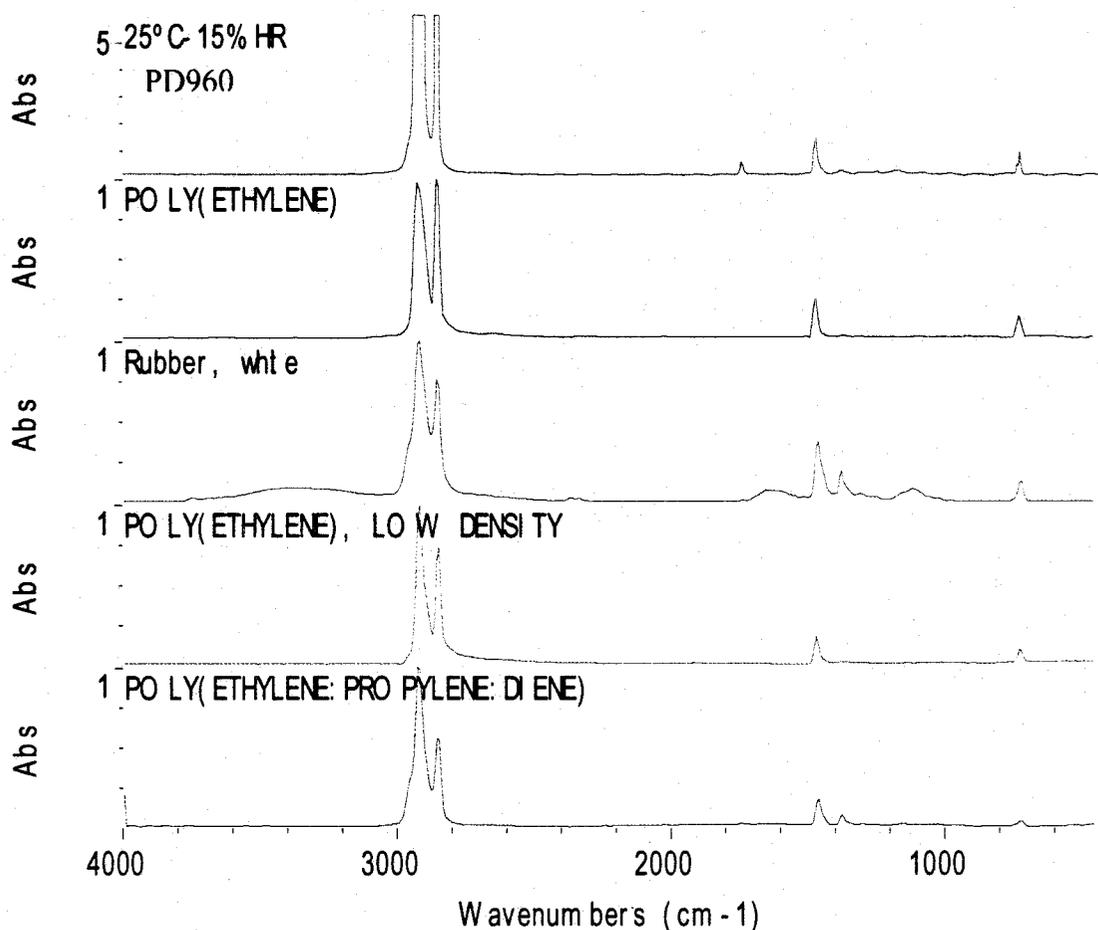


Figura 4.4. Comparación del Espectro de IR de la película PD60 (Cryovac) equilibrada a 15% HR contra la biblioteca de espectros contenida en el software.

En la figura 4.5 se muestran los espectros de IR de la película PD960 equilibrados a 25° C a condiciones de 15, 35, 55, 75 y 95% de humedad relativa. En todos los espectros se observan las regiones de absorción características del polietileno a las longitudes de onda típicos de 600 a 1400 cm^{-1} y 2800-3000 cm^{-1} . También se puede observar una banda en la región de absorción de agua (1650 cm^{-1}) en todos los espectros

En la figura 4.6 se puede observar que conforme se incrementa la humedad relativa es mayor el contenido de agua presente en la película, lo cual se ve reflejado en una mayor absorción a la longitud de onda de 1640 cm^{-1} en los espectros analizados.

Estos resultados permiten establecer que la película utilizada (PD960) para el empaque de nopales es de polietileno con alguno o algunos componentes hidrofílicos, lo que permite que el agua interaccione con las cadenas poliméricas y se presente un efecto de plastificación por parte del agua; esto trae como resultado un incremento en la permeabilidad a los gases y al vapor de agua al aumentar la humedad relativa.

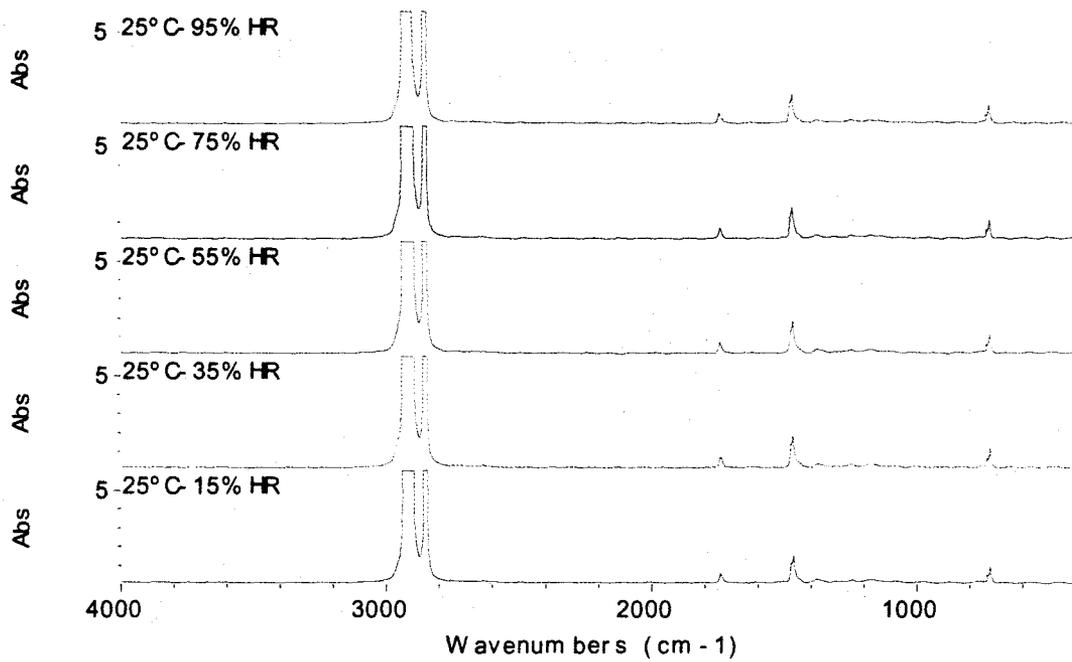


Figura 4.5. Espectro de IR de la película PD60 (Cryovac) equilibrada a diferentes HR's a) 15, b) 35, c) 55, d) 75 y e) 90% de HR.

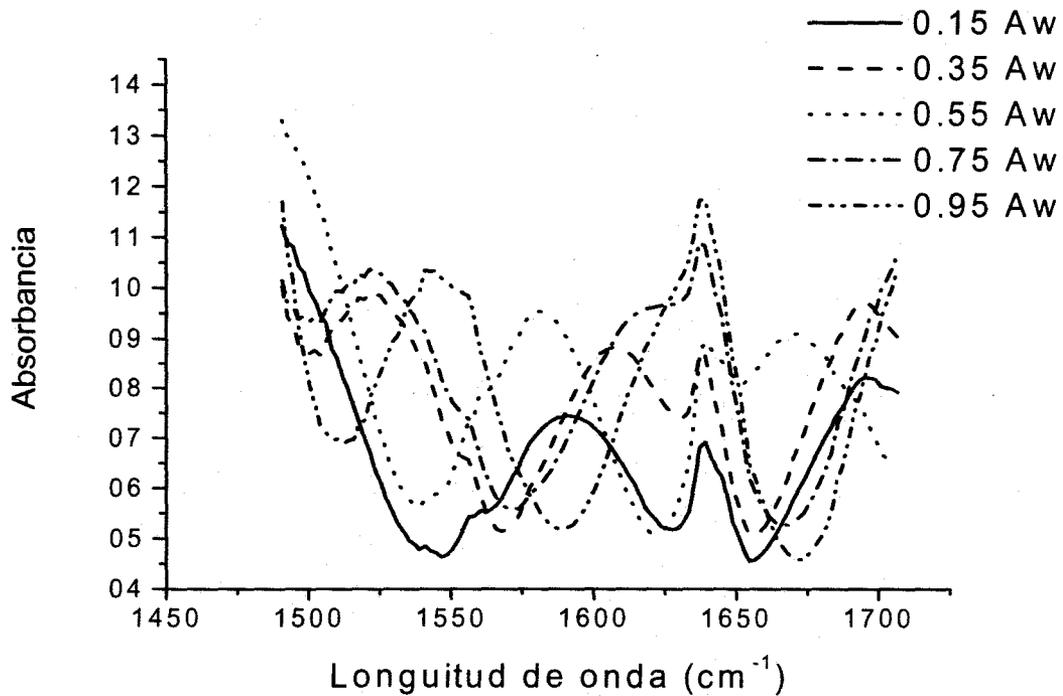


Figura 4.6. Comparación del espectro de IR de la película PD60 (Cryovac) equilibrada a diferentes HR's a la longitud de onda de 1640 cm⁻¹.

El modelo de Arrhenius describe perfectamente el efecto de la temperatura sobre la P_{O_2} , la P_{CO_2} y la P_{H_2O} de la película PD960 (figura 4.7). Resultados similares han sido reportados por Mahajan y Goswami (2001) y Crank (1975).

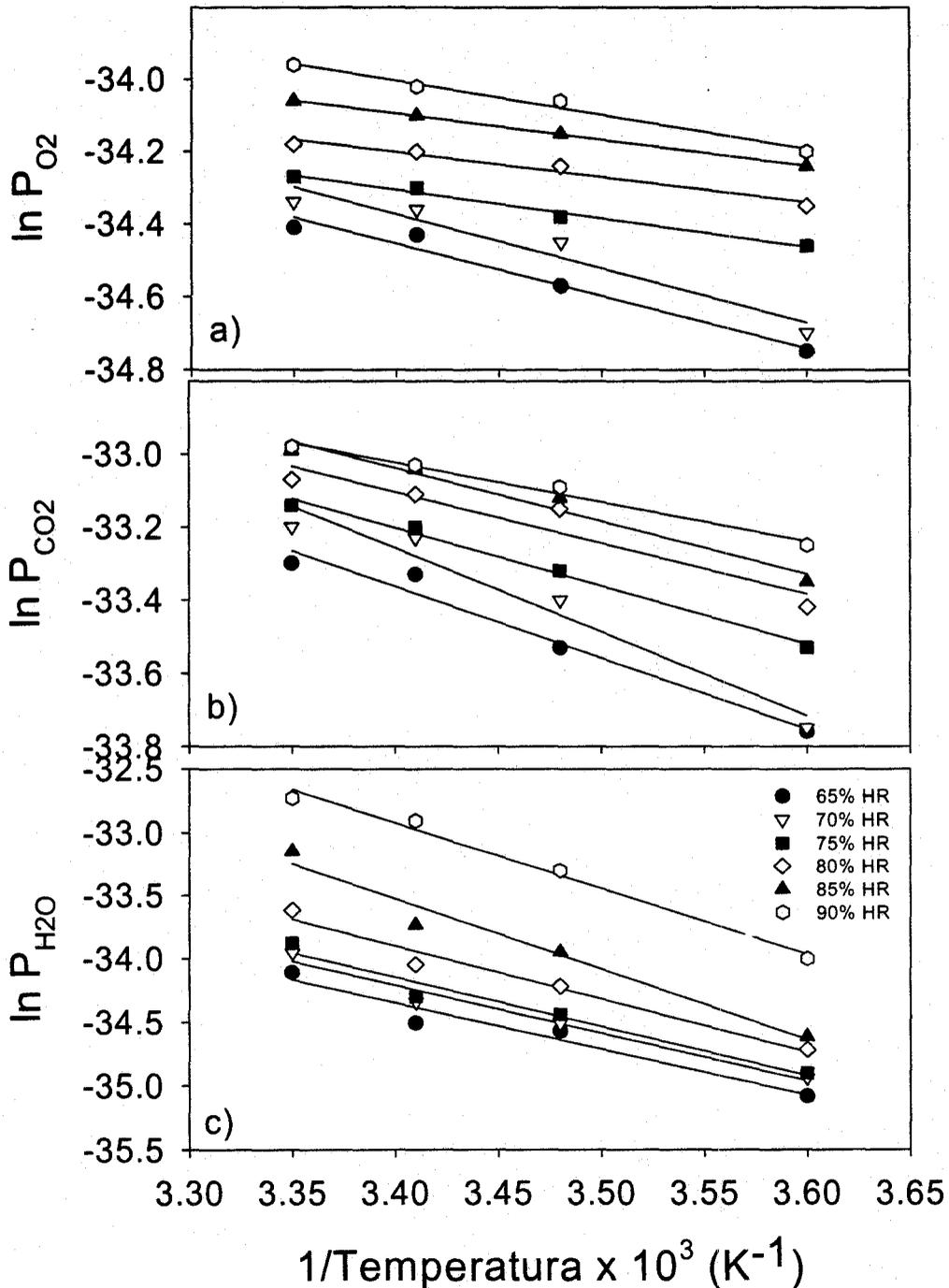


Figura 4.7. Efecto de la temperatura sobre a) P_{O_2} , b) P_{CO_2} y c) P_{H_2O} de la película PD960 a diferentes humedades relativas (descrito mediante el modelo de Arrhenius).

El factor preexponencial (P^*_x) y la energía de activación (E_a) para la P_{O_2} , la P_{CO_2} y la P_{H_2O} obtenidos a partir de los gráficos de la figura 4.7 se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros del modelo de Arrhenius para la permeabilidad a los gases de la película PD960.

HR (%)	$P^*_{O_2}$ mol m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	E_a kJ mol ⁻¹	R^2
65	1.724E-13	12.375	96.9
70	2.204E-13	12.779	93.2
75	2.036E-14	6.793	98.8
80	1.598E-14	5.9457	95.9
85	1.978E-14	6.206	99.9
90	4.654E-14	8.076	97.9

HR (%)	$P^*_{CO_2}$ mol m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	E_a kJ mol ⁻¹	R^2
65	3.117E-12	16.783	97.2
70	1.149E-11	19.713	95.2
75	1.038E-12	13.702	99.0
80	5.722E-13	12.008	89.7
85	7.510E-13	12.510	96.4
90	2.044E-13	9.294	98.1

HR (%)	$P^*_{H_2O}$ mol m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	E_a kJ mol ⁻¹	R^2
65	4.11E-10	31.123	94.9
70	7.53E-10	32.261	97.2
75	1.17E-09	33.185	96.2
80	4.45E-09	35.844	97.1
85	8.13E-07	47.655	96.7
90	4.86E-07	44.916	98.6

A diferencia de la E_a para la permeabilidad a los gases (O_2 y CO_2), la energía de activación para la P_{H_2O} se incrementa conforme aumenta la temperatura. Una mayor variación se presentó en el factor preexponencial; al relacionar estos resultados con el incremento en la permeabilidad al vapor de agua es posible pensar que la película contiene en su estructura aditivos hidrofílicos, con lo cual se modifica la temperatura de transición vítrea (reblandecimiento del polímero causado por algún factor ya sea estructural, de cristalinidad, diluyentes o componentes, peso molecular, a una temperatura inferior a la de su punto de fusión), presentándose el fenómeno de plastificación en la película, la cual consiste en incrementa el movimiento de las cadenas del polímero, con lo cual se generar grandes cambios en las propiedades físicas, que puede traducirse como un aumento en el tamaño de los poros.

Con la finalidad de encontrar una función que permita integrar el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la permeabilidad de la película a los gases, se aplicó la ecuación 4.13 propuesta por Pfeiffer (1999).

$$P(T, HR) = \exp\left(a + \frac{b}{T} + \frac{c}{HR} + d \cdot HR^2\right) \quad (4.13)$$

Encontrando que esta ecuación no describe en forma adecuada los valores de permeabilidad determinados experimentalmente. Con base en la ecuación de Arrhenius, que describe el efecto de la temperatura y usando un análisis multivariado, se determino la ecuación 4.14, la cual muestra cómo esta función permite definir en forma adecuada ($R^2 > 95.0\%$) el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la permeabilidad al O_2 (4.8a), al CO_2 (4.8b) y al vapor de H_2O (4.8c) de la película PD960.

$$P_x = (P_0(HR)^{p_1} + P_2)e^{\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (4.14)$$

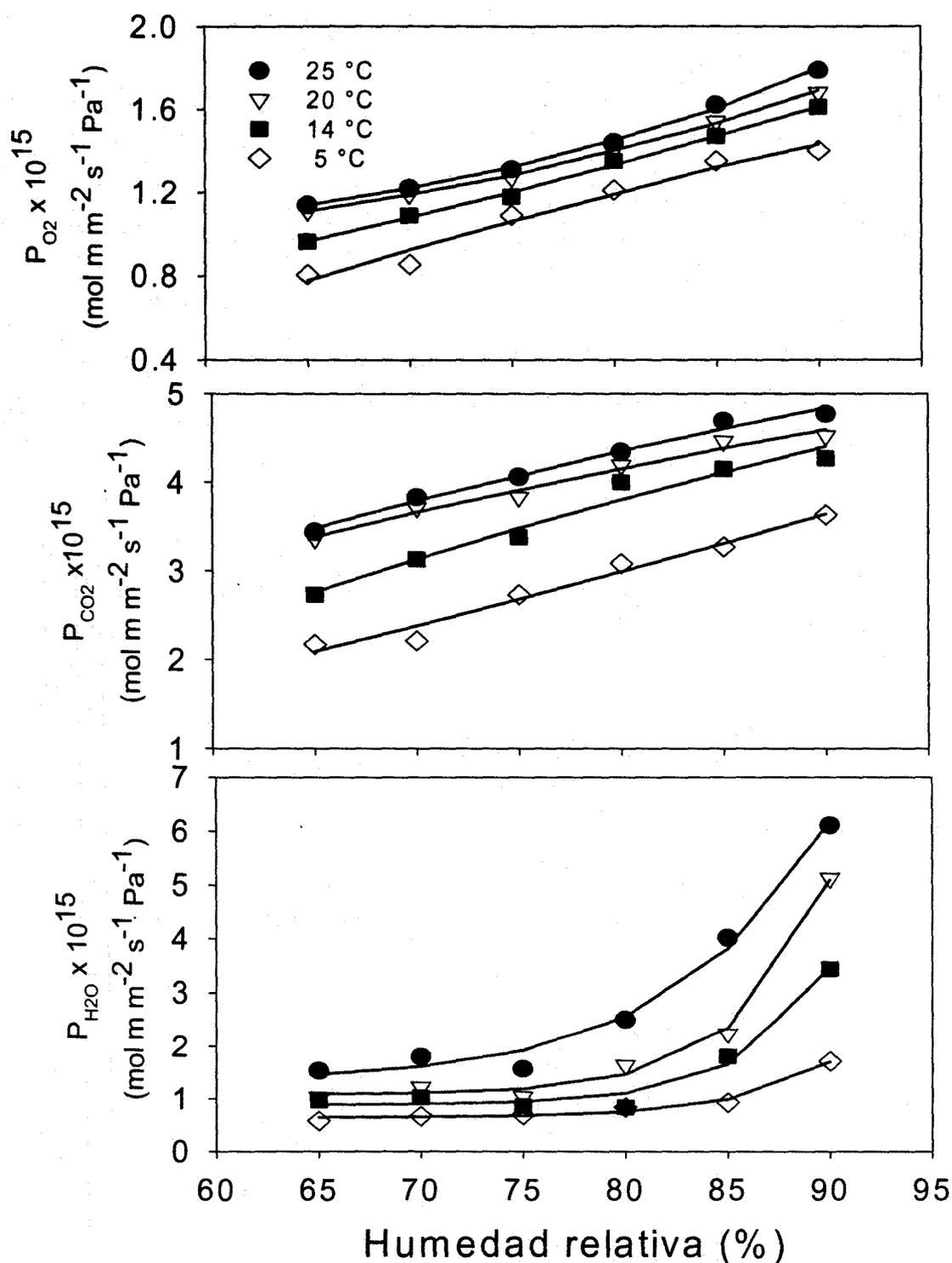


Figura 4.8. Correlación de los datos experimentales (puntos) con los de la función propuesta 4.14 (líneas), para describir el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la permeabilidad al O_2 (a), la permeabilidad al CO_2 (b) y la permeabilidad al vapor de H_2O (c) de la película PD 960.

Conclusiones

Se determinó un incremento en la P_{O_2} , la P_{CO_2} y la P_{H_2O} en condiciones de humedad relativa elevada, a pesar de esperar una interacción débil o nula del agua con la matriz polimérica hidrofóbica. Esto limita la convicción comúnmente reportada en la literatura de que la plastificación ocasionada por la absorción de agua favorece el transporte de los gases.

El efecto de la temperatura sobre la P_{O_2} , la P_{CO_2} y la P_{H_2O} puede ser descrito mediante el modelo de Arrhenius perfectamente.

El efecto de la temperatura y humedad relativa puede ser descrito mediante la función propuesta.

Se logró incluir como variables de una función la temperatura y la humedad relativa, con la finalidad de aplicarlas en el modelo matemático que describa el empacado en AM.

Bibliografía

- ASTM Standards. 1998. Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, Designation D1434-82. Washington.
- Bruin, S. L., 1980. Drying of food materials: a review of recent developments. In: Advances in drying, vol I. Mujundar, A. (Ed.) p 155. Hemisphere Publ. Corp. Washington.
- Cameron, A. C., Talasila, P. C. and Joles D. W., 1995. Predicting film permeability needs for modified atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. HortScience, 30: 25-34.
- Crank, J., 1975. The Mathematics of Diffusion. Oxford Univ. Press. Oxford.
- Davis, D. H., Elson, C. M. and Hayes, E. R., 1988. N,O-carboxymetil chitosan a New water soluble chitin derivative. Paper presented at 4th Internal Conference on Chitin and Chitosan. 22-24 August. Trondheim, Norway.
- Eisenberg, A., 1984. The glassy state and the glass transition. In Physical properties of polymer. Mark, J. E., Eisenberg, A., Graessley, W. W., Mandelkern, L. and Koenig J. L. (Ed). P 55. American Chemical Society.
- Exama A., Arul J., Lencki R.W., Lee L. Z. and Toupin C., 1993. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. Journal of Food Science, 58 (6): 1365-1370.
- Fennema R. O. 1997. Food Chemistry 4^a Edición, Edit. Marcel Dekker Inc., New York.
- Gontard, N., Guilbert, S. and Cuq, J., 1993. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. Journal of Food Science, 58 (1): 206-211.
- Karel, M., Proctor, B. E. and Wiseman, G., 1959. Factors affecting water-vapor transfer through food packaging films. Food Technology, 1: 69-74.
- Kester, J. and Fennema, O., 1989. Resistance of lipid films to water vapor transfer through food packaging films. Food Technology, 66 (8) 1139-1143.
- Mahajan, P.V. and Goswami, T.K., 2001. Enzyme Kinetics Based Modeling of

- respiration rate of apple. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 79 (4): 399-406.
- Pascat, B., 1986. Study of some factors affecting permeability. In *Food Packaging preservation: Theory and practice*. Mathlouthi, M. (Ed). P 7-24. Elsevier Applied Science Publishers. London, England.
- Pfeiffer, C., D'Aujourd'hui, J. W., Juris, W. J. and Escher, F., 1999. Optimizing Food Packaging and shelf life. *Food Technology*, 53 (6): 52-59.
- Rico-Peña, D. C. and Torres, J. A., 1990. Oxygen transmission rate of an edible methylcellulose palmitic acid film. *Journal of Food Processing Engineering*, 13:125-129.
- Rogers, C. E., Meyer, J. A., Stannet, V. and Szwarc, M., 1962. Some factors affecting the permeability constant. In *permeability of plastic film and coated papers to gases and vapors. Part II*. TAPPI Monograph Series No. 23. Kouris, M. (Ed.) p12-27. Technical Association of pulp and paper industry. N. Y.
- Saravacos, D. E., 1995. Mass Transfer Properties of Foods. In: *Engineering Properties of Foods*. 2° Edition, Edited by Rao, M.A. and Rizvi, S.S.H., Mercel Dekker, Inc., New York.
- Torres, J. A., 1993. Edible coatings and films for proteins. In *Protein Functionality in food Systems*, N. Hettiaracchy and G. Ziegler (Ed). P467-507., IFT/Marcel Dekker, Inc., New York.
- Vieth, W. R., 1991. *Diffusion In and Through Polymers*. Hanser, New York.
- Zagory, D., 1992. Extended shelf life packages for produce: new technology, new opportunities. Presented at 9th Annual Foodplas Conference; Plastic Institute of America, Orlando, FL, March 3-5.

CAPÍTULO V. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE RESPIRACIÓN DEL NOPAL A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA

Resumen

La velocidad de respiración (R_x) de nopales (*Opuntia spp.*) se midió en función de la concentración de O_2 , CO_2 , temperatura y humedad relativa utilizando el método de sistema cerrado. Se encontró que los datos obtenidos son descritos en forma adecuada ($R^2 > 95\%$) mediante el modelo cinético enzimático de inhibición no competitiva tipo Michaelis-Menten, propuesto para describir la respiración en productos hortofrutícolas ($R_x = V_m [O_2] / \{K_m + (1 + [CO_2]/K_i) [O_2]\}$), donde V_m = máxima velocidad de respiración, K_m = constante de Michaelis-Menten y K_i = constante de inhibición. En general, la velocidad de respiración disminuye con el incremento en la concentración de CO_2 , al igual que con el decremento en la concentración de O_2 . El efecto de la temperatura sobre la R_x puede ser descrito mediante el modelo de Arrhenius. El efecto de la T y la HR es descrito mediante la función:

$$Y = (P_0 (HR)^{P_1} + P_2) e^{\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Introducción

Velocidad de respiración

Las velocidades de respiración son necesarias para modelar matemáticamente el intercambio de gases dentro del empaque y definir los requerimientos del mismo. La respiración es un buen índice de la vida de almacenamiento o de anaquel de un producto: a baja velocidad de respiración se tendrá la mayor vida de anaquel para el producto (Powrie y Skura, 1991; Lebermann, 1968). El proceso de respiración puede resumirse mediante la ecuación 5.1:



la cual representa la oxidación de los carbohidratos a dióxido de carbono, agua y energía. La respiración relaciona la velocidad de consumo de oxígeno (R_{O_2}) y la velocidad de evolución de dióxido de carbono (R_{CO_2}). El cociente respiratorio (CR), que define la relación de evolución de CO_2 y el consumo del O_2 , es un término conveniente para saber el tipo de sustrato utilizado (carbohidrato, lípido o proteína) durante el proceso de respiración. Los CR reportados por Kader (1987, 1989) se encuentran en el rango de 0.7 a 1.3, dependiendo del sustrato metabolizado. Es conocido que la velocidad de respiración es afectada por diversos factores tanto internos como externos (Robertson, 1992), factores internos incluyen el tipo de cultivo, la madurez, la resistencia por parte del tejido a la difusión de los gases y si el producto es climatérico o no climatérico. Los factores externos incluyen la temperatura, la concentración de C_2H_4 , la permeabilidad de la película de

empaque, las concentraciones de O₂, CO₂ y el estrés debido a daño físico o a una excesiva pérdida de humedad.

La temperatura es el factor más importante ya que afecta tanto la velocidad de respiración como la permeabilidad del empaque. En la práctica muchos productos experimentan fluctuaciones en su temperatura durante el almacenamiento y la distribución. El modelo de Arrhenius se emplea frecuentemente para describir la dependencia de la respiración con la temperatura; las ecuaciones para la velocidad de consumo de O₂ (R_{O2}) y la evolución del CO₂ (R_{CO2}) son:

$$R_{O_2} = R^*_{O_2} \exp(-E_{aO_2}/RT) \quad (5.2)$$

$$R_{CO_2} = R^*_{CO_2} \exp(-E_{aCO_2}/RT) \quad (5.3)$$

donde R^{*}_x (mL kg⁻¹ h⁻¹) = factores preexponenciales al O₂ y CO₂, E_{a_x} (kJ mol⁻¹) = la energía de activación, R = la constante de los gases y T (K) = la temperatura.

Otra forma común de expresar la dependencia de la temperatura es el factor Q₁₀, el cual se define como:

$$Q_{10} = \frac{\text{Velocidad de Respiración (T - 10 °C)}}{\text{Velocidad de Respiración (T °C)}} \quad (5.4)$$

La cual es aplicable tanto a la velocidad de consumo de O₂ como a la velocidad de generación del CO₂. Valores típicos de Q₁₀ para vegetales son 2.5-4.0 a 0-10 °C, de 2-2.5 a 10-20 °C, de 1.5-2.0 a 20-30 °C y 1.5-2.0 a 30-40 °C (Robertson, 1992). Matemáticamente, la energía de activación (E_{aCO2} o E_{aO2}) es proporcionalmente lineal al factor Q₁₀ si el rango de temperatura es pequeño (menor a 40 °C), condición satisfecha por muchas circunstancias prácticas.

El modelo de Arrhenius también puede usarse para describir la dependencia de las permeabilidades con la temperatura.

$$P_{O_2} = P^*_{O_2} \exp(-E_{aPO_2}/RT) \quad (5.5)$$

$$P_{CO_2} = P^*_{CO_2} \exp(-E_{aPCO_2}/RT) \quad (5.6)$$

donde P^{*}_x (mL kg⁻¹ h⁻¹) = factores preexponenciales al O₂ y CO₂, E_{a_{px}} (kJ mol⁻¹) = la energía de activación, R = la constante de los gases y T (K) = la temperatura.

Medición de la velocidad de respiración

Debido a que la velocidad de respiración bajo atmósfera modificada para muchas frutas y vegetales no se encuentra disponible en la literatura, ésta debe ser determinada experimentalmente. Existen tres métodos para determinar la velocidad de respiración: el sistema de flujo continuo, el sistema cerrado y el sistema permeable (Lee, 1987). Los sistemas de flujo continuo y el sistema cerrado se ilustran en la figura 5.1.

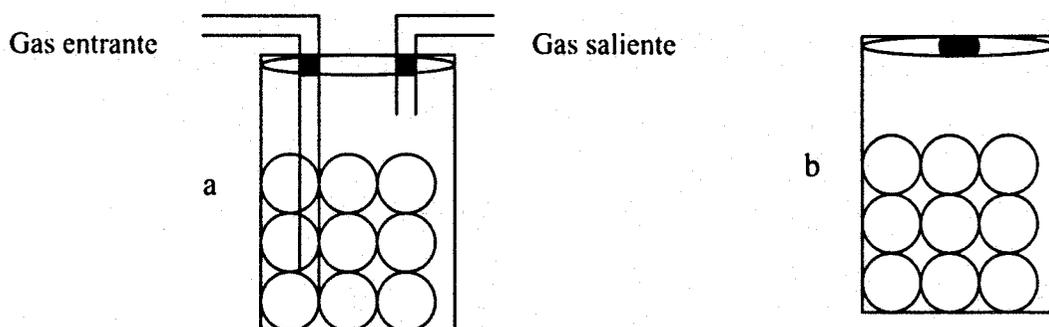


Figura 5.1. Sistema de flujo continuo (a) y sistema cerrado (b).

Sistema de flujo continuo

En este sistema es importante que la entrada y la salida de los gases estén suficientemente separadas para asegurar el paso del gas a través del producto. Las concentraciones ya sea de O_2 o CO_2 en estado estacionario son determinadas instrumentalmente por cromatografía de gases u otros analizadores de gases, las ecuaciones para determinar la velocidad de respiración son (Kader, 1987):

$$R_{O_2} = ([O_2]_{en} - [O_2]_{sal}) M_{O_2} PF/100 WRT \quad (5.7)$$

$$R_{CO_2} = ([CO_2]_{sal} - [CO_2]_{en}) M_{CO_2} PF/100 WRT \quad (5.8)$$

Donde los subíndices denotan la concentración en la entrada (en) o la salida (sal). M = es el peso molecular, P = la presión dentro de la jarra, F = el flujo del gas, W = el peso del producto, R = la constante de los gases y T = la temperatura absoluta. Este sistema tiene la ventaja de proveer datos más adecuados que el sistema cerrado. Sin embargo el uso del sistema de flujo continuo está limitado por la precisión de las medidas en la cromatografía de gases, esto debido a que la diferencia en concentración entre la entrada y salida es demasiado pequeña.

Existen tres maneras para incrementar la diferencia de concentraciones, como se puede observar en las ecuaciones 5.7 y 5.8, utilizando productos de alta respiración, reduciendo la velocidad de flujo de gas o incrementando el peso de la muestra. Otro método es la determinación de sólo uno de los gases en cada experimento, teniendo como resultado la inversión de mucho tiempo y trabajo requeridos.

Sistema cerrado

Este método requiere el monitoreo de la concentración del CO_2 y del O_2 dentro de un recipiente cerrado que contiene al producto, como una función del tiempo (Haggar et al., 1992). Las concentraciones iniciales son usualmente las del aire, pero pueden emplearse otras concentraciones. Las velocidades de respiración utilizando este sistema pueden calcularse usando las siguientes ecuaciones:

$$R_{O_2} = - d[O_2]/dt M_{O_2} PV/100 WRT \quad (5.9)$$

$$R_{CO_2} = d[CO_2]/dt M_{CO_2} PV/100 WRT \quad (5.10)$$

El signo negativo significa que la concentración de O₂ decrece con respecto al tiempo.

Para describir los cambios en la concentración de gases en función del tiempo se recomienda utilizar las siguientes funciones (Haggar, et al., 1992):

$$[O_2] = 21 - \alpha t / (a_1 t + b_1)^{c_1} \quad (5.11)$$

$$[CO_2] = \alpha t / (a_2 t + b_2)^{c_2} \quad (5.12)$$

con la finalidad de sustituir en 5.9 y 5.10, sus primeras derivadas son:

$$d[O_2]/dt = a_1 c_1 t (a_1 t + b_1)^{-(1+c_1)} - (a_1 t + b_1)^{-c_1} \quad (5.13)$$

$$d[CO_2]/dt = a_2 c_2 t (a_2 t + b_2)^{-(1+c_2)} - (a_2 t + b_2)^{-c_2} \quad (5.14)$$

Donde a_x, b_x y c_x son constantes generadas a partir de los datos de regresión, obtenidos de la gráfica de cambio de gases con respecto al tiempo.

La validez de las ecuaciones anteriores debe ser confirmada comparando los valores representados gráficamente con los datos experimentales. Si las comparaciones son pobres otras formas de la función tendrán que ser contempladas, por conveniencia el factor de conversión α es omitido en las ecuaciones anteriores. Las velocidades de respiración calculadas con las ecuaciones (5.9) y (5.10) son las concentraciones de O₂ consumidas y de CO₂ generadas por kilogramo de producto en una hora y son únicas para experimentos en un sistema cerrado específico. El mejor modelo disponible que se ha propuesto para este propósito es el modelo de respiración cinético enzimático presentado por Lee et al. (1991), mostrado en la ecuación 5.15.

$$R_{O_2} / R_{CO_2} = \frac{V_m [O_2]}{\left(K_m + \left(1 + \frac{[CO_2]}{K_i} \right) [O_2] \right)} \quad (5.15)$$

El modelo requiere el cálculo de diferentes coeficientes ajustables (V_m, K_m, y K_i) uno para R_{O₂} y otro para R_{CO₂}; el modelo ha sido verificado en una mínima extensión usando datos de una amplia variedad de productos. Como el modelo se basa en la teoría de cinética enzimática requiere de menos coeficientes ajustables y es más predictivo que aquellos modelos puramente empíricos usados en la literatura (Cameron et al., 1989; Yang y Chinnan, 1988; Talasila et al., 1992; Fishman et al., 1996). Sin embargo la aplicación de este modelo debe ser confirmada, comparando los valores que predice el modelo con los datos experimentales. Una vez que se aplique el modelo para predecir las velocidades de respiración, aquellas concentraciones muy diferentes a las obtenidas experimentalmente en sistemas cerrados deben ser omitidas. En la tabla 5.1 se presentan los valores para los parámetros del modelo de respiración cinético enzimático y las energías de activación para algunas frutas y vegetales.

El objetivo principal de este capítulo es la determinación del efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la velocidad de respiración del nopal y la

generación de una función que permita describir este efecto con la finalidad de incluir estos datos al modelo matemático.

Tabla 5.1. Valores de los parámetros del modelo respiratorio y E_a de algunos productos.

Vegetal	Temperatura (°C)	Respiración Expresada	Parámetros del modelo de respiración			
			V_m (mL/kg h)	K_m (kPa O ₂)	K_i (kPa CO ₂)	E_a (kJ/mol)
*Cereza	15	O ₂ consumo	50.184	0.4	2.9	147.3
		CO ₂ evolución	27.37	0.2	4.9	163.3
*Brócoli	7	O ₂ consumo	150.89	0.6	2.3	62.7
		CO ₂ evolución	122.79	1.7	1.93	66.1
χBrócoli	10	O ₂ consumo	83.49	13.7	1.32	
		CO ₂ evolución				
χBrócoli	15	O ₂ consumo	252.04	18.72	2.41	
		CO ₂ evolución				
*Coliflor	13	O ₂ consumo	97.98	1.7	3.0	21.2-48.2
		CO ₂ evolución	71.10	1.4	3.1	21.2-48.2
*Pimiento	10	O ₂ consumo	39.37	6.0	1.3	48.7-57.3
		CO ₂ evolución	16.67	2.4	4.3	48.7-57.3
•Manzana	0	O ₂ consumo	12.2	3.64	14.11	29.15
		CO ₂ evolución	22.63	9.24	15.75	21.8
	5	O ₂ consumo	14.05	4.93	11.05	
		CO ₂ evolución	24.51	9.58	14.14	
	10	O ₂ consumo	16.29	6.6	10.01	
		CO ₂ evolución	27.13	10.52	12.75	
	15	O ₂ consumo	21.61	7.46	8.50	
		CO ₂ evolución	34.22	11.87	11.34	
	20	O ₂ consumo	27.02	8.51	8.10	
		CO ₂ evolución	39.57	12.91	9.38	
	β 20	O ₂ consumo	10.80	3.55	27.98	
		CO ₂ evolución	16.50	5.61	28.95	
25	O ₂ consumo	32.3	8.85	5.50		
	CO ₂ evolución	44.33	13.17	10.10		

Autores *Lee, (1991); χ Jacxsens 2000; • Mahajan, (2001); β Jurin (1963)

Materiales y métodos

Preparación de la muestra: Los nopales (*Opuntia spp.*) (40 días de brote aproximadamente) fueron obtenidos de un mercado local en el estado de Querétaro. Se trasladaron inmediatamente al laboratorio donde fueron clasificados y seleccionados por tamaño y libres de defectos.

La velocidad de respiración en función de las concentraciones de O₂ y CO₂ dentro del rango de temperatura de 5-25 °C a intervalos de 5 °C y humedad relativa (HR) de 65-90% a intervalos de 5%, fue determinada usando el método del sistema cerrado descrito por Hagggar et al. (1992); Lee et al. (1987); Song et al.

(1992). Jarras de 4 L equipadas con puertos de muestreo, cada una conteniendo aproximadamente 1 kg de nopales y 25 mL de diferentes soluciones salinas saturadas (descritas en la tabla 4.1). Para generar humedades relativas se equilibraron por 12 h previas a cada uno de los ensayos en cámaras a las diferentes temperaturas de estudio. Los cambios en la concentración de O₂ y CO₂ en el interior de la jarra fueron muestreados periódicamente, empleando un analizador de gases portátil O₂/CO₂ (descrito en capítulo II). El muestreo del espacio libre en la jarra se finalizó cuando la concentración de O₂ y CO₂ alcanzó concentraciones de 1.5% y 20% respectivamente. El modelo se validado sólo para respiración aerobia. Se calcularon los parámetros del modelo cinético enzimático propuesto por Lee et al. (1991): $r = V_m [O_2] / \{K_m + (1 + [CO_2]/K_i) [O_2]\}$ para describir la velocidad de respiración. El análisis estadístico se basó en el análisis de varianza (ANOVA).

Determinación de la velocidad de respiración

Las actividades desarrolladas durante el montaje de la metodología para determinar la velocidad de respiración (R_x) del nopal se explican a continuación.

Para determinar la R_{CO2} se utilizaron los métodos de sistema cerrado y sistema continuo. En la figura 5.2 se muestra el equipo utilizado en sistema continuo y en la figura 5.3 se muestra el equipo utilizado en sistema cerrado.

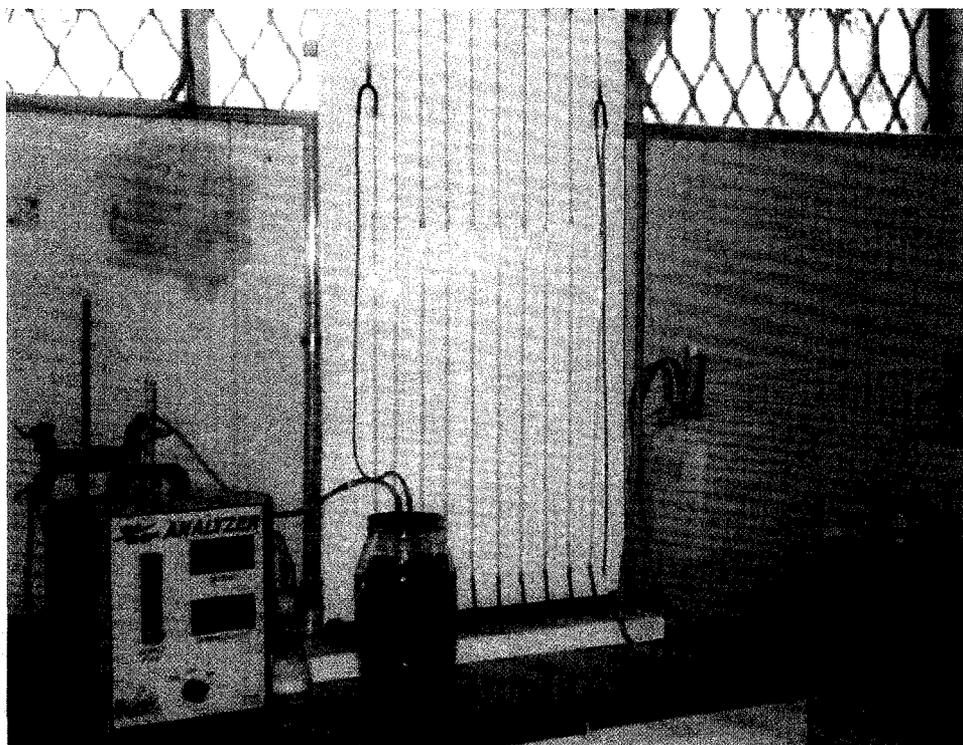


Figura 5.2. Tren de respiración para determinar la velocidad de respiración (R_x) en sistema continuo.



Figura 5.3. Determinación de la velocidad de respiración (R_x) por sistema cerrado.

Para determinar R_x en sistema continuo, se utilizó 1 kg de nopal, empleando un flujo de aire entre $130\text{-}160\text{ cm}^3/\text{min}$, en condiciones de laboratorio ($25\text{ }^\circ\text{C}$ y 30% HR), para lo cual se utilizó la ecuación 5.16. Se realizaron determinaciones tanto en la mañana como en la tarde en cada uno de los 7 días que duró el experimento. Los resultados se muestran en la Figura 5.4.

$$R_{CO_2} \left(\frac{mL}{kg \cdot h} \right) = \frac{\Delta CO_2 (\%) \cdot F \left(\frac{mL}{min} \right) \cdot 60 \left(\frac{min}{h} \right)}{100 \cdot W (kg)} \quad (5.16)$$

Donde R_{CO_2} = Velocidad de respiración; ΔCO_2 = Incremento en la concentración de CO_2 ; F = Flujo de aire y W = Peso del vegetal.

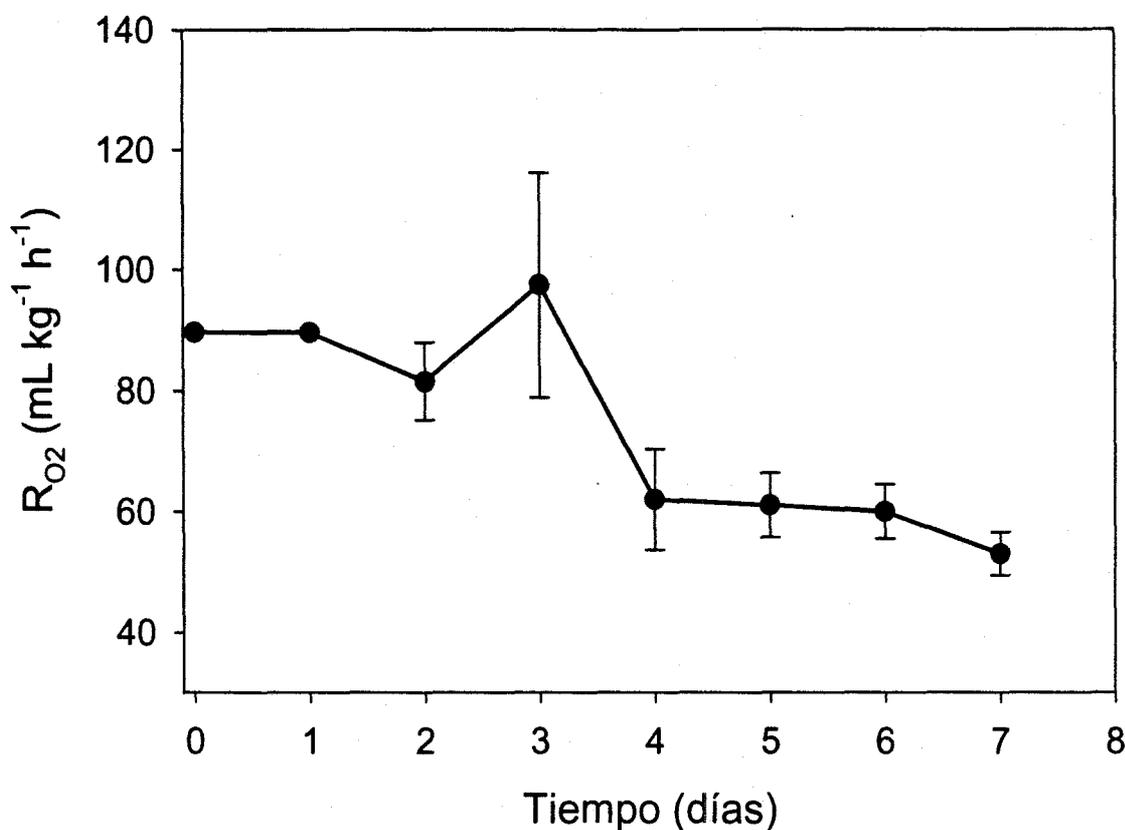


Figura 5.4. Velocidad de respiración, determinada por el sistema continuo, en función del tiempo. Las líneas verticales indican el error estándar.

El perfil en la R_x mostrado en la figura 5.4 es característico de un vegetal no climatérico, en la cual la R_x disminuye en función del tiempo, el error obtenido al día tres se generó debido a fallas en la bomba, que alimentaba el flujo de aire.

Una vez determinada la R_{CO_2} en sistema continuo, se calculó la misma utilizando el sistema cerrado, empleando aproximadamente 1 kg de nopal, un volumen libre de aproximadamente 3 L y utilizando la ecuación 5.17. La R_{CO_2} determinada después de una hora en sistema cerrado fue de 111.69 mL /kg h. Al comparar las velocidades de respiración obtenidas por ambos métodos, son diferentes, ya que la R_x es una función directa del estado fisiológico del nopal.

$$R_{CO_2} \left(\frac{mL}{kg \cdot h} \right) = \frac{10 \cdot \Delta CO_2 (\%) \cdot V}{W \cdot t} \quad (5.17)$$

Donde R_{CO_2} = Velocidad de respiración; ΔCO_2 = Incremento en la concentración de CO_2 ; V = Volumen libre de la jarra; W = Peso del vegetal y t = tiempo.

En la figura 5.5 se muestra el cambio en la concentración de gases dentro de la jarra en función del tiempo y en la figura 5.6 se muestra el cambio en la R_x en función del tiempo para los nopales.

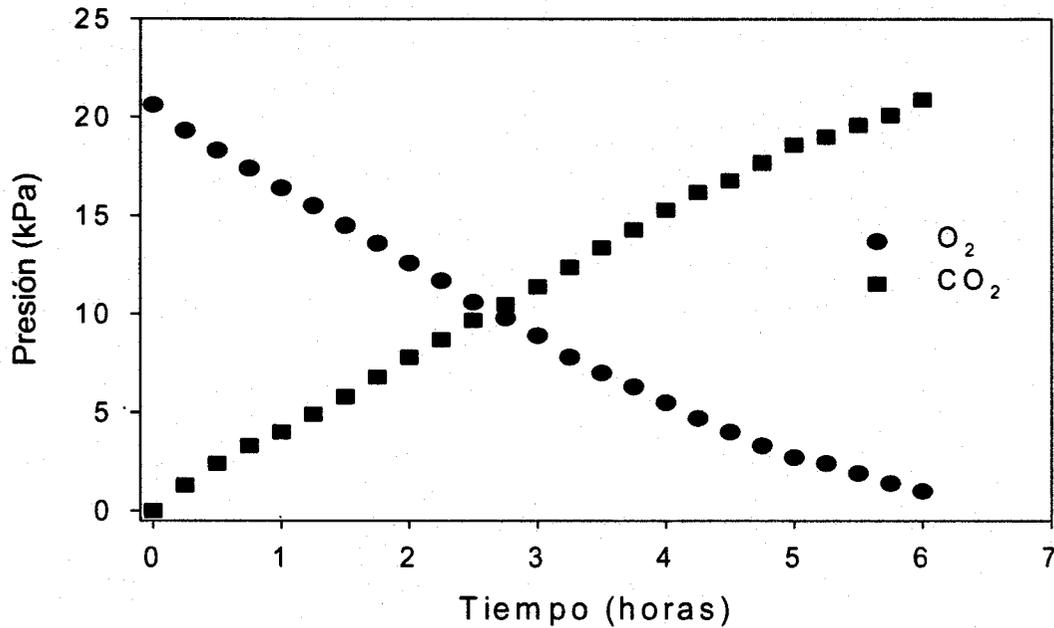


Figura 5.5. Cambio en la concentración de los gases en el interior de la jarra en el sistema cerrado.

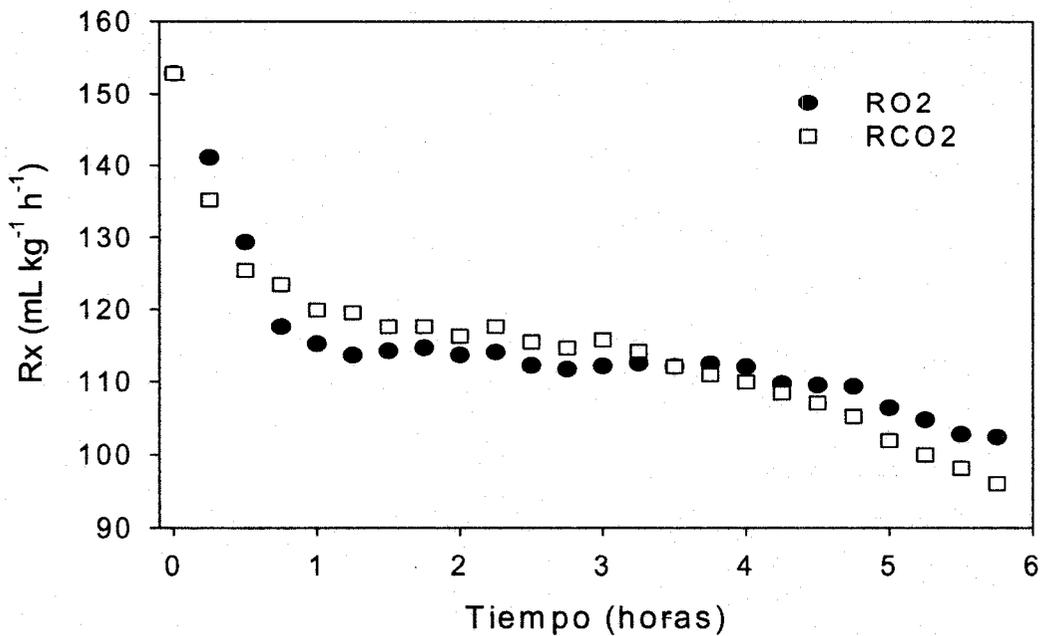


Figura 5.6. Cambio en la velocidad de respiración (R_x) en función del tiempo, determinada en sistema cerrado.

Una vez determinada la R_x en función del tiempo, el siguiente paso fue el obtener la R_x en función de la concentración de oxígeno y dióxido de carbono para lo cual se utilizaron las funciones empleadas por Jacxsens et al., (1999), sustituyéndolas en las ecuaciones 5.9 y 5.10.

$$[O_2] = ax^2 + bx + c \quad (5.18)$$

$$[CO_2] = a'x^2 + b'x + c \quad (5.19)$$

En las figuras 5.7 y 5.8 se muestran las R_x en función de la concentración de O_2 y CO_2 respectivamente.

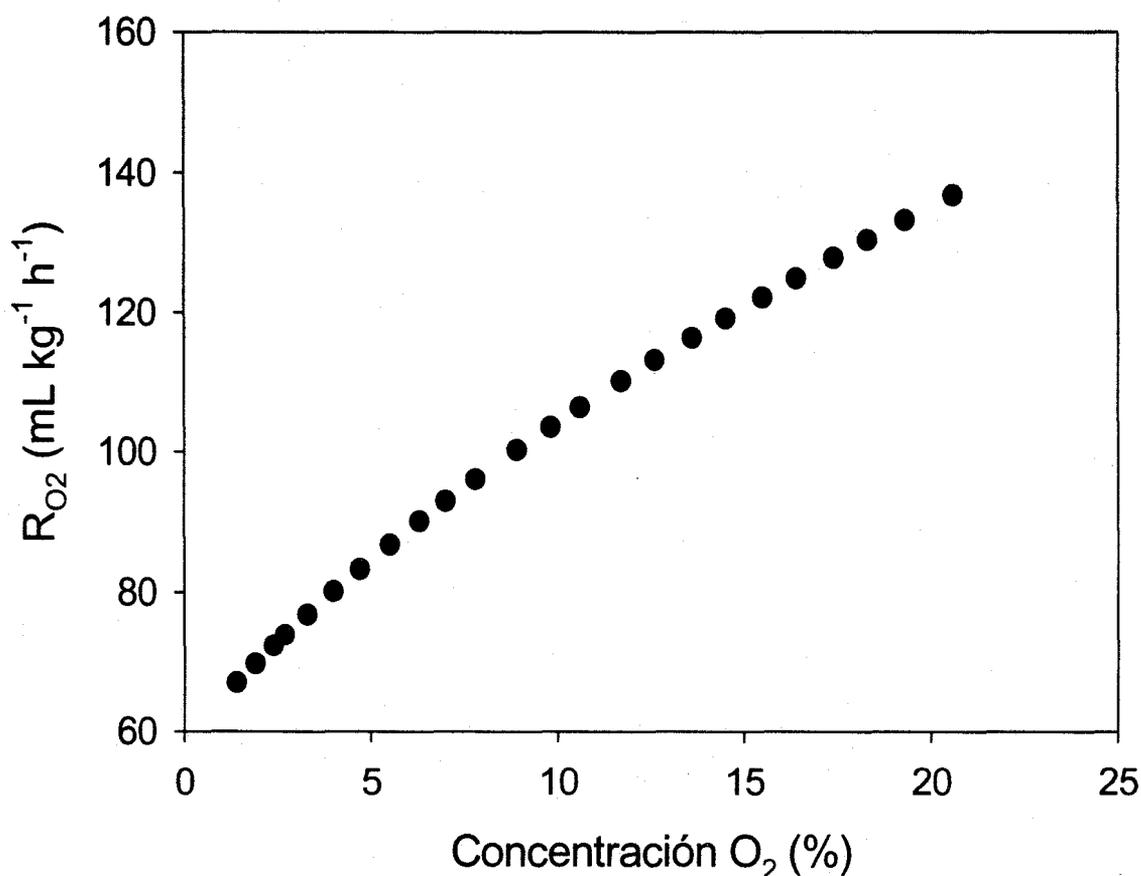


Figura 5.7. Velocidad de respiración (R_{O_2}) en función de la concentración de O_2 .

Una vez establecidos los cambios en la velocidad de respiración en función de la concentración de gases se determinaron las constantes V_{max} , K_m y K_i para el nopal utilizando el modelo de Lee et al. (1991) y la ecuación 5.15, para lo cual se realizaron los gráficos de $1/R_{O_2}$ vs $1/[O_2]$ (figura 5.9) y $1/R_{CO_2}$ vs $1/[O_2]$ (figura 5.10). De estas gráficas se obtienen las constantes $K_{mO_2} = 2.22 \times 10^{-2}$ (kPa O_2), $V_{mO_2} = 7.12 \times 10^{-3}$ (mL kg⁻¹ h⁻¹) y $K_{mCO_2} = 8.0 \times 10^{-3}$ (kPa O_2), $V_{mCO_2} = 1.28 \times 10^{-2}$ (mL kg⁻¹ h⁻¹).

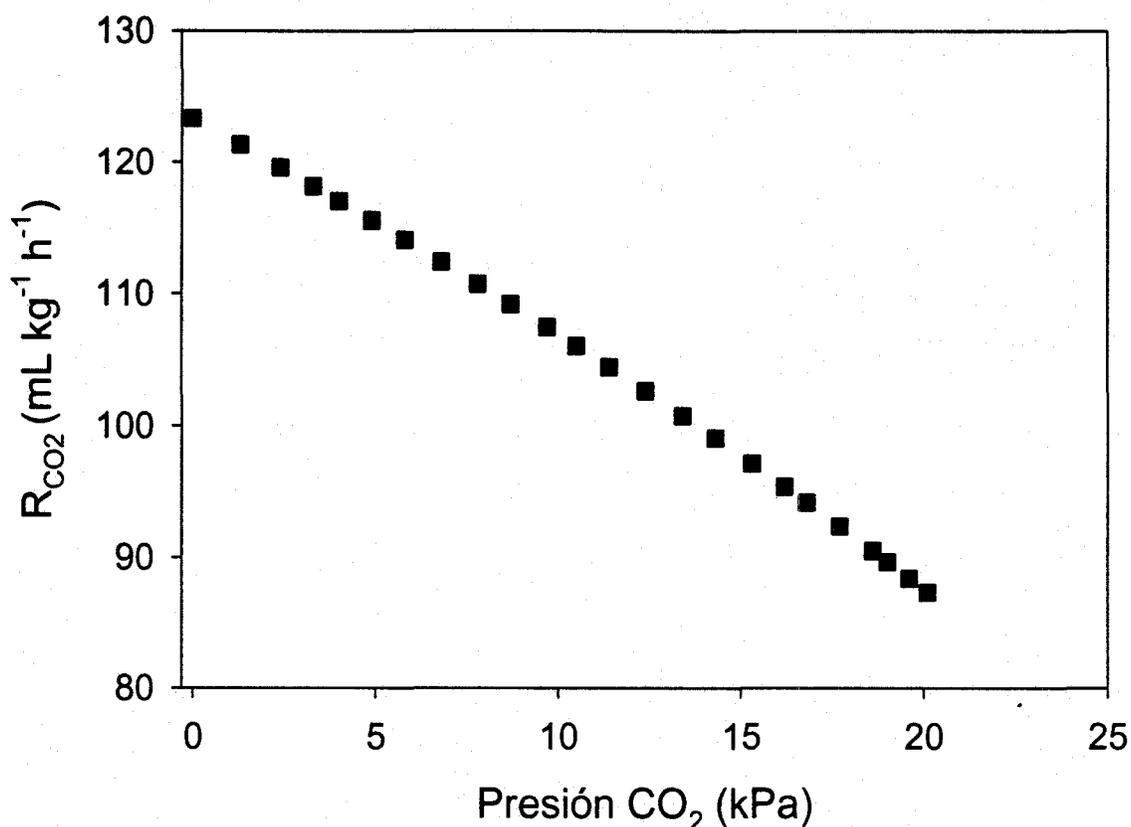


Figura 5.8. Velocidad de respiración (R_{CO_2}) en función de la concentración de CO_2

El siguiente paso fue el representar en forma grafica el inverso de la R_x en función de la concentración de CO_2 para obtener el valor de la constante K_i a partir de la pendiente ($m = 1 / K_i V_m$) (figuras 5.11 y 5.12). De la pendiente de estas gráficas (5.11 y 5.12) se obtienen los siguientes valores para la constante K_i ; $K_i^{O_2} = 2.21 \times 10^{-2}$ (kPa CO_2) y $K_i^{CO_2} = 1.33 \times 10^{-2}$ (kPa CO_2). Con base en estos resultados podemos argumentar que la metodología está establecida.

Con base en el conocimiento de que el proceso de respiración es regulado por diferentes sistemas enzimáticos, es posible considerar que la descripción mediante una función cinética como la propuesta por Lee et al. (1991), permita una descripción mas real de éste proceso. Es posible que se presenten algunas desviaciones de esta comportamiento debido a alguna alteración metabólica provocada por elevadas concentraciones de CO_2 , con la restricción de que estas deben ser menores al 10% para aplicar tal modelo.

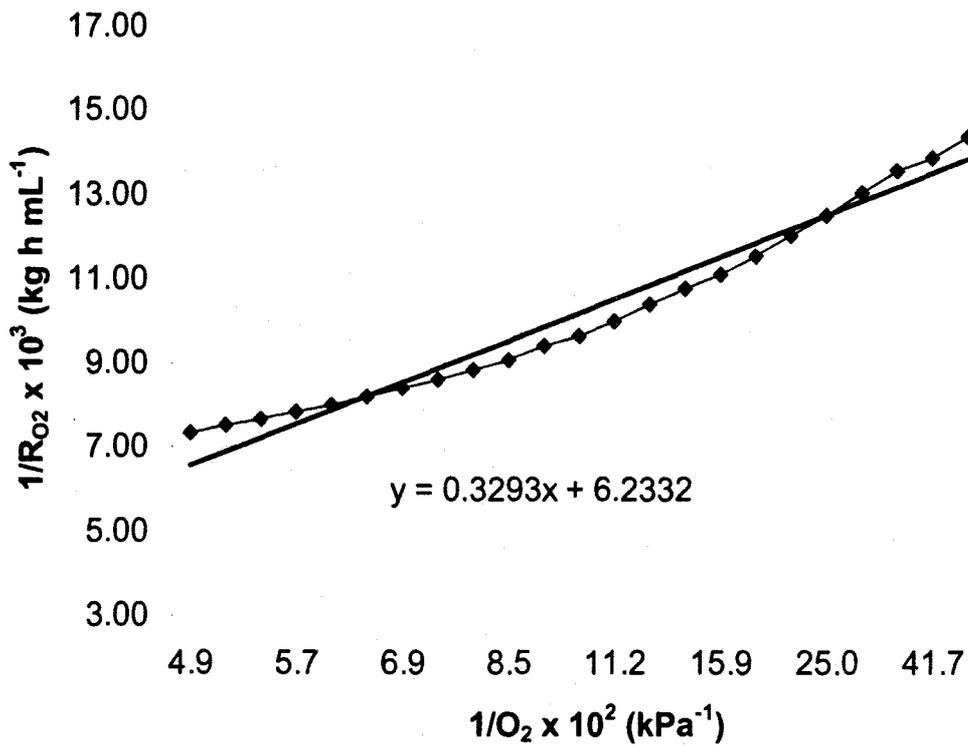


Figura 5.9. Inverso de la velocidad de respiración (R_{O_2}) en función del inverso de la concentración de O_2 . (◆) datos experimentales, (—) línea de regresión.

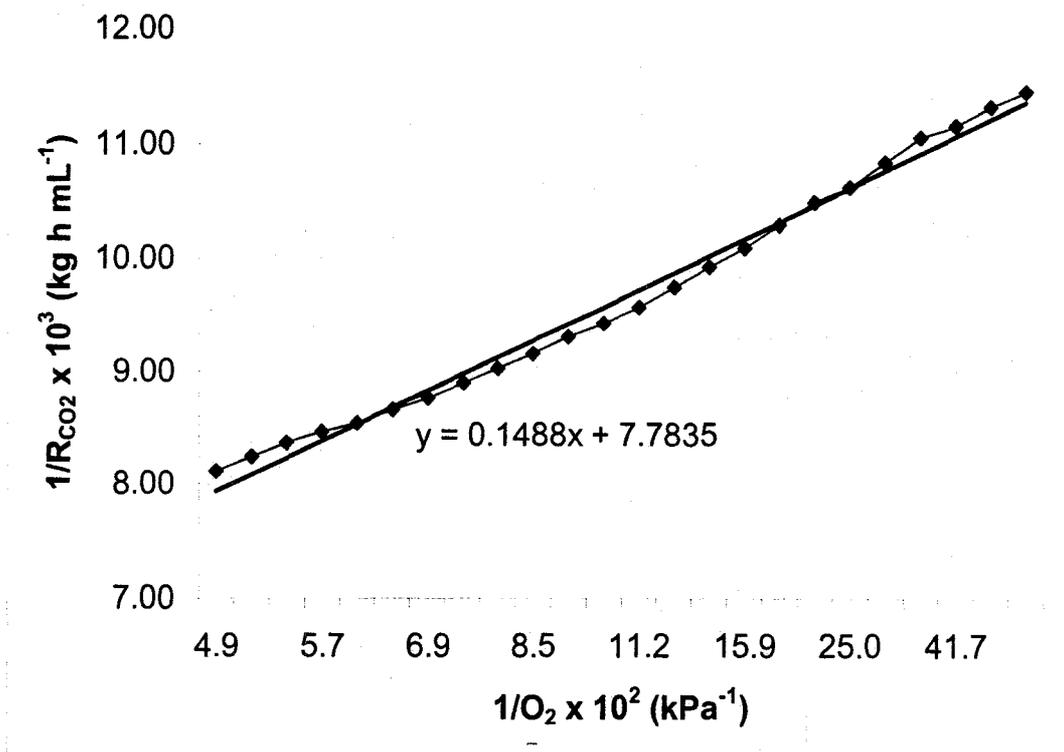


Figura 5.10. Inverso de la velocidad de respiración (R_{CO_2}) en función del inverso de la concentración de CO_2 . (◆) datos experimentales, (—) línea de regresión.

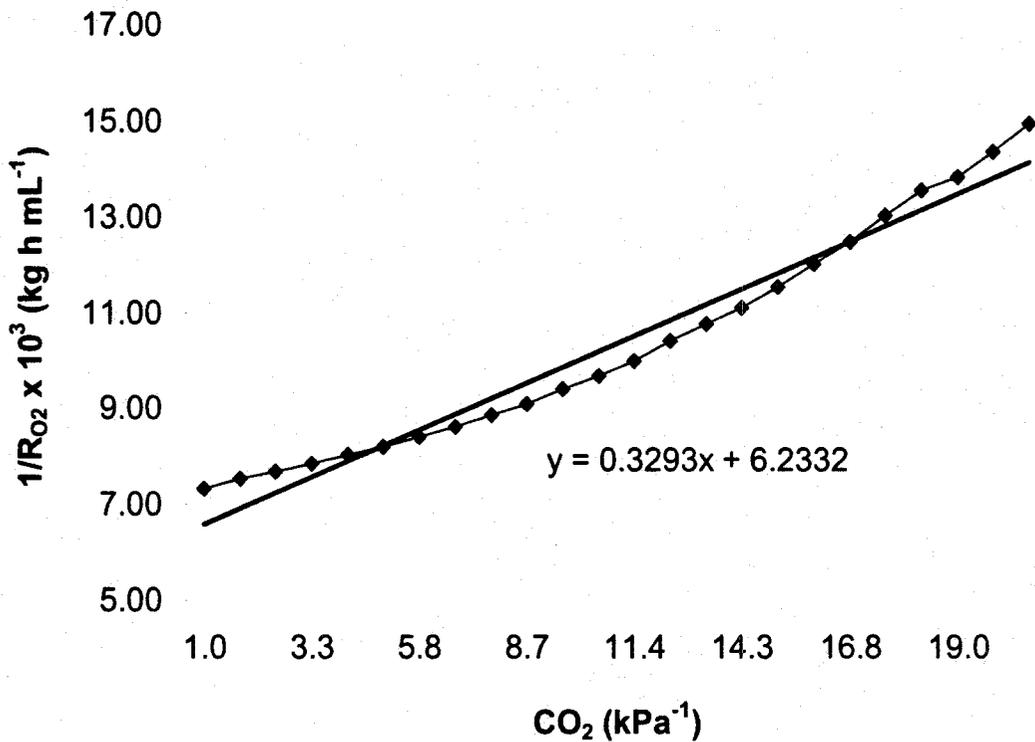


Figura 5.11. Inverso de la velocidad de respiración (R_{O_2}) en función de la concentración de CO_2 . \blacklozenge) datos experimentales, $-$) línea de regresión.

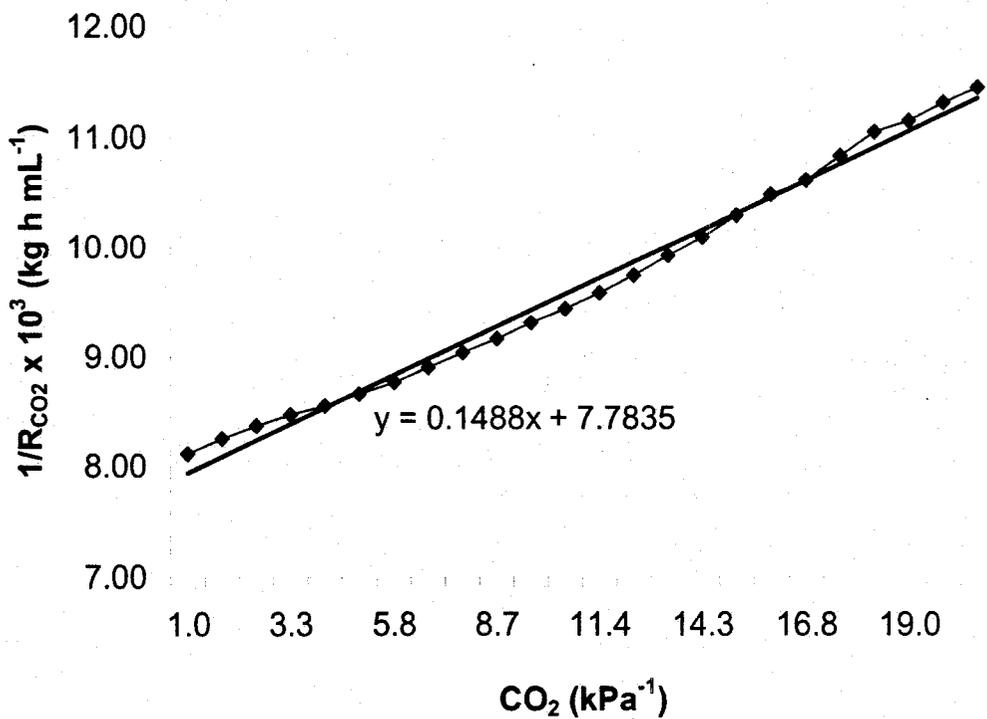


Figura 5.12. Inverso de la velocidad de respiración (R_{O_2}) en función de la concentración de CO_2 . \blacklozenge) datos experimentales, $-$) línea de regresión.

Procedimiento matemático

Siguiendo el procedimiento de Gong y Corey (1994) y Jacxsens et al. (1999), las velocidades de consumo de oxígeno y de generación de CO₂ fueron derivadas de los datos de consumo de O₂ y de producción de CO₂ respectivamente. En una primera etapa se aplicó una función polinomial de segundo grado expresada mediante la ecuación 5.20 y 5.21.

$$[O_2] = at^2 + bt + c \tag{5.20}$$

$$[CO_2] = a't^2 + b't + c' \tag{5.21}$$

Donde [O₂] y [CO₂] son la concentración de O₂ y CO₂ en el interior de la jarra (%); t= tiempo (h); a, a', b, b', c y c' son constantes. Las ecuaciones 5.20 y 5.21 se usaron para generar la velocidad de respiración de O₂ (R_{O₂}) y la velocidad de generación de CO₂ (R_{CO₂}), mediante los siguientes tres pasos. La primer derivada de las ecuaciones 5.20 y 5.21 representan la velocidad de consumo de O₂ y de generación de CO₂ a cualquier tiempo respectivamente. Segundo, la velocidad de consumo de O₂ y de generación de CO₂ a cualquier tiempo puede ser calculado como:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 2at + b \tag{5.22}$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = 2a't + b' \tag{5.23}$$

Al incorporar a las ecuaciones 5.22 y 5.23 el peso del fruto W (en kg) y el volumen libre (L), (constantes en los experimentos para determinar el cambio en la concentración de gases en el interior de las jarras) y utilizando un factor de 10 para obtener la R_{O₂} y la R_{CO₂} en mL kg⁻¹ h⁻¹.

$$R_{O_2} = 10(2at - b) \cdot (V/W) \tag{5.24}$$

$$R_{CO_2} = 10(2a't - b') \cdot (V/W) \tag{5.25}$$

Finalmente se obtiene una solución para t de las ecuaciones 5.20 y 5.21 y es sustituida en las ecuaciones 5.24 y 5.25 para generar las R_{O₂} y R_{CO₂} en función de la concentración de O₂ y CO₂ respectivamente.

$$R_{O_2} = 10 \left(\sqrt{b^2 - 4a(c - [O_2])} \right) W/V \tag{5.26}$$

$$R_{CO_2} = 10 \left(\sqrt{b'^2 - 4a'(c' - [CO_2])} \right) W/V \tag{5.27}$$

Debido a la naturaleza fisiológica del producto es recomendable utilizar otros modelos para describir el perfil de gases en el interior de la jarra. En una segunda etapa se aplicó una función potencial para definir el cambio en la concentración de

O₂ y CO₂, mismas que quedan definidas mediante las ecuaciones 5.28 y 5.29 mediante el empleo del software Mathcad (MathSoft Inc. 1999).

$$[O_2] = P_0 t^{P_1} + P_2 \quad (5.28)$$

$$[CO_2] = P'_0 t^{P'_1} + P'_2 \quad (5.29)$$

Donde [O₂] y [CO₂] son la presión de O₂ y CO₂ respectivamente (kPa); t es el tiempo (h); P₀, P'₀, P₁, P'₁, P₂ y P'₂ son parámetros ajustables.

La velocidad de respiración para esta función potencial queda descrita mediante las siguientes ecuaciones 5.30 y 5.31 al aplicar el mismo criterio que para la función polinomial.

$$R_{O_2} = 10 \cdot P_1 \cdot P_0 \cdot t^{P_1-1} \frac{V}{W} \quad (5.30)$$

$$R_{CO_2} = 10 \cdot P'_1 \cdot P'_0 \cdot t^{P'_1-1} \frac{V}{W} \quad (5.31)$$

Al representar en forma grafica los datos obtenidos mediante las ecuaciones de regresión, estas concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente (r = 0.96 a 0.99) la comparación fue realizada usando SAS para PC (SAS Intitute Inc., Cary, NC, USA). Se usaron las ecuaciones derivadas para obtener las velocidades de respiración experimentales (R_{O2} y R_{CO2}).

Además de estas funciones también se comparó el procedimiento descrito por Hagggar et al. (1992), quien aplicó un análisis de regresión no lineal, utilizando las ecuaciones 5.32 y 5.33 mediante el empleo del software kaleigraph (Synergy Software, 1990).

$$[O_2] = 21 - \frac{t}{(A_1 t + B_1) C_1} \quad (5.32)$$

$$[CO_2] = \frac{t}{(A_2 t + B_2) C_2} \quad (5.33)$$

Donde [O₂] y [CO₂] son las presiones de O₂ y CO₂ respectivamente (%); t es el tiempo (h); A₁, A₂, B₁, B₂, C₁ y C₂ son parámetros ajustables.

$$R_{O_2} = - \frac{d[O_2]}{dt} \left(\frac{M_{O_2} P V}{100 R W T} \right) \quad (5.34)$$

$$R_{CO_2} = \frac{d[CO_2]}{dt} \left(\frac{M_{CO_2} P V}{100 R W T} \right) \quad (5.35)$$

Donde M_{O2} y M_{CO2} son los pesos moleculares del O₂ y del CO₂ respectivamente, W es el peso del producto, P, V y T son la presión, el volumen libre y la temperatura respectivamente en la cámara de respiración.

Asumiendo que la velocidad de respiración es una función de la concentración de O₂ y CO₂ al aplicar un modelo tipo Michaelis-Menten para la inhibición enzimática no competitiva (ecuación 5.36), se pueden obtener los parámetros V_m,

K_m y K_i , con la ventaja de obtener R_{O_2} y R_{CO_2} a cualquier combinación de concentraciones de gases.

$$R_{O_2} \text{ y/o } R_{CO_2} = \frac{V_m [O_2]}{K_m + \left(1 + \frac{[CO_2]}{K_i}\right) [O_2]} \quad (5.36)$$

R_{O_2} y R_{CO_2} ($\text{mL kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), $V_m = (\text{mL kg}^{-1} \text{ h}^{-1})$, $K_m = (\text{kPa } O_2)$ y $K_i = (\text{kPa } CO_2)$. Al aplicar el inverso a la ecuación 5.36 se genera:

$$\frac{1}{R_x} = \frac{1}{V_m} \left[\frac{K_m}{[O_2]} + 1 \right] + \frac{[CO_2]}{K_i V_m} \quad (5.37)$$

Con lo cual se pueden obtener los parámetros V_m , K_m y K_i , mediante la representación gráfica, como se describió anteriormente (pag. 94).

Resultados y discusión

El cambio en la concentración de O_2 y CO_2 en jarras cerradas que contienen nopales a 5, 14, 20 y 25 °C y humedades relativas de 65, 70, 75, 80, 85, 90% se muestran en las figuras 5.13 y 5.14 respectivamente. Tales cambios concuerdan con el patrón esperado, siendo este parecido a los reportados anteriormente por Gong y Corey (1994) para jitomates; Song et al. (1992) para cereza azul; Mahajan y Goswami (2001) para manzana y Hong y Kim (2001) para cebolla verde. Se puede observar que condiciones de temperatura elevada y humedad relativa baja provocan una disminución en la concentración de O_2 y un incremento en la concentración de CO_2 en forma considerable. Por otro lado las condiciones de temperatura baja y humedad relativa alta disminuyen el cambio en la concentración de gases en el interior de la jarra.

En la mayoría de las temperaturas analizadas, el cambio en el perfil de O_2 y de CO_2 en humedades relativas de 85 y 90% no presenta diferencia estadísticamente significativa (ANOVA). Por su parte los cambios en el perfil de O_2 para humedades relativas de 85 y 90% a temperaturas de 14 y 20 °C presentan una disminución lineal. Esta tendencia lineal también se ha reportado para cebolla verde fresca por Hong y Kim (2001), al igual que Jacxsens et al. (2000) para diferentes productos hortofrutícolas.

Al aplicar cada una de las diferentes funciones propuestas (polinomial de segundo grado Gong y Corey, 1994; Jacxsens et al., 1999, la descrita por Hagggar et al. 1992 y la potencial) para describir el cambio en el perfil de gases, se encontró que la función aplicada por Hagggar no describe adecuadamente el perfil de gases, ya que se obtienen coeficientes de correlación <0.8 , mientras que la función potencial presentó la mejor descripción del cambio en la concentración de los gases en el interior de la jarra. Por otro lado una menor correlación fue presentada por la función polinomial de segundo grado.

Como se puede observar en la tabla 5.2, los cambios en la concentración de O_2 a 25 °C se describen con mayor precisión al aplicar los parámetros generados mediante la función potencial (R^2 potencial $> R^2$ polinomial). Este resultado también se presenta a 5, 14 y 20 °C. Para los cambios en la concentración de CO_2 los coeficientes de correlación encontrados para ambas funciones son muy similares a las diferentes temperaturas. Sobre la base de estos resultados, las velocidades de respiración (R_{O_2} y R_{CO_2}) se obtuvieron mediante la aplicación de ambas funciones.

En la figura 5.15, se muestra la correlación a 25 °C de las funciones polinomial y potencial para O_2 y CO_2 a 65 y 90% HR. Se puede observar una mejor correlación entre los datos generados por la función potencial y los datos experimentales de concentración de O_2 , mientras que las correlaciones para los datos que describen la concentración de CO_2 son muy similares para ambas funciones (polinomial y potencial).

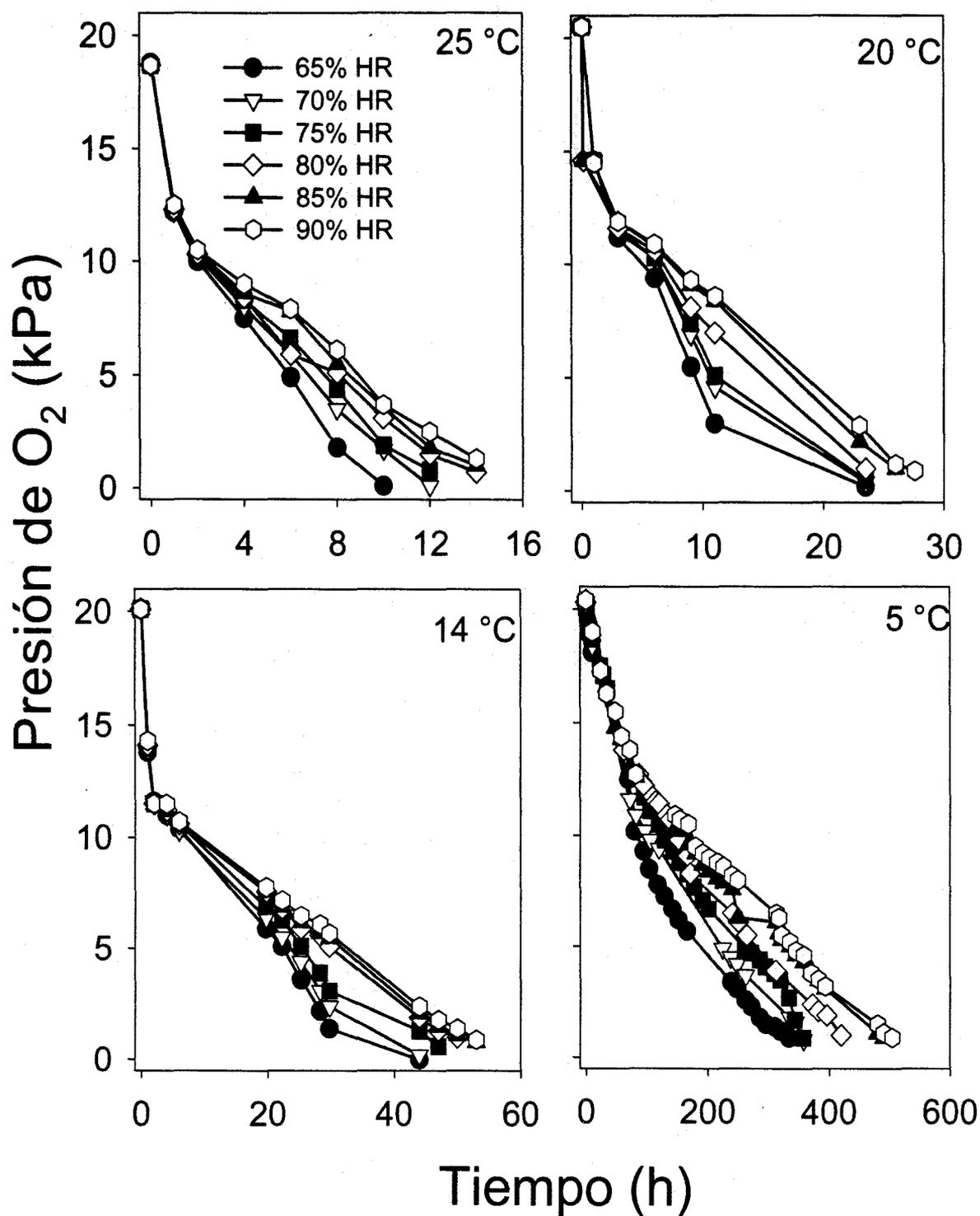


Figura 5.13. Cambio en el perfil de O₂ para nopales en función de la temperatura y la humedad relativa utilizando el sistema cerrado.

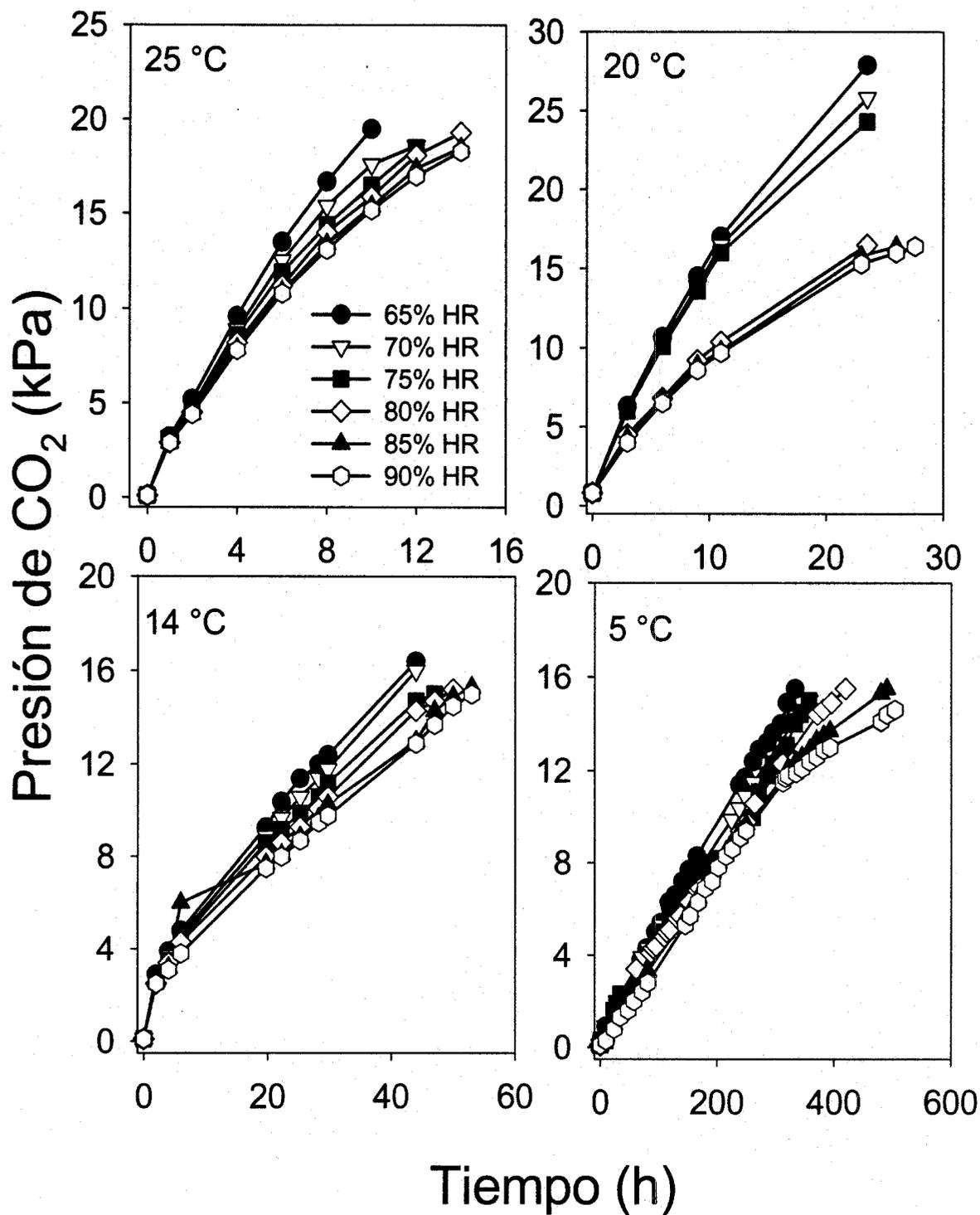


Figura 5.14. Cambio en el perfil de CO₂ para nopales en función de la temperatura y la humedad relativa utilizando el sistema cerrado.

Tabla 5.2. Parámetros a 25 °C de la función polinomial $y = at^2+bt+c$ y potencial $y = P_0t^2+P_1t+P_2$ que describen el cambio en la concentración de gases.

HR	Datos de R _{O2}							
	a	b	c	R ²	P ₀	P ₁	P ₂	R ²
65	0.135	-2.973	16.805	95.6	-6.763	0.451	19.486	99.4
70	0.095	-2.440	16.323	95.1	-6.730	0.418	19.496	99.5
75	0.087	-2.286	16.239	94.0	-6.616	0.410	19.488	99.0
80	0.077	-2.132	16.025	94.2	-7.187	0.369	19.881	99.6
85	0.061	-1.883	15.911	93.2	-6.412	0.393	19.472	98.6
90	0.058	-1.814	15.926	92.9	-6.270	0.392	19.446	98.5
HR	Datos de R _{CO2}							
	a	b	c	R ²	P ₀	P ₁	P ₂	R ²
65	-0.070	2.618	0.312	98.0	3.252	0.785	-0.073	99.8
70	-0.084	2.555	0.253	98.0	3.644	0.682	-0.334	99.8
75	-0.068	2.309	0.375	98.0	3.292	0.707	-0.216	99.8
80	-0.057	2.148	0.436	99.0	3.318	0.684	-0.289	99.7
85	-0.056	2.076	0.463	99.0	3.249	0.676	-0.267	99.7
90	-0.055	2.030	0.509	99.0	3.211	0.674	-0.242	99.8

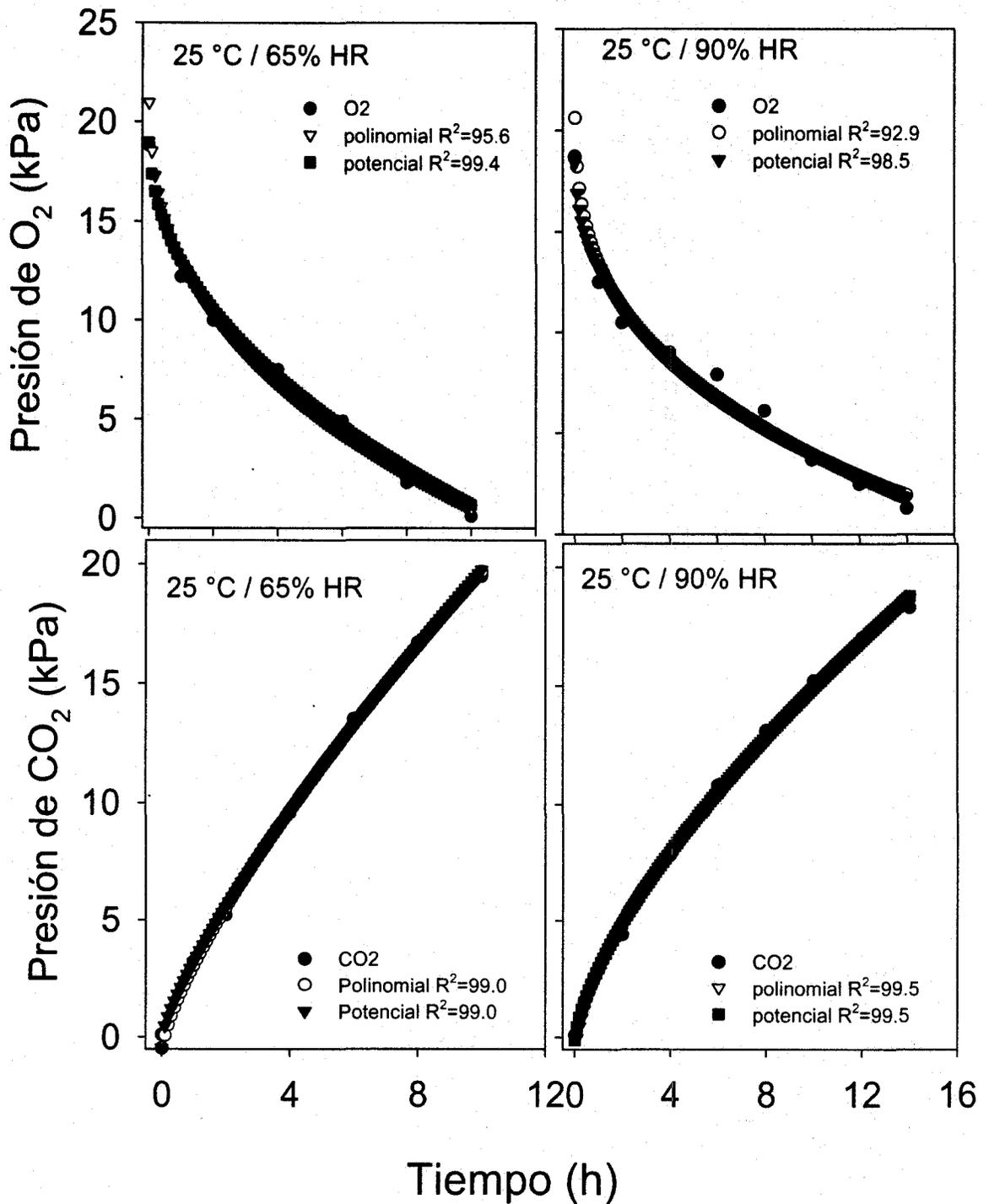


Figura 5.15. Curvas de regresión de las funciones polinomial y potencial utilizadas para describir el cambio en la concentración de los gases.

Al analizar la R_{O_2} y la R_{CO_2} obtenidas mediante la función polinomial, estas se ven afectadas por la concentración de O_2 , CO_2 , la temperatura y la humedad relativa como se puede observar en la figura 5.16 y 5.17 respectivamente. Nuevamente se observa que la relación de las HR elevadas-temperaturas bajas disminuye la velocidad de consumo de O_2 y de generación de CO_2 .

Las condiciones de 65, 70 y 75% HR presentan menores R_{O_2} hacia el final del monitoreo en comparación con las condiciones de 80, 85 y 90% HR a las diferentes temperaturas analizadas. Esto puede ser el resultado de una mayor actividad metabólica, debido a un estrés ocasionado por una baja humedad relativa. Aunado a esto es posible pensar que la función utilizada está influenciando estos resultados, o bien que permita mostrar el efecto de la humedad relativa, ya que para la R_{CO_2} se observa una tendencia similar aunque en un tiempo más prolongado. Se puede observar (figuras 5.16 y 5.17) que la R_{O_2} y R_{CO_2} se mantienen entre 3.5 y 0.5 mL kg⁻¹ h⁻¹ a 5 °C, entre 15.0 y 5.0 a 14 °C, entre 80.0 y 5.0 a 20 °C y entre 90.0 y 10.0 a 25 °C, en los intervalos de tiempo correspondientes. Una reducción significativa ($P < 0.05$) en R_{O_2} y R_{CO_2} se observó conforme se incrementaba la humedad relativa en las diferentes temperaturas estudiadas.

Los perfiles de R_{O_2} y R_{CO_2} obtenidos mediante la aplicación de la función potencial son similares a los reportados por Song et al. (1992) para cereza (figuras 5.18 y 5.19). Estas R_{O_2} y R_{CO_2} en comparación con las obtenidas mediante la función polinomial no presentan una disminución hacia el final del experimento, en lo cual puede estar implicado el tipo de función. Nuevamente se observó que la condición de 25 °C - 65% HR presenta la mayor velocidad de respiración, mientras que la condición de 5 °C - 90% HR presenta la menor velocidad de respiración.

No se determinó diferencia estadísticamente significativa tanto en la R_{O_2} como en la R_{CO_2} (obtenidas mediante función potencial) para los tratamientos de 80, 85 y 90% HR a las diferentes condiciones de temperatura. Se encontró un resultado similar para las condiciones de 65, 70 y 75% HR a 20 °C figuras 5.18 y 5.19.

Para la R_{O_2} (figura 5.18) a 5 y 20 °C no se presentó diferencia significativa entre los diferentes tratamientos aplicados de humedad relativa, a 14 °C sólo el tratamiento de 90% HR presentó diferencia significativa, mientras que a 25 °C se observó un comportamiento similar al de R_{CO_2} .

Diferentes estudios sobre productos hortofrutícolas han evaluado sólo el efecto de la concentración de O_2 sobre la velocidad de respiración, tal es el caso de Gong y Corey (1994); Hong y Kim (2001) y Salvador et al., 2002. Por otro lado pocos son los trabajos en los que se considera tanto el efecto de la concentración de O_2 , CO_2 y la temperatura sobre las velocidades de consumo de O_2 y la velocidad de generación de CO_2 (Lee et al., 2000; Mahajan y Goswami, 2001), mientras que en ningún caso se ha integrado el efecto de la humedad relativa sobre estos parámetros.

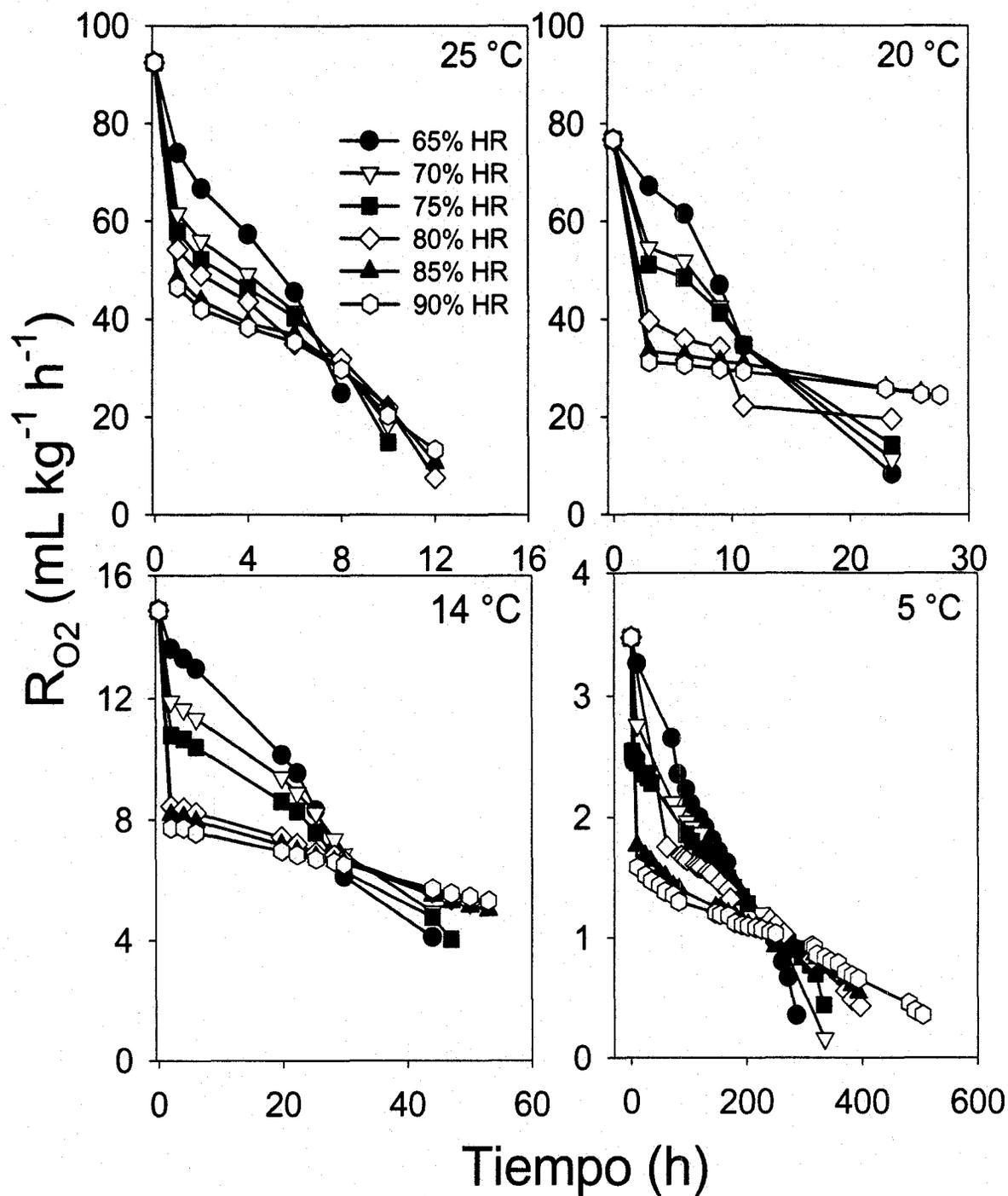


Figura 5.16. Velocidad de respiración de nopales teórica (consumo de O_2) en función de la temperatura y humedad relativa obtenida mediante la función polinomial ec. 5.26.

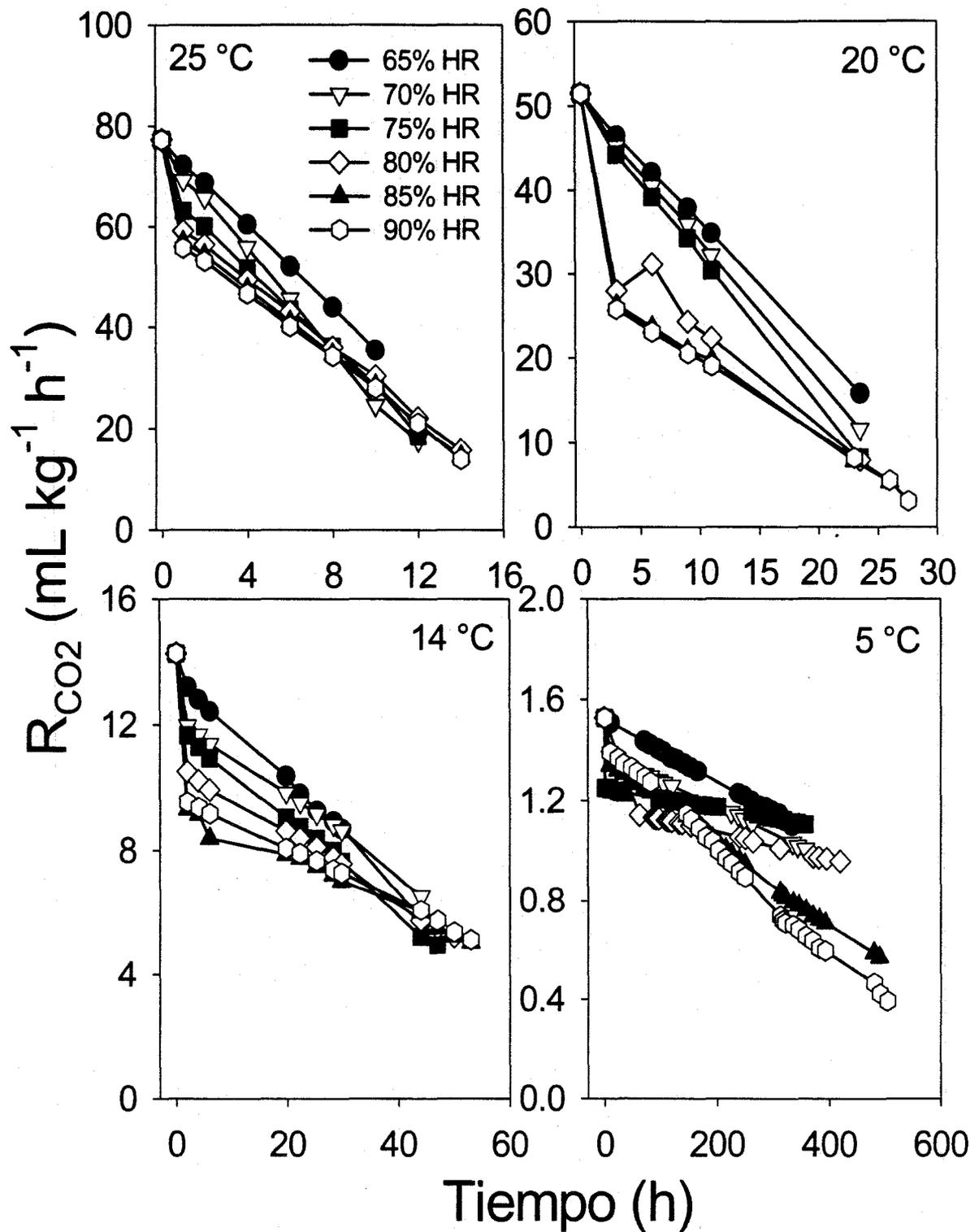


Figura 5.17. Velocidad de respiración de nopales teórica (producción de CO_2) en función de la temperatura y humedad relativa obtenida mediante una función polinomial ec. 5.27.

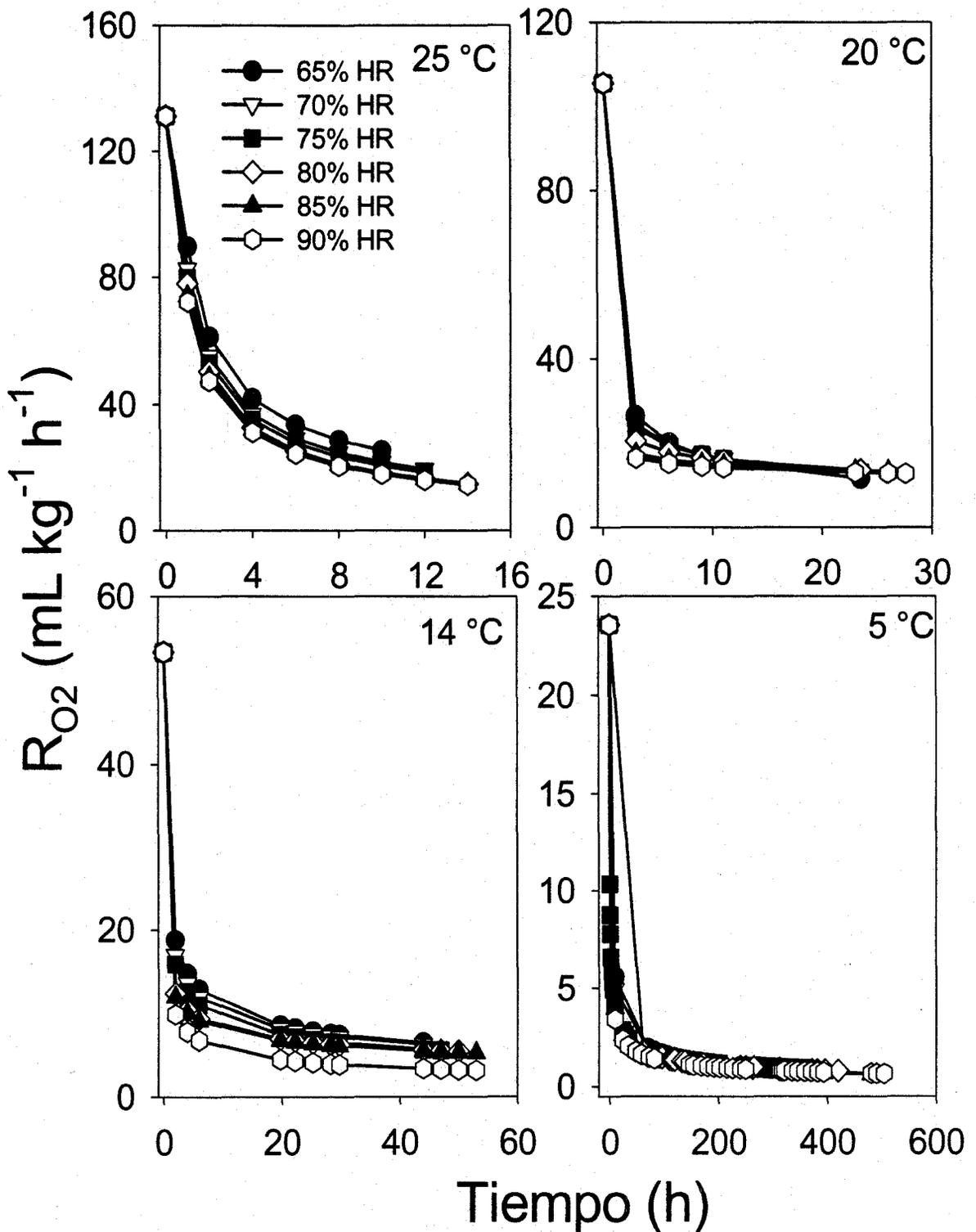


Figura 5.18. Velocidad de respiración de nopales teórica (consumo de O_2) en función de la temperatura y humedad relativa obtenida mediante la función potencial ec. 5.30.

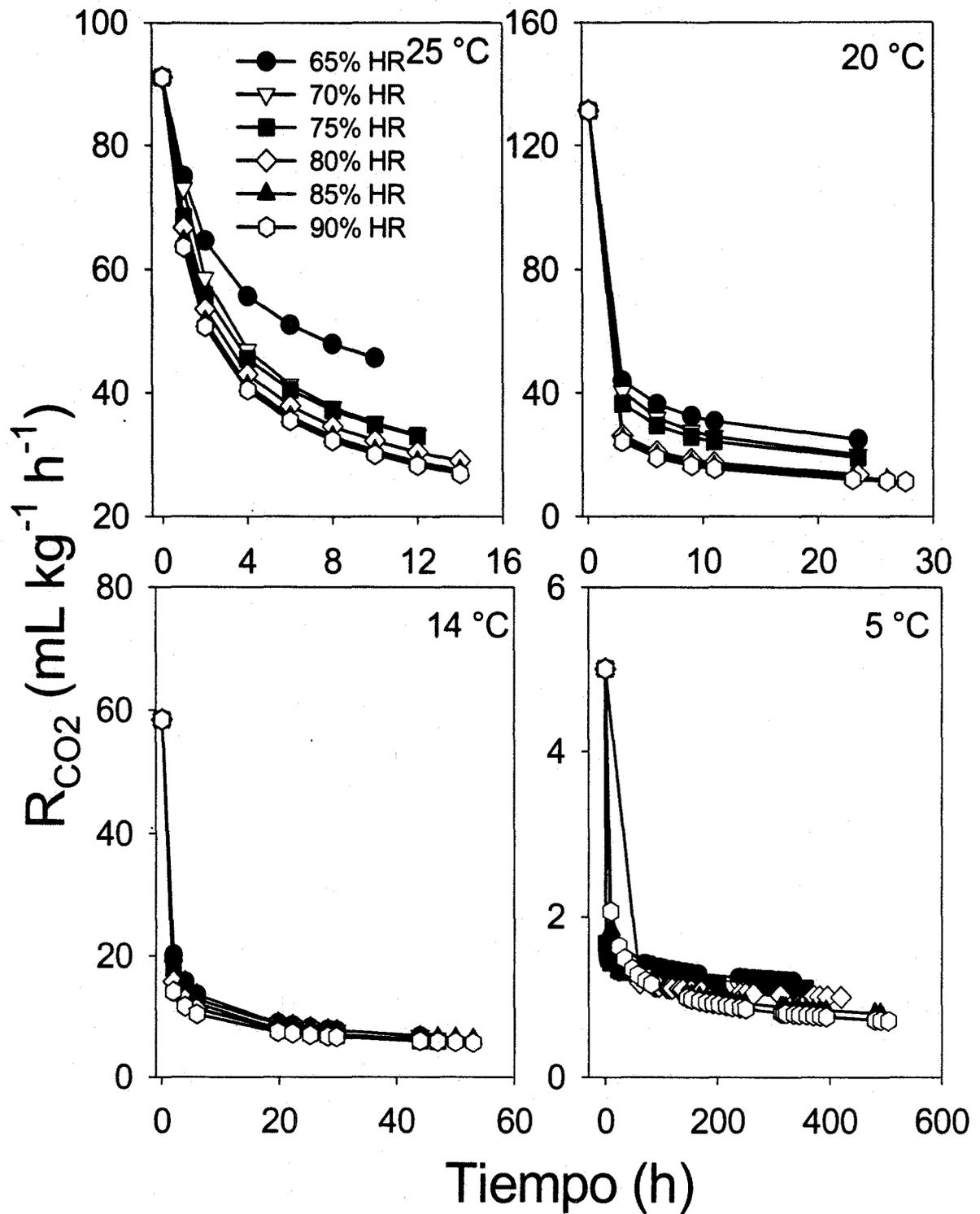


Figura 5.19. Velocidad de respiración de nopales-teórica (producción de CO_2) en función de la humedad relativa a diferentes temperaturas obtenida mediante una función potencial ec. 5.31.

Es bien conocido que la utilización del sistema cerrado no puede proveer datos de R_{O_2} y R_{CO_2} sobre un rango de concentraciones de CO_2 elevadas y concentraciones de O_2 bajas (Lee et al. 1994). Sin embargo, no se observó ningún efecto sobre R_{O_2} y R_{CO_2} a concentraciones de $CO_2 \geq 15\%$ y $O_2 \leq 4\%$.

Las velocidades de respiración obtenidas mediante las ecuaciones 5.26, 5.27 (f. polinomial) y 5.30 y 5.31 (f. potencial) se utilizaron para estimar los parámetros del modelo de la ecuación 5.36 al utilizar un análisis de regresión múltiple (SYSTAT 8.0, SPSS Inc.). Los parámetros del modelo V_m , K_m y K_i para la R_{O_2} y la R_{CO_2} fueron calculados como constantes del análisis de regresión múltiple mismas que son mostradas en la tabla 5.3 para la función polinomial y en la tabla 5.4 para la función potencial. Con estos parámetros y la ecuación 5.36 se puede predecir la velocidad de consumo de oxígeno y la velocidad de generación del dióxido de carbono a cualquier combinación de concentraciones de O_2 y CO_2 .

Al analizar las tablas 5.3 y 5.4 se puede observar que el parámetro V_m varía en forma proporcional con la temperatura y de manera inversamente proporcional con la humedad relativa. El incremento de este parámetro con la temperatura no es sorprendente, ya que V_m tiene el significado físico de ser la máxima velocidad de respiración. Está definido que dentro del rango de temperaturas fisiológicas (0-40 °C) la velocidad de respiración de frutas frescas y vegetales incrementa generalmente en un factor de 2 a 3 veces al incrementar 10°C la temperatura (regla de Van't Hoof). Como se puede observar en las tablas 3 y 4, los valores de V_m de nopales tanto para la velocidad de consumo de O_2 como para la velocidad de generación de CO_2 incrementan de 4 a 5 veces con el incremento en la temperatura de 5-25°C a intervalos de 10 °C. Esto indica que los valores de Q_{10} para nopales en este intervalo de temperaturas son de 4 a 5, lo cual puede ser propiciado por el elevado metabolismo que es influido por el estado fisiológico de los nopales. El concepto de Q_{10} también permite determinar los valores de R_{O_2} y R_{CO_2} a diferentes temperaturas teniendo definido el valor a una temperatura dada. Sin embargo valores de Q_{10} para R_{O_2} y R_{CO_2} de vegetales pueden variar sobre rangos de temperatura (Kader, 1987).

Los parámetros de K_m obtenidos a partir de la R_{O_2} y la R_{CO_2} descritas mediante la función polinomial presentan una relación inversamente proporcional con la humedad relativa a 5, 14, 20 y 25 °C para O_2 y a 25 y 14 °C para CO_2 . Por otro lado los parámetros K_i para R_{O_2} y R_{CO_2} son mayores conforme se incrementa la humedad relativa. Los K_m obtenidos a partir de valores de R_{O_2} generados por la función potencial presentan una relación inversamente proporcional con la HR.

Los valores de K_m y K_i , obtenidos a partir de la R_{O_2} y la R_{CO_2} descritas mediante ambas funciones polinomial y potencial no presentan tendencia alguna conforme se incrementa la temperatura. Resultados similares han sido reportados para brócoli (Jacxsens, 2000), en cereza azul (Beaudry et al., 1992) y ajos (Lee et al., 2000). Por su parte Mahajan (2001) reportó un incremento en K_m tanto para R_{O_2} , como para la R_{CO_2} en manzanas conforme se incrementa la temperatura, mientras que para el valor de K_i se presenta un decremento conforme se incrementa la temperatura tanto para R_{O_2} , como para la R_{CO_2} .

Tabla 5.3. Parámetros del modelo cinético enzimático para nopal obtenidos mediante la función polinomial de segundo grado.

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
5*65	3.684	0.117	8.534	1.503	0.015	67.222
5*70	3.401	0.113	8.856	1.403	0.018	54.823
5*75	3.038	0.055	18.283	1.273	0.004	280.429
5*80	2.157	0.056	17.827	1.173	0.007	137.516
5*85	2.127	0.071	13.988	1.037	0.027	37.247
5*90	1.876	0.057	17.646	1.048	0.041	24.459

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
14*65	23.148	0.276	3.630	16.051	0.0979	10.213
14*70	15.949	0.139	7.207	14.065	0.0956	10.456
14*75	14.493	0.135	7.419	13.793	0.0703	14.216
14*80	9.911	0.080	12.457	12.077	0.0688	14.526
14*85	9.443	0.070	14.311	11.778	0.0636	15.722
14*90	8.396	0.034	29.049	10.729	0.0557	17.923

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
20*65	105.263	0.440	2.576	61.350	0.1411	7.087
20*70	81.967	0.250	4.067	60.241	0.1265	7.905
20*75	71.428	0.193	5.185	59.172	0.1242	8.048
20*80	44.643	0.076	13.176	31.546	0.0914	10.931
20*85	36.101	0.036	27.718	34.014	0.0986	10.138
20*90	33.222	0.027	37.625	33.445	0.0869	11.536

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
25*65	126.582	0.329	3.039	97.087	0.146	6.867
25*70	102.041	0.265	3.769	94.340	0.132	7.571
25*75	99.010	0.228	4.391	92.592	0.116	8.644
25*80	96.154	0.192	5.283	91.743	0.101	9.910
25*85	92.592	0.176	5.684	83.333	0.092	10.909
25*90	68.493	0.096	10.429	78.125	0.086	11.636

Tabla 5.4. Parámetros del modelo cinético enzimático para nopal obtenidos mediante la función potencial.

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
5*65	2.476	0.110	9.117	1.487	0.042	23.600
5*70	2.212	0.155	6.459	1.425	0.031	32.055
5*75	2.168	0.084	11.859	1.386	0.011	93.701
5*80	1.923	0.083	12.039	1.320	0.022	46.201
5*85	1.906	0.067	14.819	1.295	0.049	20.424
5*90	1.593	0.017	59.236	1.170	0.009	109.577

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
14*65	21.008	0.267	3.748	22.676	0.277	3.615
14*70	18.587	0.234	4.270	19.920	0.227	4.404
14*75	16.260	0.210	4.767	18.657	0.233	4.288
14*80	11.792	0.120	8.314	15.221	0.157	6.379
14*85	10.977	0.104	9.589	14.300	0.140	7.136
14*90	9.083	0.177	5.646	13.004	0.122	8.181

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
20*65	38.911	0.436	2.295	53.476	0.316	3.169
20*70	28.818	0.225	4.449	53.191	0.213	4.700
20*75	28.169	0.194	5.145	45.662	0.374	2.671
20*80	26.525	0.151	6.614	42.017	0.193	5.174
20*85	18.382	0.066	15.111	31.546	0.278	3.602
20*90	16.892	0.051	19.733	28.818	0.245	4.082

Temp-HR	Datos de R _{O2}			Datos de R _{CO2}		
	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂	V _m mL kg ⁻¹ h ⁻¹	K _m kPa O ₂	K _i kPa CO ₂
25*65	111.111	0.622	1.607	114.943	0.333	3.000
25*70	100.000	0.650	1.538	101.010	0.273	3.667
25*75	98.059	0.677	1.478	100.000	0.180	5.556
25*80	91.075	0.719	1.390	98.039	0.284	3.517
25*85	83.078	0.656	1.524	96.154	0.298	3.355
25*90	74.627	0.590	1.696	95.238	0.305	3.281

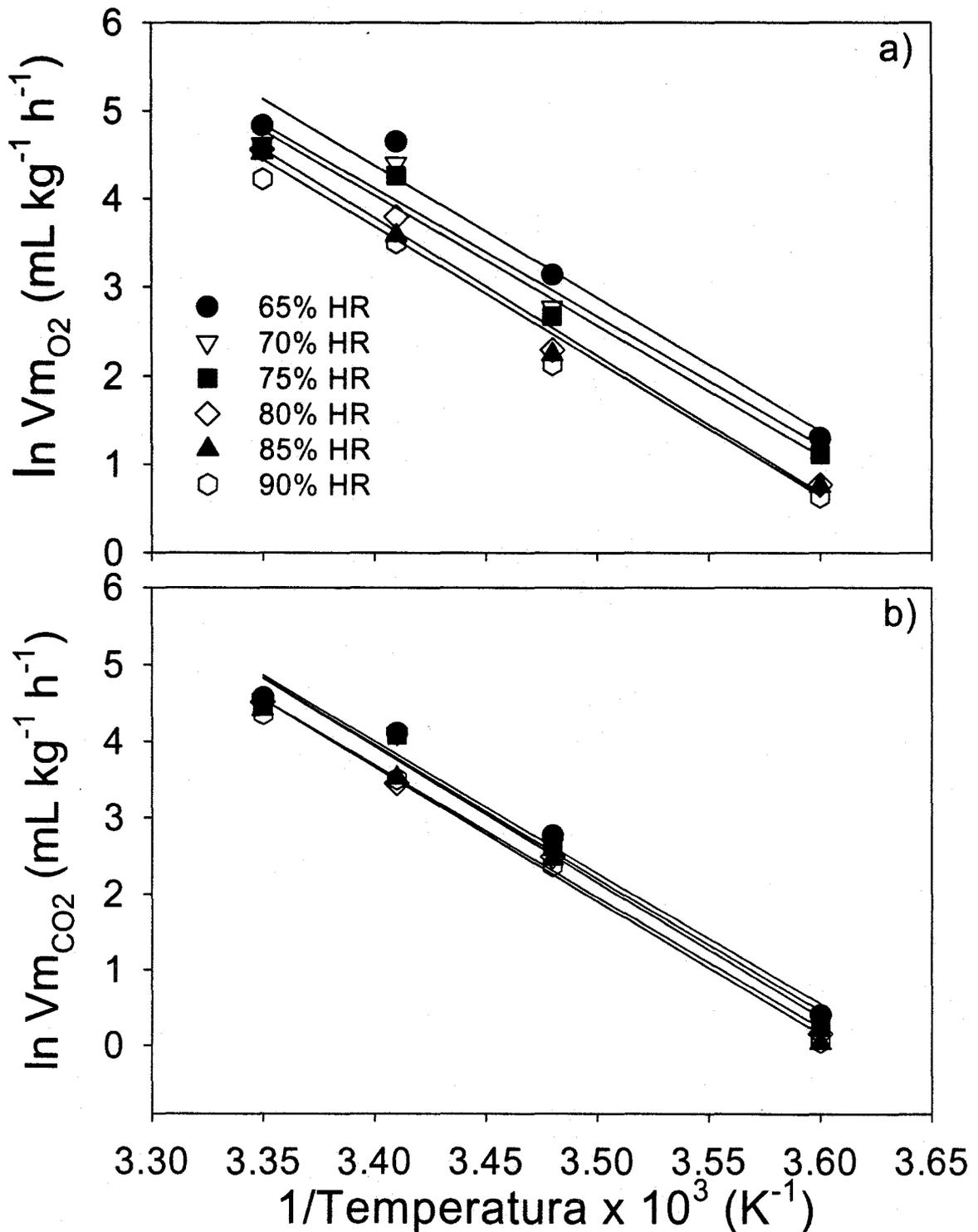


Figura 5.20. Efecto de la temperatura (modelo de Arrhenius) sobre a) velocidad de consumo de O_2 y b) velocidad de generación de CO_2 para nopales a diferente humedad relativa generadas mediante la función polinomial ec. 5.26 y 5.27.

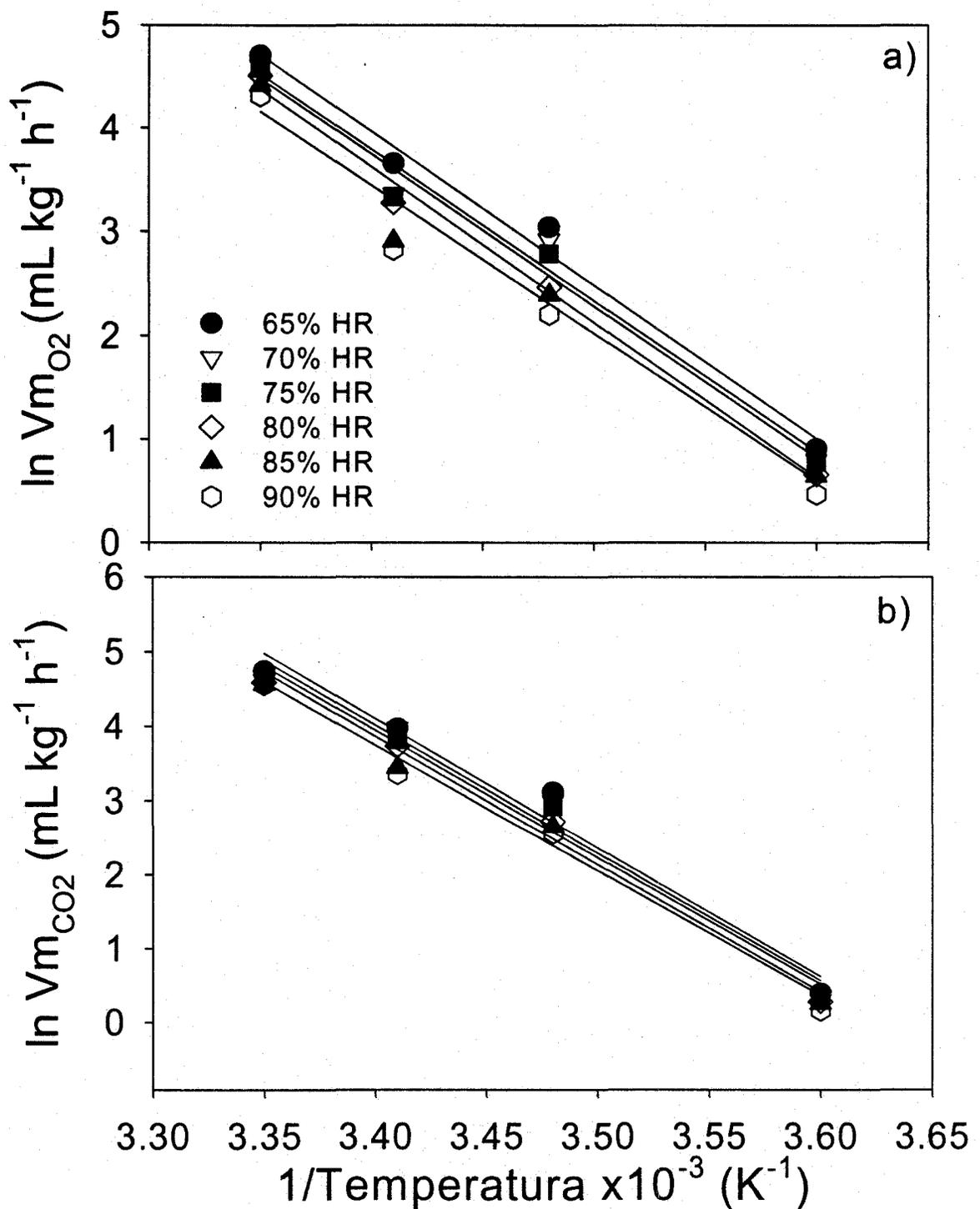


Figura 5.21. Efecto de la temperatura (modelo de Arrhenius) sobre a) velocidad de consumo de O_2 y b) velocidad de generación de CO_2 para nopales a diferente humedad relativa obtenidas mediante la función potencial ec. 5.30 y 5.31.

Tabla 5.5. Constantes del modelo de Arrhenius para la V_m de nopal obtenida mediante una función polinomial.

HR (%)	$V_m^*_{O_2} \times 10^{24}$ mL kg ⁻¹ h ⁻¹	Ea kJ mol ⁻¹	R ²	$V_m^*_{CO_2} \times 10^{28}$ mL kg ⁻¹ h ⁻¹	Ea kJ mol ⁻¹	R ²
65	7.51	129.23	96.8	1.14	148.07	97.9
70	1.03	125.01	96.9	2.56	150.16	98.1
75	2.03	126.86	97.7	7.61	152.87	97.9
80	2.95	134.03	99.2	8.73	148.18	99.3
85	7.86	131.04	99.4	2.60	150.91	99.1
90	1.12	126.72	99.4	1.16	149.07	99.3

Tabla 5.6. Constantes del modelo de Arrhenius para la V_m de nopal obtenida mediante una función potencial.

HR (%)	$V_m^*_{O_2} \times 10^{24}$ mL kg ⁻¹ h ⁻¹	Ea kJ mol ⁻¹	R ²	$V_m^*_{CO_2} \times 10^{28}$ mL kg ⁻¹ h ⁻¹	Ea kJ mol ⁻¹	R ²
65	2.20	127.25	99.1	2.170	149.40	98.5
70	77.34	125.13	98.5	1.119	147.99	98.6
75	95.17	125.74	98.9	72.082	147.09	98.8
80	3.06	128.89	99.6	1.099	148.32	99.4
85	17.99	122.41	98.3	26.558	145.13	99.3
90	60.47	125.66	98.6	73.733	147.77	99.4

Se sabe que la ecuación de Arrhenius describe consistentemente la dependencia de la temperatura de diferentes reacciones biológicas, incluyendo la R_{O_2} y R_{CO_2} de vegetales frescos. En la figura 5.20 se muestran los gráficos de $\ln V_{mO_2}$ y V_{mCO_2} contra $1/T$ para nopales obtenidos a partir de la función polinomial y figura 5.21 de la función potencial.

El modelo de Arrhenius describe adecuadamente el efecto de la temperatura sobre la V_{mO_2} y V_{mCO_2} para el nopal a diferentes condiciones de HR. En la tabla 5.5 y 5.6 se presenta el factor preexponencial y la energía de activación del modelo de Arrhenius para el nopal a diferentes condiciones de humedad relativa, se puede observar que las energías de activación fueron casi independientes de la humedad relativa.

Al comparar la correlación establecida para los parámetros del modelo de Arrhenius generados a partir de la función polinomial y de la función potencial, se observa que los coeficientes de correlación son mayores para esta última. Con base en el análisis de los coeficientes de correlación de la función potencial para: 1. describir el cambio en la concentración de gases, 2. la obtención de los parámetros V_m , K_m y K_i y la representación grafica de V_m por el modelo de Arrhenius; se puede definir que la mejor función para describir el fenómeno de respiración de nopal es la función potencial.

Se puede observar que las graficas de $\ln V_m$ contra $1/T$ no son completamente lineales para el rango de humedad relativa de 65 a 75% de forma que se pueden observar dos regiones a partir de 14 °C figuras 5.20 y 5.21. Un fenómeno similar fue observado por Hagggar et al. (1992) y Song et al. (1992). Existe evidencia de

que a elevados niveles de CO₂ se suprime la respiración al inhibir ciertas enzimas tales como la succinato deshidrogenasa (EC 1.3.99.), citocromo oxidasa (EC1.9.3.1) y la fosfofructocinasa (PFK; EC 2.7.1.56) (Kubo et al., 1990). Por ejemplo, una reducción en la actividad de la PFK por elevadas concentraciones de CO₂ puede ser el resultado de una inhibición en la síntesis de la PFK o bien de la inactivación de la PFK preexistente (Kerbel et al., 1991). De esta forma V_m en reacciones catalizadas por enzimas depende de varias constantes de velocidad, cada una de las cuales puede ser afectada en formas diferentes por cambios en la temperatura (Segel, 1976), esto sin tomar en consideración los cambios propiciados por efecto de la humedad relativa. Posiblemente una temperatura diferente llega a ser el paso limitante de la velocidad en algún punto de la reacción dada y consecuentemente la gráfica de Arrhenius muestra un cambio en la pendiente. Aunque la temperatura exacta de transición es difícil de determinar algunos cambios en las velocidades de reacción son aparentes a los 15 °C. De aquí que la E_a determinada debe considerarse como un promedio o una E_a aparente.

Debido a que en el proceso de respiración aerobia se involucran una serie de reacciones enzimáticas que toman lugar a través de la ruta metabólica de la glicólisis, el ciclo de los ácidos tricarbónicos y el sistema de transporte de electrones y tomando en consideración estas observaciones es factible proponer un modelo cinético enzimático para describir la velocidad de respiración en función de la concentración de O₂ y CO₂. De aquí que el modelo propuesto por Lee, et al. (1991) describa adecuadamente tanto el efecto de la temperatura como el de la humedad relativa sobre la R_{O2} y la R_{CO2} de nopales.

Por otro lado el modelo de Arrhenius describe adecuadamente el efecto de la temperatura sobre la R_{O2} y la R_{CO2}. Por su parte el modelo de Pfeiffer et al. (1999) no logra describir el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la V_{mO2} y la V_{mCO2} para nopal.

Con la finalidad de incluir el efecto de la temperatura y humedad relativa como variables de una función que permita describir las máximas velocidades de respiración (V_{mO2} y V_{mCO2}) se aplicó la función utilizada para describir la permeabilidad de las películas en función de estas dos variables.

$$Y = (P_0 (RH)^{P_1} + P_2) e^{\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (5.38)$$

Se encontró que el modelo propuesto (ec. 5.38) para describir el efecto de la temperatura y humedad relativa es adecuado también para describir los datos de V_{mO2}, V_{mCO2} para los diferentes gases (figura 5.22a, 5.22b).

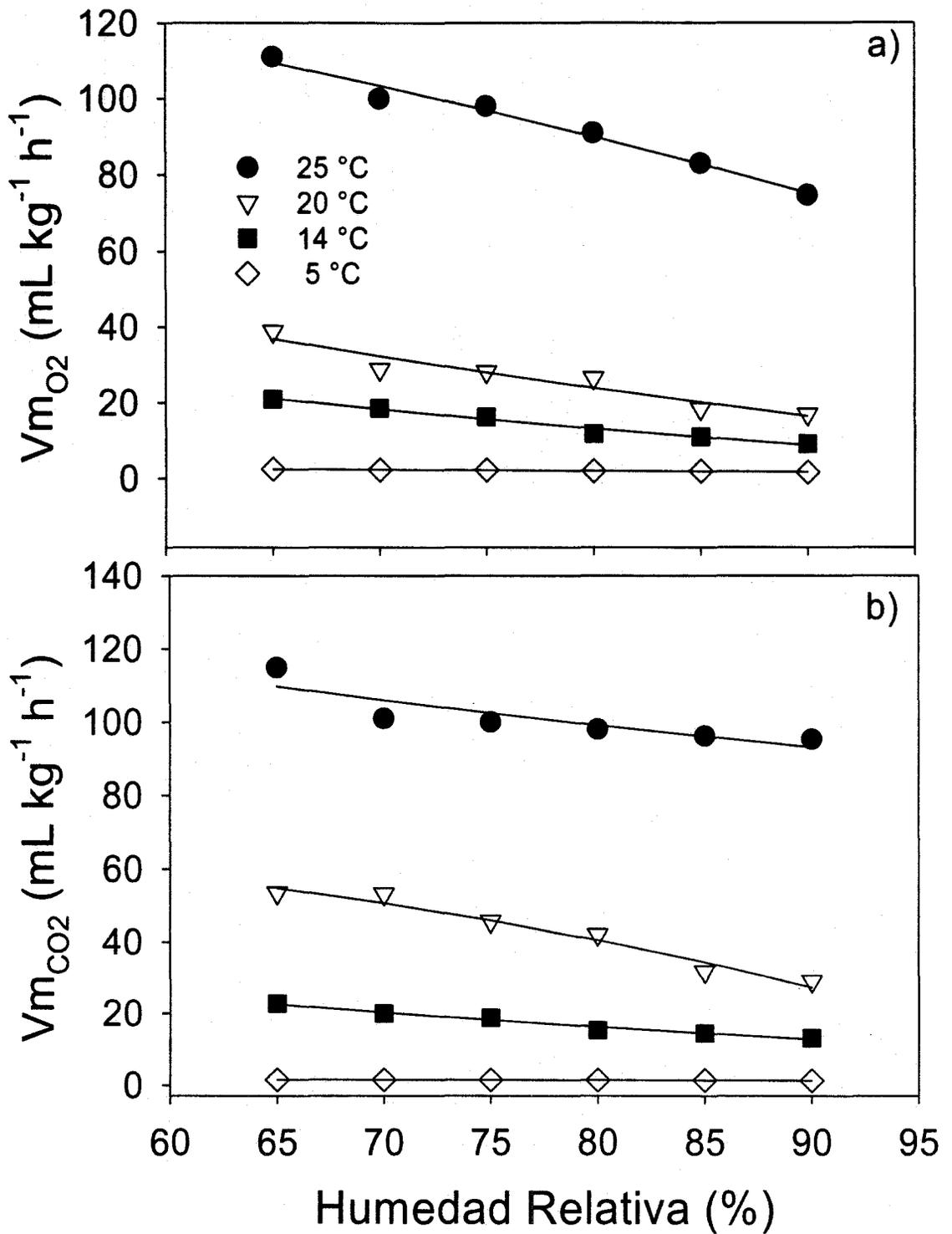


Figura 5.22. Correlación de los datos teóricos (puntos) con los de la función propuesta ec. 5.38 (líneas), para describir el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la V_{mO_2} (a), V_{mCO_2} (b) de nopales.

Conclusiones

Este estudio reporta las características de respiración de nopales y cómo son afectadas por la concentración de O₂, CO₂, la temperatura y la humedad relativa. Tanto la velocidad de consumo de oxígeno como la velocidad de generación de dióxido de carbono se describe en forma adecuada mediante un modelo tipo Michaelis-Menten y la ecuación de Arrhenius mostrando una correlación significativa con la concentración de O₂ y la temperatura.

La función potencial describen en forma más adecuada ($R^2 = 99.0\%$) el cambio en la concentración de gases para el nopal.

El modelo descrito por Pfeiffer et al. (1999) no logra integrar la T y HR para describir tanto la R_{O₂} y la R_{CO₂}.

La función potencial propuesta describe adecuadamente ($R^2 = 98.0\%$) el efecto de la temperatura y la humedad relativa sobre las velocidades máximas de respiración (la V_{mO₂} y la V_{mCO₂}).

Los parámetros del modelo de respiración y los datos cinéticos pueden ser usados en el diseño de un modelo efectivo de empaquetado para productos con corta vida de anaquel como es el caso del nopal.

Bibliografía

- Beaudry, R., Cameron, A., Shirazi, A. and Dostal-Lange, D., 1992. Modified atmosphere packaging of blueberry fruit: Effect of temperature on package O₂ and CO₂. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 117 (3): 436-441.
- Cameron, A. C., Boylan-Pet, W. and Lee, J., 1989. Design of modified atmosphere packaging systems: modeling oxygen concentrations within sealed packages of tomato fruit. *Journal of Food Science*, 54: 1416-1423.
- Fishman, S., Rovod, V. and Ben-Yoshua, S. 1996. Mathematical model for perforation effect on oxygen and water vapor dynamics in modified-atmosphere packages. *Journal of Food Science*, 61 (5):956-961
- Gong, S. and Corey, K. A., 1994. Prediction steady-state oxygen concentration in modified-atmosphere packages of tomatoes. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 119 (3): 546-550.
- Haggar, P. E., Lee D. S. and Yam, K. L., 1992. Application of an enzyme kinetics based respiration model to closed system experiments for fresh products. *Journal of Food Process Engineering*, 15: 143-57.
- Hong, S. and Kim D., 2001. Influence of oxygen concentration and temperature on respiration characteristics of fresh-cut green onion. *International Journal of Food Science and Technology*, 36: 283-289.
- Jacxsens, L., Devlieghere, F., Derudderand, and Debevere, J., 1999. Validation of a systematic approach packages for Desing equilibrium modified atmosphere packages for fresh-cut products. *Food Science an Technology Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 32: 425-432.
- Jacxsens, L., Devlieghere, F., Derudderand, and Debevere, J., 2000. Design equilibrium modified atmosphere packages for fresh-cut vegetables subjected

- to changes in temperature. *Food Science and Technology Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 33: 178-187.
- Jurin, V. and Karel, M., 1963. Studies on control respiration of McIntosh apples by packaging methods. *Food Technology*, 17: 104-108.
- Kader, A. A., 1987. Respiration of gas exchange in vegetable. In: *Post Harvest Physiology of Vegetables*. J. Weichmann Edirt. Marcel Dekker. New York.
- Kader, A. A., Zagory, D. and Kerbel, E. L., 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28: 1-30.
- Kerbel, E. L., Kader A. A. and Romani, R. J., 1991. Respiration and glycolytic response of suspension-cultured 'pase Crasane' pear fruit cells to elevated CO₂ concentrations. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 115: 111-114.
- Kubo, Y. A., and Nakamura, R., 1990. Respiration and C₂H₄ production in various harvested crops held in CO₂ enriched atmospheres. *J Journal of American Society for Horticultural Science*, 115: 11-114.
- Leberman, K. W., Nelson, A. I. and Steiberg, N. P., 1968. Post-harvest changes of brócoli stored in modified atmosphere I. Respiration of shoots and color of flower head. *Food Technology*, 22 (4): 143-6.
- Lee, D. S., Kang, J. S. and Renault, P., 2000. Dynamics of internal atmosphere and humidity in pérforated packages of peeled garlic cloves. *International Journal of Food Science and Technology*, 35: 455-464.
- Lee, D. S., Lee, K. S., Park, I. S. and Yam, K. L., 1994. Analysis of respiration characteristics of low CO₂ tolerance produces for desing modified atmosphere package. *Food Science and Biotechnology*, 3: 99-103.
- Lee, D. S. Haggar, P. E., Lee, J. and Yam, K. L., 1991. Model for fresh products respiration in modified atmosphere based on principles of enzyme Kinetics. *Journal of Food Science*, 56 (6): 1580-1585.
- Lee, J., 1987. The design of controlled or modified packaging systems for fresh products, p 157. In: J.I. Gray, B.R. Harte y J. Miltz. (eds). *Food product-package compatibility proceedings*, technomic Publishing, Lancaster, Pa. EU.
- Mahajan, P. V. and Goswami, T. K., 2001. Enzyme kinetics based modelling of respiration rate for apple. *Journal of Agricultural Engineering Research*. 79 (4): 399-406.
- Pfeiffer, C., Walter D. J., Nuessli J. and Escher, F., 1999. Optimizing Food Packaging and Shelf Life. *Food Technology*, 53, (6): 52-59.
- Powrie, W. D. and Skura, B. J., 1991. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables . In *modified atmosphere packaging of foods*, B. Ooraikul y M. E. Stiles Edit. Ellis Horwood, New York.
- Robertson, G. L., 1992. Packaging of horticultural products. In: *Food Packaging: principles and practice*. Edit. Mercel Dekker New York, 183-255.
- Salvador, M. L., Jaime, P. and Oria, R., 2002. Modeling O₂ and CO₂ exchange dynamics in modified atmosphere packaging of burlat cherries. *Journal of Food Science*, 67 (1): 231-235.
- Segel, I. H., 1976. Bichemical calculatios, p277-279 In: *Enzimes* 2nd ed. Wiley, New York.

- Song, Y., Kim, H. K. and Yam, K. L., 1992. Respiration rate of Blueberry in modified atmosphere at various temperature. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 117 (6): 925-929.
- Talasila, P. C., Chau, K. V. and Brecht, J. K., 1992. Effects of gas concentrations and temperature on O₂ consumption of strawberries. *Transaction of ASAE*, 35 (1): 221-224.
- Yang, C. C. and Chinnan M. S., 1988. Modeling the effect of O₂ and CO₂ on respiration and quality of stored tomatoes. *Transaction of ASAE*, 31: 920-925.

CAPÍTULO VI. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE PERMEABILIDAD DEL TEJIDO A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA

Resumen

La caracterización en composición de la atmósfera interna del tejido de productos hortofrutícolas ofrece el potencial para explicar la variabilidad en respuesta de estos a las atmósferas modificadas y además permite cuantificar la permeansa del tejido (β_x) a los gases involucrados en la respiración. La permeansa del tejido de nopal al O_2 (β_{O_2}) y al CO_2 (β_{CO_2}) fue determinada en función de la temperatura y la humedad relativa, utilizando una cámara superficial adherida al tejido para monitorear la composición de la atmósfera interna de nopal. El equilibrio físico del contenido de las cámaras sobre la superficie de tejido intacto fue logrado en 4 h. Se determinó una relación inversamente proporcional entre la permeansa a los gases y la humedad relativa. Elevadas humedades relativas disminuyen la β_{CO_2} en mayor proporción que la β_{O_2} . Cámaras superficiales adheridas sobre la superficie del vegetal son la manera más adecuada de cuantificar la composición de la atmósfera en contacto inmediato con las células del tejido del nopal.

Introducción

El interior de los tejidos vegetales se puede considerar una atmósfera modificada (AM), debido a que los niveles de O_2 , CO_2 y vapor de agua difieren con respecto a los niveles en el ambiente externo. Mucha de la variabilidad en la respuesta a las AM por parte de los productos hortofrutícolas puede ser explicada si éstas son consideradas sobre las bases de la composición de la atmósfera interna en lugar de la composición de la atmósfera externa (Banks, 1994; Dadzie et al., 1996). Formas para caracterizar la composición de la atmósfera interna que se desarrollan en respuesta a la manipulación ambiental son de valor potencial para aquellos que intentan explicar cómo controlar los efectos de las atmósferas modificadas sobre el comportamiento de los productos hortofrutícolas. No hay métodos probados disponibles para estudiar la composición de la atmósfera interna para una gran cantidad de frutos y vegetales (Banks y Nicholson, 2000).

Varios investigadores han reconocido que las presiones parciales de los gases dentro del empaque pueden ser modeladas (Cameron et al., 1989; Hayakawa et al., 1975; Kader et al., 1989, Kok y Raghavan, 1985; Mannapperuma et al., 1989). Sin embargo, ningún modelo utiliza los coeficientes de permeabilidad del tejido para modelar la atmósfera interna del vegetal lo cual sería lo más adecuado, ya que se consideraría un factor crucial durante la difusión de los gases al interior del tejido, además de contemplar una atmósfera que esta en contacto directo con las células y que se supone que es diferente a la generada en el empaque.

Diversos métodos para determinar los coeficientes de permeabilidad del tejido (β_x) fueron revisados por Ben-Yoshua y Cameron (1989) y los valores para algunos frutos específicos fueron resumidos por Cameron y Reid (1982). Una

excelente discusión de las propiedades de transporte de la cutícula fue presentada por Lenzian y Kerstiens (1991).

Un hecho importante es que no existe información disponible para la difusión de gases en nopal. Por otro lado no existe información publicada sobre los cambios de la β_x en función de la temperatura y mucho menos en función de la humedad relativa.

La relación de permeabilidad entre el vapor de agua y el oxígeno ($\beta_{H_2O} : \beta_{O_2}$) no ha sido investigada adecuadamente. Cameron y Reid (1982) notaron que esta relación aparentemente varía en dos órdenes de magnitud en algunas variedades de frutas. La relación es de aproximadamente 300 para cereza y de 160 para fresa; esta relación es fuertemente influida por la naturaleza de la barrera a la difusión en la piel. De aquí que, si el intercambio de gases ocurre principalmente a través de los estomas (cavidades), el valor de la relación $\beta_{H_2O} : \beta_{O_2}$ será cercano a uno. Valores elevados indican que el vapor de agua se mueve en forma preferencial a través de la piel.

Es claro que la sensibilidad a la temperatura por parte de la β_x depende del mecanismo de intercambio de los gases. Si el intercambio se da principalmente a través de los hoyos, la energía de activación para permeación (E_a) será menor a 5 kJ mol⁻¹. Sin embargo, el coeficiente de permeabilidad al vapor de agua sugiere que una proporción significativa se mueve directamente a través de la piel ya que la $\beta_{H_2O} : \beta_{O_2} > 1$. De este modo la E_a para la permeación al O₂ y al CO₂ será cercana a 5 kJ mol⁻¹, mientras que la E_a para la permeación al vapor de agua será mucho mayor (Banks and Nicholson, 2000).

Las vías para caracterizar la composición de la atmósfera interna que se desarrolla en respuesta a la manipulación ambiental son sumamente importantes para explicar o manejar los efectos de las AM sobre el comportamiento de frutas y hortalizas. Rajapakse et al. (1990) reportaron el uso satisfactorio de cámaras superficiales para el estudio de la composición de la atmósfera interna en frutos como manzana, pera asiática y nectarina. Banks et al. (2000) evaluó la aplicación de este tipo de cámaras en pimiento dulce, logrando caracterizar la composición de la atmósfera interna y la permeabilidad del tejido al O₂ y al CO₂. En este estudio nosotros evaluamos el uso potencial de las cámaras superficiales para caracterizar la composición de la atmósfera interna de nopal (*Opuntia ficu indica*) y a partir del estudio de las cinéticas de intercambio de gases entre las cámaras y la atmósfera interna, determinar la permeabilidad de la piel al O₂ y la CO₂. Ben-Yoshua (1985) propuso que la cutícula de los frutos es diferencialmente permeable a los gases de respiración. Esta teoría se ha utilizado para explicar la obtención de permeabilidades diferenciales, logradas después del tratamiento con ceras o capas superficiales (Banks, et al., 1997).

Procedimiento matemático

La derivación de los parámetros asociada con el equilibrio de este tipo de cámaras y la atmósfera interna con la cual se encuentran en contacto se describe a continuación. El intercambio de gases entre la cámara y la atmósfera interna puede ser representado por las ecuaciones 6.1 y 6.2:

$$J_x^{c,t} = \beta_x^t \cdot A \cdot (p_x^i - p_x^{c,t}) \quad (6.1)$$

Donde J_x^c (mol s⁻¹)= Flujo después de evacuar la cámara; β_x (mol s⁻¹ m² Pa⁻¹) es la permeansa del tejido; A (m²) es el área de intercambio; p_x^i (Pa)= presión parcial del gas x en el interior del tejido y p_x^c (Pa)= presión parcial del gas x en la cámara.

$$J_x^{c,t} = \frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_x^{c,t}}{dt} \quad (6.2)$$

Donde R = es la constante de los gases (8.314 m³ Pa mol⁻¹ K⁻¹); T (K)= temperatura y V (m³) es el volumen de la cámara.

Igualando ambas ecuaciones e integrando con la condición inicial de que a t = 0; $p_x^{c,t} = 0$ se genera la ecuación 6.3.

$$p_x^{c,t} = p_x^i \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\beta_x \cdot A \cdot R \cdot T \cdot t}{V}\right) \right) \quad (6.3)$$

El tiempo requerido para alcanzar un equilibrio al 99% en el contenido de la cámara con la atmósfera interna ($t_{0.99}$), puede ser calculado a partir de la ecuación 6.4 aplicada a las gráficas del perfil de composición de la atmósfera de la cámara en función del tiempo.

$$p_x^{c,t} = p_x^i \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \quad (6.4)$$

$$t_{0.99} = \frac{-\ln(100)}{k_2} \quad (6.5)$$

La permeansa al gas x puede ser estimada a partir de la constante k_2 (s⁻¹) de la siguiente forma:

$$\beta_x = \frac{k_2 \cdot V}{A \cdot R \cdot T} \quad (6.6)$$

Los objetivos de este capítulo son: a) El establecer la metodología para determinar la β_x del nopal y b) Determinar el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la β_x de nopal.

Estos resultados permitirán generar el modelo matemático que considere el efecto de la T y la HR como variables del sistema.

Materiales y métodos

Nopales (*Opuntia ficus-indica*) de aproximadamente 40 días de brote fueron obtenidos de un mercado local (en la ciudad de Querétaro), trasladados inmediatamente al laboratorio donde fueron clasificados por tamaño, libres de

defectos. La determinación de la permeancia del tejido a los gases se basó en la metodología usada previamente por Banks y Nicholson (2000). Se utilizó una cámara de vidrio con las siguientes dimensiones: área = $4.91 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ y un volumen = $2.945 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, adheridas a la superficie del tejido de nopal mediante la aplicación de resina epóxica.

El sistema cámara-nopal fue colocado en un contenedor de 8 L de polietileno de volumen conteniendo 3 cajas petri cada una con 25 mL de diferentes soluciones salinas saturadas para generar humedades relativas entre 65 a 90% HR, a intervalos de 5% dejando equilibrar por 3 h previo a cada uno de los ensayos en cámaras a temperaturas de 5, 14, 20 y 25 °C.

La permeancia al O_2 y al CO_2 se determinó por duplicado para cada condición. Se empleó un analizador de gases portátil (descrito en capítulo II) para determinar la concentración de gases en equilibrio con la atmósfera del interior del tejido.

El análisis estadístico se basó en análisis de varianza de un factor y en el estadístico de Tukey-Kramer HSD.

El primer paso fue encontrar el perfil descrito por Banks y Nicholson (2000) para pimiento, para lo cual se selló la cámara a un pimiento y se realizó la evacuación de los gases en el interior de la misma con N_2 ; la salida se conectó al detector con la finalidad de determinar los cambios en el interior de la cámara en función del tiempo. En la figura 6.1a se muestra el sistema.

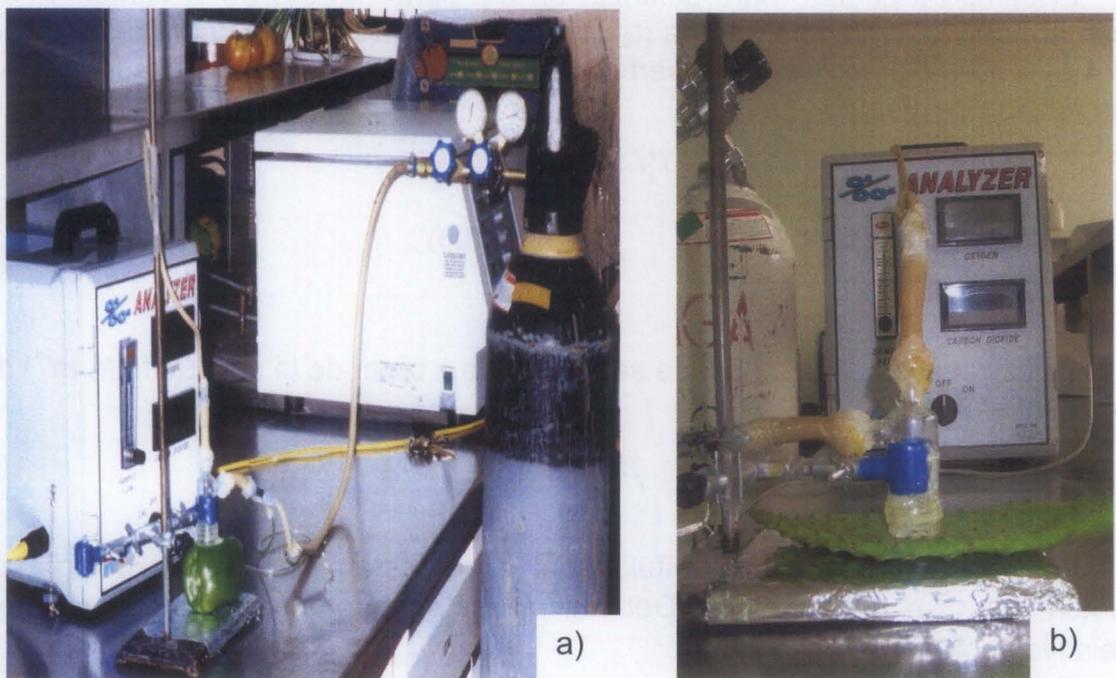


Figura 6.1. Sistema para determinar la permeabilidad del tejido en pimiento (a) y nopal (b).

En la figura 6.2 se presenta el perfil de gases (O_2 y CO_2) obtenido en este experimento.

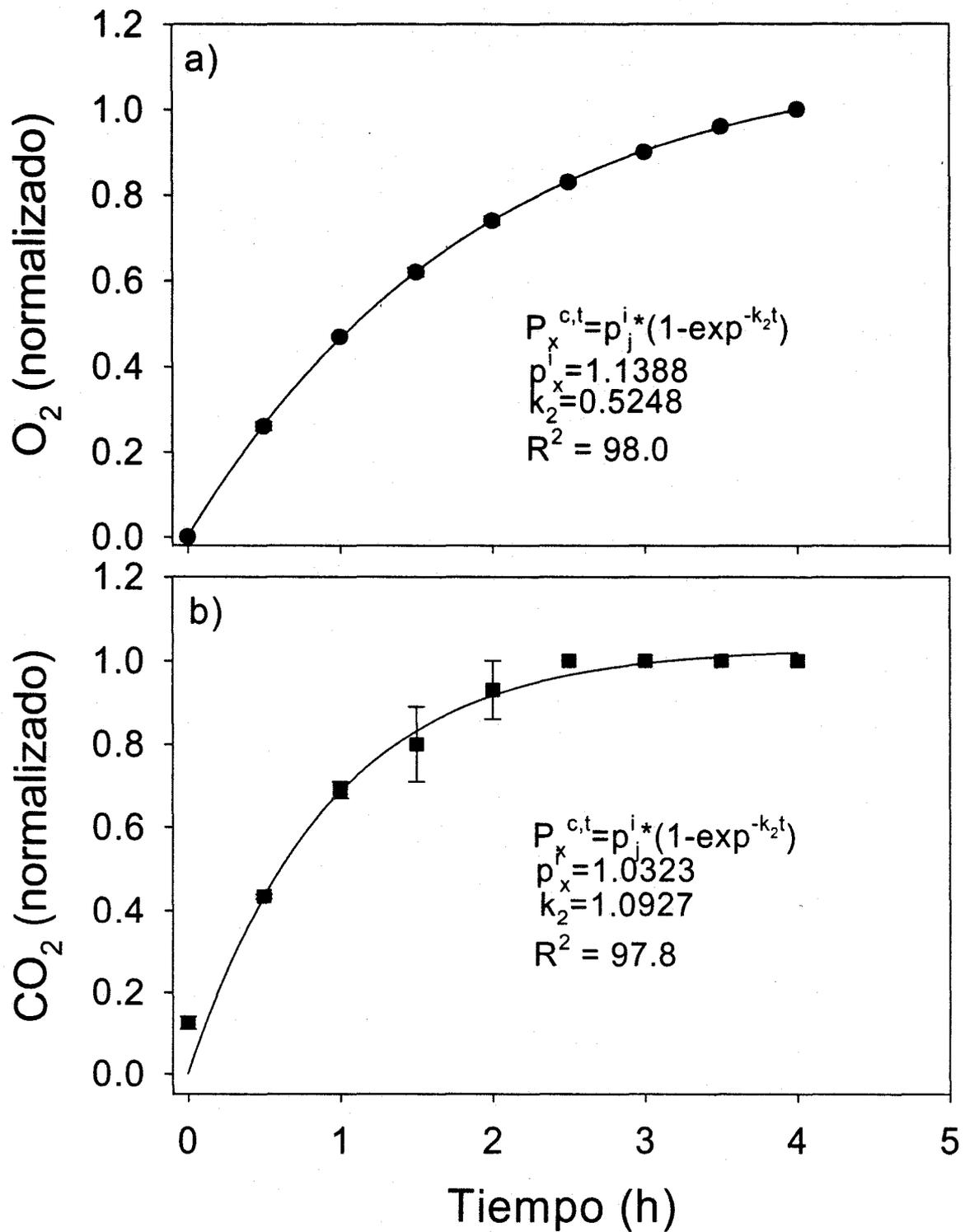


Figura 6.2. Cambio en la concentración de gases para pimienta, a) O₂ y b) CO₂ en el interior de la cámara en función del tiempo.

Una vez determinado el perfil en pimiento, se observó una estrecha relación entre los valores determinados en este experimento y los reportados por Banks y Nicholson (2000). El siguiente paso fue determinar el perfil para el nopal, donde se encontró una variación considerable si la determinación se realizaba en la mañana o por la tarde. En la figura 6.3 se muestra el perfil determinado para nopal y el error estándar asignado a cada determinación.

Tal variación puede ser atribuida a dos factores: 1) por efecto de la temperatura o 2) debido a la naturaleza fisiológica (estado de madurez), o bien a la interacción de ambas. Se decidió estudiar cada uno de estos puntos por separado, el efecto de la temperatura se evaluó determinando los cambios de concentración en el interior de la cámara utilizando un nopal al cual se le determinó el perfil de gases a temperatura de 20 °C (mañana) y de 34 °C (tarde), realizando sólo la evacuación una vez terminado el primer ensayo. En la figura 6.4 se muestran el cambio en el perfil de O₂ y CO₂ en el interior de la cámara en función de la temperatura. Como se puede observar el efecto de la temperatura sobre el cambio en el perfil de gases es mínimo. Para determinar el efecto del estado de madurez del nopal se analizaron dos nopales por separado, a los cuales se les determinó la velocidad de respiración y el cambio en el perfil de gases en el interior de la cámara. Los resultados se muestran en la figura 6.5.

En conclusión, el perfil de gases en el interior de la cámara se ve afectado en mayor grado por el estado fisiológico del vegetal y en menor proporción por la temperatura a la cual se realice el experimento.

Una vez establecida la metodología para determinar el perfil de gases en el interior de la cámara, se obtuvo la constante k_2 a partir de la cual se determina la permeansa a los gases (O₂ y CO₂) para tejido de nopal. Los resultados se muestran en la figura 6.6.

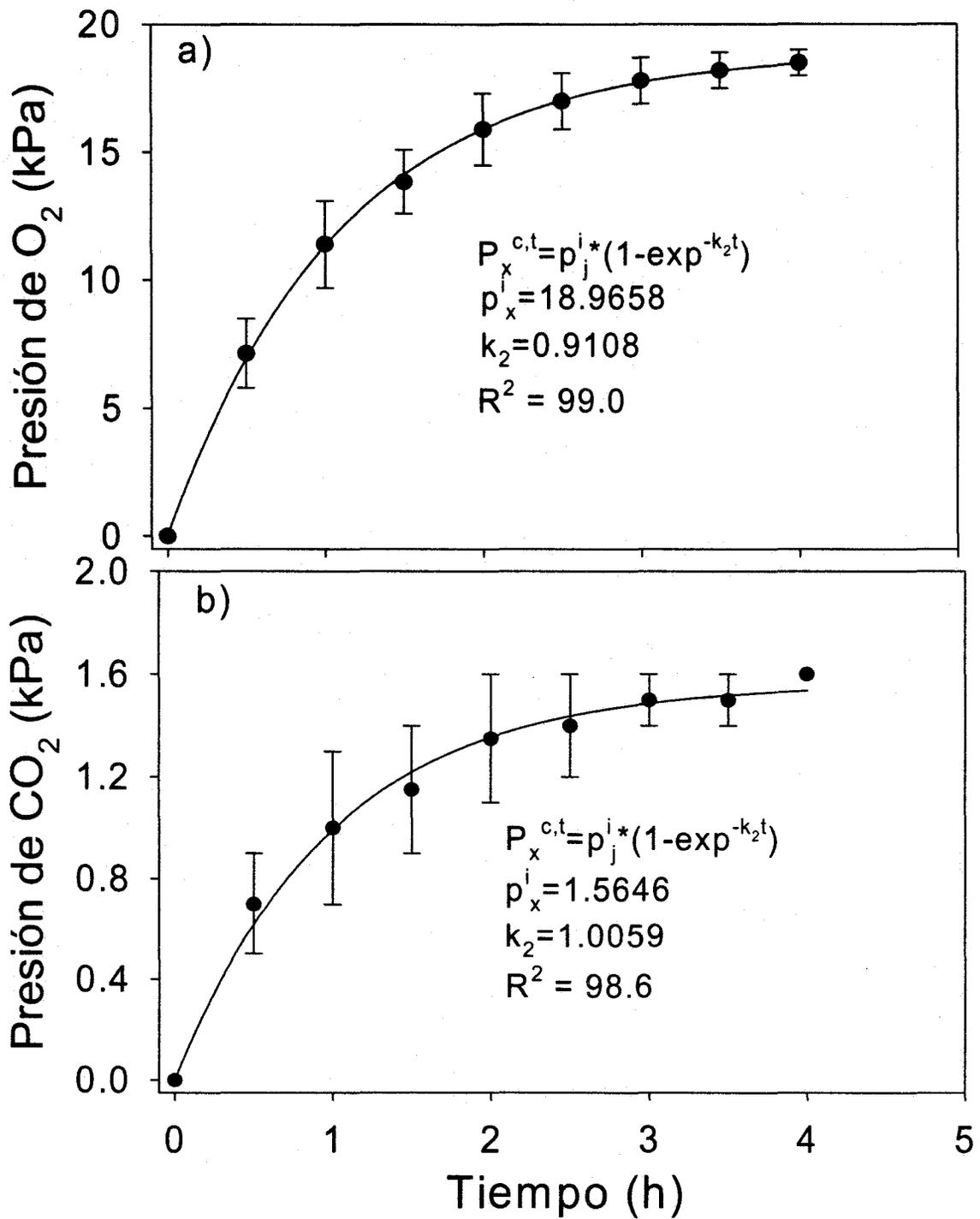


Figura 6.3. Cambio en la concentración de gases a) O₂ y b) CO₂ en el interior de la cámara en función del tiempo para nopal, las barras verticales indican el error estándar.

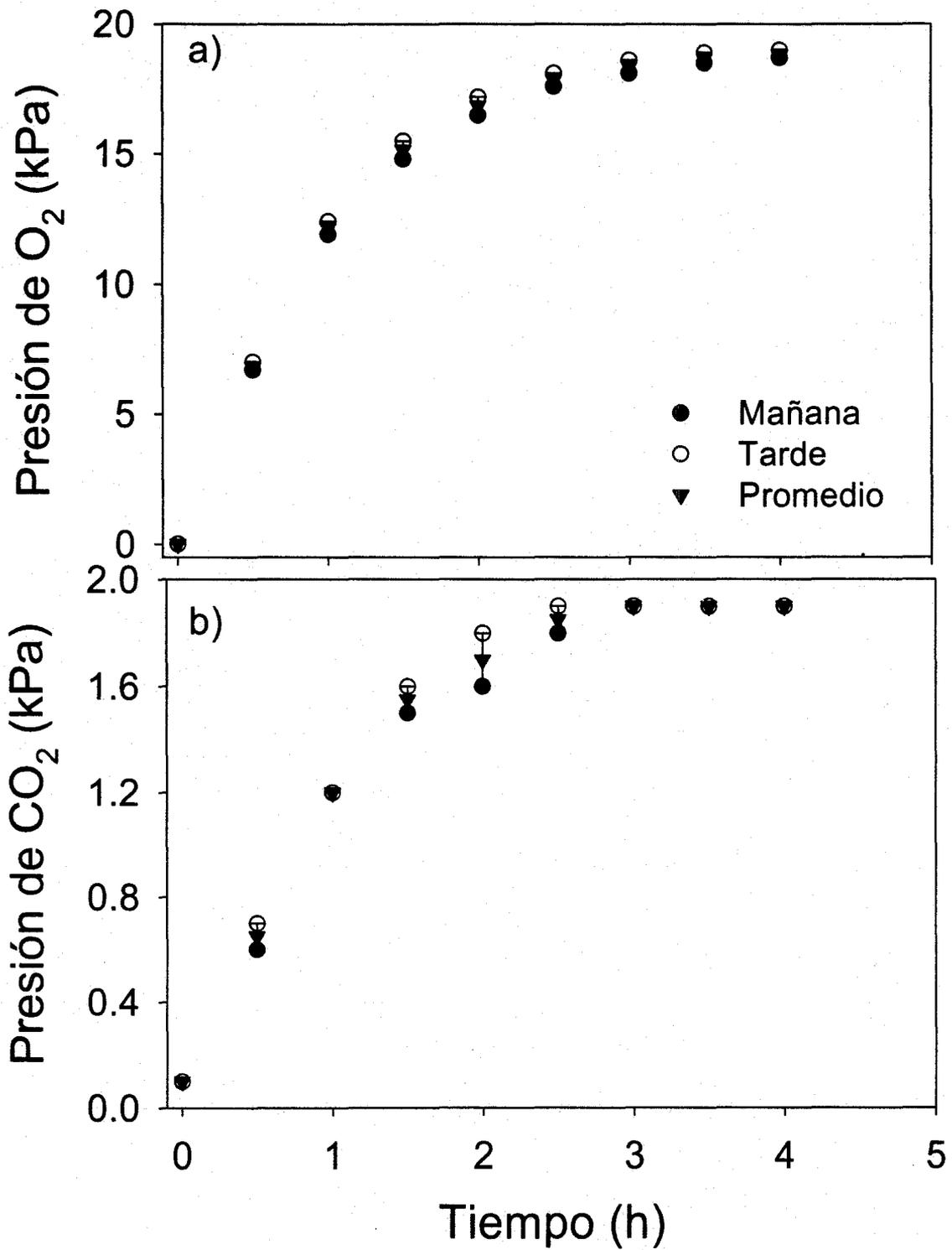


Figura 6.4. Efecto de la temperatura sobre el perfil de gases a) O₂ y b) CO₂ en el interior de la cámara en función del tiempo para nopal.

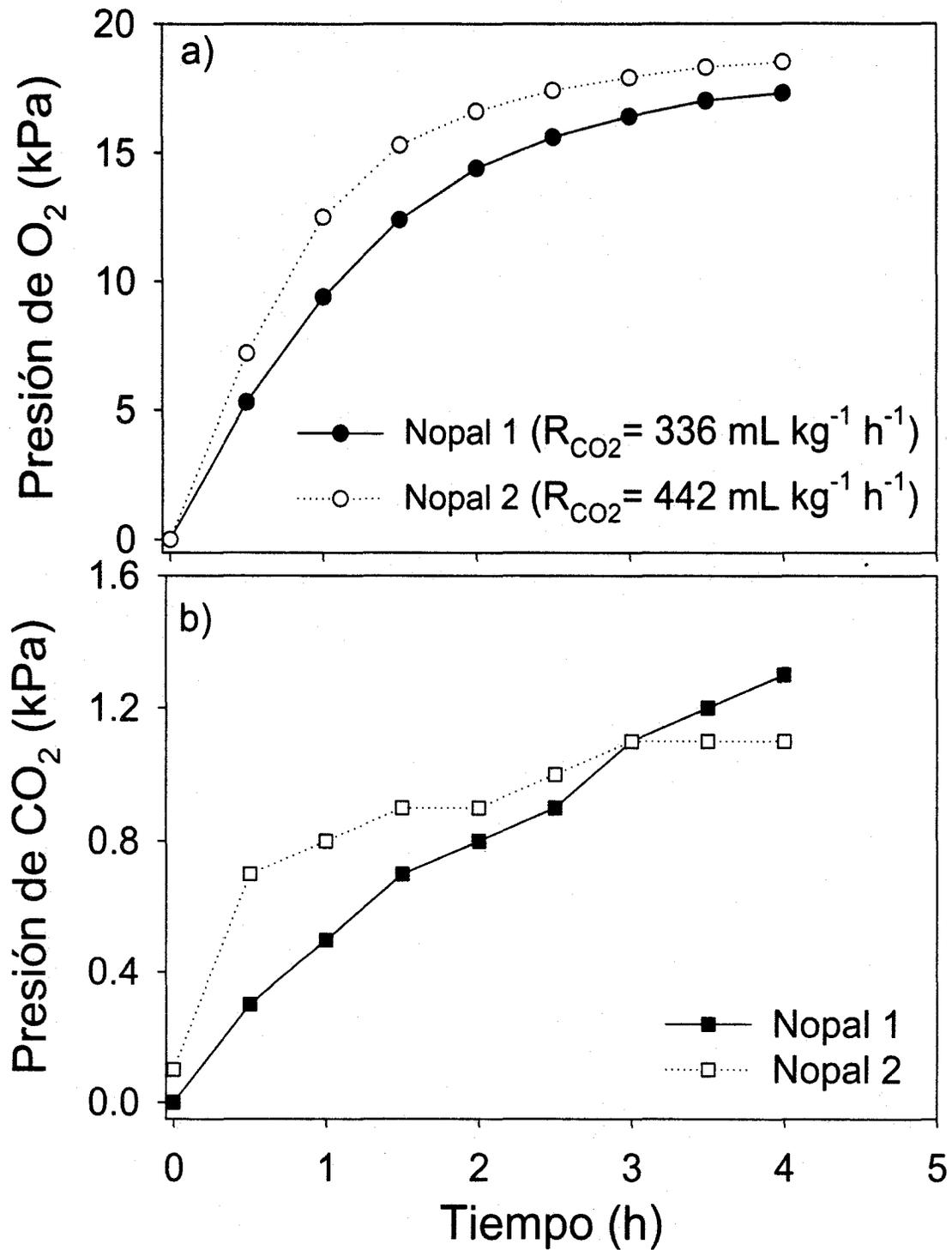


Figura 6.5. Efecto del estado de madurez sobre el perfil de gases a) O₂ y b) CO₂ en el interior de la cámara para nopal.

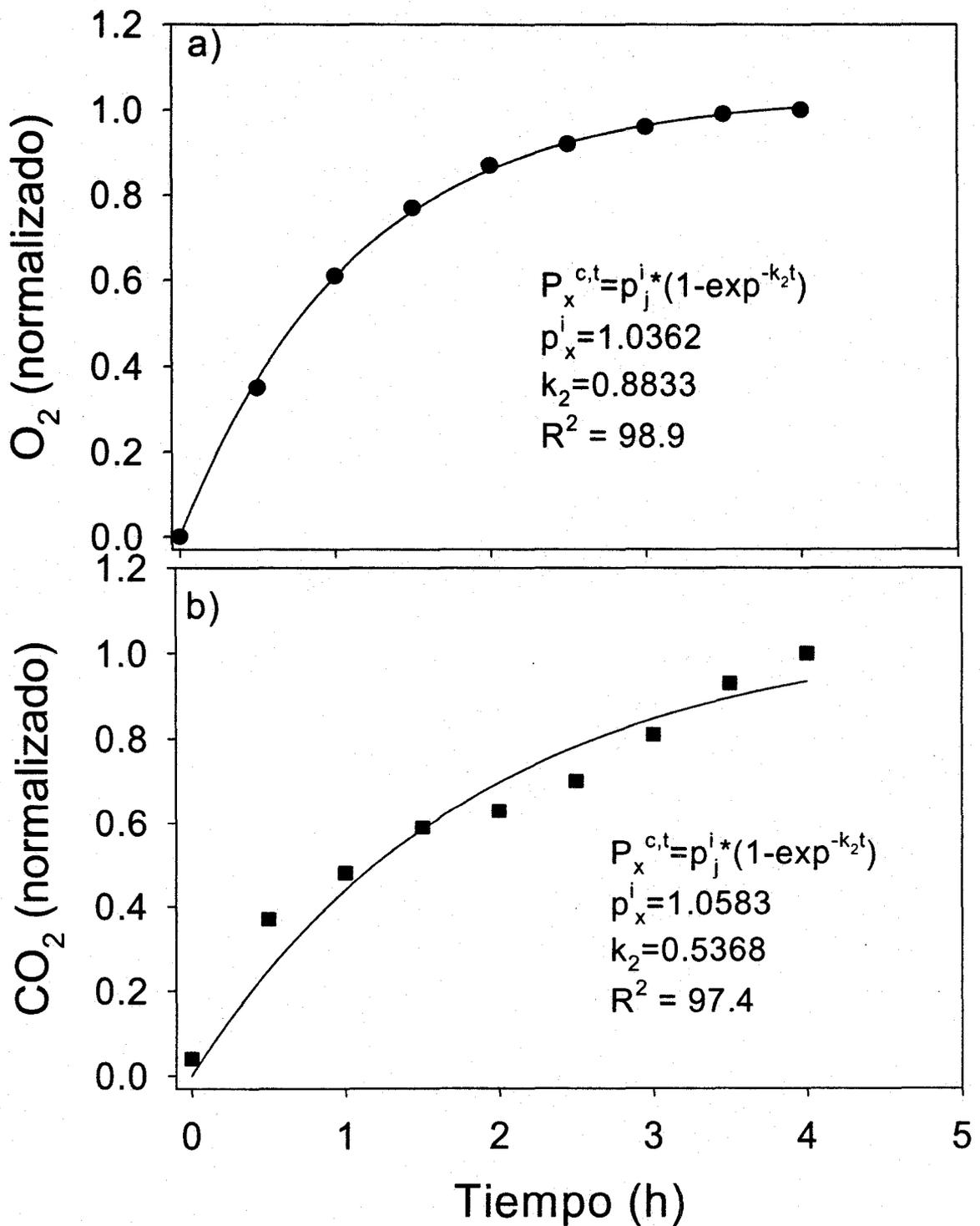


Figura 6.6. Cambio en el perfil de gases a) O₂ y b) CO₂ en el interior de la cámara para nopal normalizado con respecto a la presión final.

Resultados y discusión

La permeansa al O_2 (β_{O_2}) y al CO_2 (β_{CO_2}) en función de la humedad relativa a diferentes temperaturas se muestra en la figura 6.7. Como se puede observar la β_{O_2} (fig. 6.7a) se incrementa conforme se disminuye la humedad relativa a las diferentes temperaturas estudiadas. Estos resultados concuerdan con los efectos observados al emplear atmósferas modificadas, en los cuales el efecto de elevadas humedades relativas controlan el metabolismo del vegetal, propiciando con esto una mayor vida de anaquel. Esto hace suponer la presencia de efectos significativos sobre la permeabilidad debido a la presencia de agua en el interior de la matriz estructural del nopal, ya que es clara la tendencia a disminuir la transferencia de gases conforme se incrementa el contenido de agua.

De la misma forma que para el O_2 , la permeansa al CO_2 (fig. 6.7b) muestra que humedades relativas elevadas tienen un efecto significativo al disminuir la permeabilidad al CO_2 del tejido de nopal (β_{CO_2}). Por otro lado las diferencias entre la β_{O_2} y la β_{CO_2} considerando que los gases se difunden al mismo tiempo, puede atribuirse a una selectividad del tejido la cual puede estar determinada por una mayor afinidad o solubilidad del CO_2 en el medio donde se mueven los gases (Banks, et al., 1997)

Al igual que para los gases, la β_{H_2O} (fig. 6.7c) disminuye conforme se incrementa la humedad relativa. A partir de estos resultados es claro el efecto que tienen las condiciones de elevada humedad relativa sobre el fenómeno de transpiración, el cual a su vez presenta una estrecha relación con el proceso de respiración.

Los experimentos demostraron que el equilibrio físico del contenido gaseoso de las cámaras adheridas a áreas superficiales del tejido de nopal puede ser completo en un periodo de 4 h. Este tiempo fue mucho más rápido que el equilibrio alcanzado para cámaras similares en otro tipo de estudios (Banks y Kays, 1988; Rajapakse et al., 1990) y similar al reportado por Banks y Nicholson (2000).

La permeansa al O_2 para la superficie de nopal fue similar a la obtenida para manzanas (Cameron y Reid, 1982; Rajapakse et al., 1992; Dadzie et al., 1996) y mayor a la de pimienta (Banks y Nicholson., 2000). Este resultado puede atribuirse a que la superficie del nopal se encuentra cubierta por una gran cantidad de poros. Banks et al., (1993) plantearon que los bloques de poros en la superficie del tejido deben estar relacionados con el desarrollo de la permeabilidad diferencial a los gases de respiración.

Es interesante observar que los valores de β_{CO_2} fueron un orden de magnitud mayor que los de la β_{O_2} , lo cual concuerda con la teoría de que las cutículas de productos hortofrutícolas son diferencialmente permeables a los gases de respiración (O_2 y CO_2) propuesta anteriormente por Ben-Yoshua et al. (1985) y Lenzian y Kerstien (1991). Es claro que la eliminación de la cutícula conlleva a la pérdida de esta permeabilidad diferencial, misma que puede ser predicha mediante consideraciones teóricas basadas en cambios de la transferencia de gases principalmente a través de los poros (Banks et al., 1997).

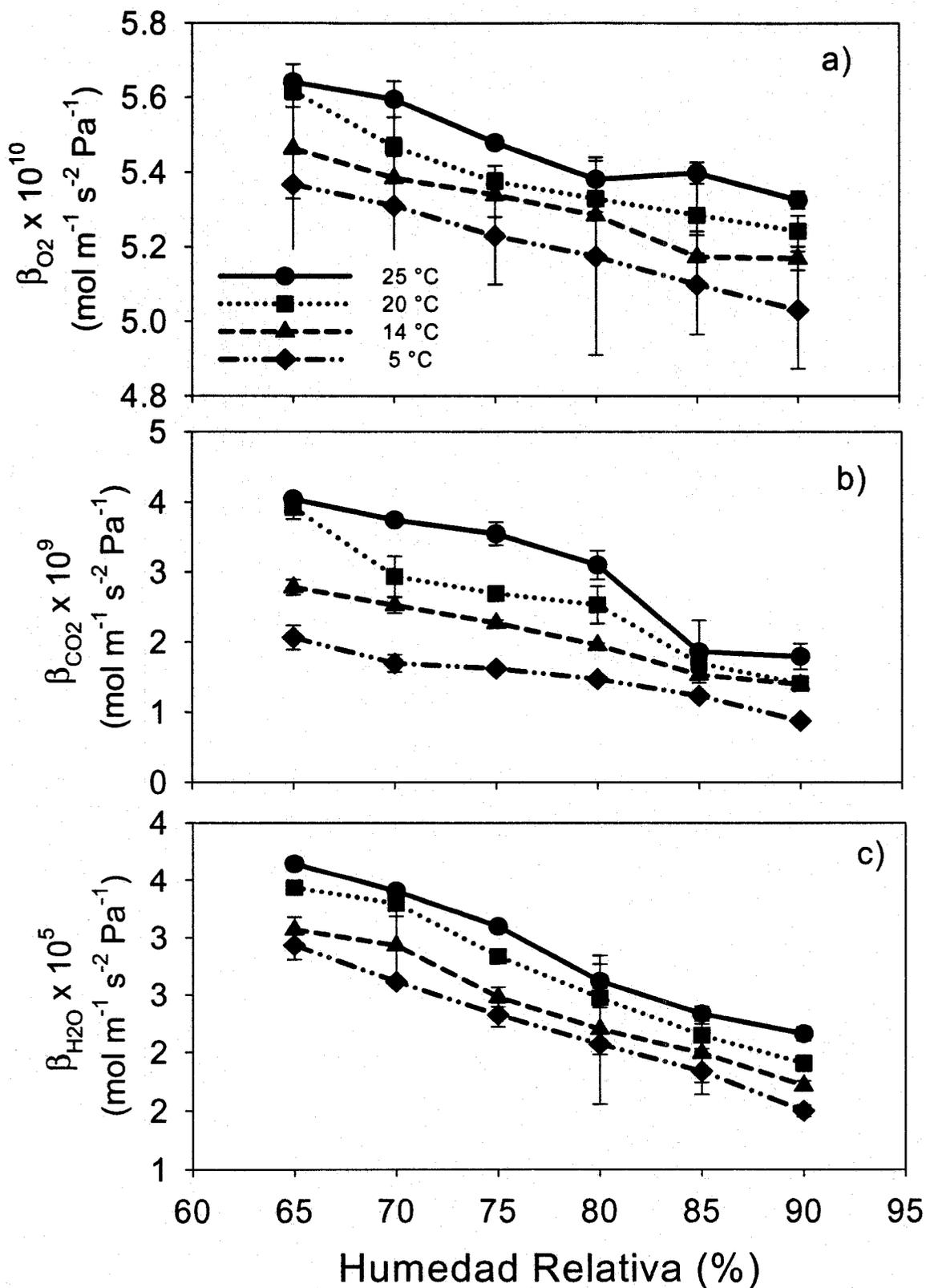


Figura 6.7. Permeansa de tejido de nopal al a) O_2 , b) CO_2 y c) H_2O en función de la temperatura y humedad relativa.

Existe en la bibliografía información que puede fortalecer la explicación de la disminución en la permeancia a los gases al incrementar la humedad relativa, ya que en productos hortofrutícolas los sistemas de ventilación consisten en a) poros de estomas, b) Espacios entre células complementarios de lenticelas, c) Espacios intracelulares en el interior del tejido.

Por otro lado existe el reacondo o la disminución en las dimensiones de los estomas, la cual puede tener dos aplicaciones:

1. Disminuir la transpiración
2. Controlar y facilitar el intercambio gaseoso.

De aquí que la velocidad de permeabilidad a los gases esté gobernada por diferentes factores como son: el tamaño de apertura del estoma, la solubilidad del gas en el medio, la temperatura y la humedad relativa.

Por otro lado durante la fotosíntesis de una planta verde el CO_2 difunde del aire externo a través de los poros y espacios intracelulares hacia las células de empalizada y las células esponja de tejido mesofílico. Después el CO_2 se disuelve en la pared celular húmeda y se difunde en solución en dirección a la superficie de los cloroplastos donde es metabolizado a carbohidratos. Tan pronto como el CO_2 es consumido, el gradiente de concentración debe mantenerse, por lo que la difusión debe continuar. Mientras que para el O_2 generado el gradiente de presión y por lo tanto, el proceso de difusión es en dirección opuesta. Constantemente el O_2 disuelto difunde fuera del tejido superficial de los cloroplastos y alcanza las paredes celulares húmedas, liberándose como gas. En este punto la concentración de espacios intracelulares llega a ser mayor que en el aire, para posteriormente pasar a través de la apertura de los estomas.

Los cambios en el tamaño o movimientos de los estomas, se deben a cambios en la turgencia con lo cual la presión osmótica cambia y a su vez produce la disminución en la apertura de los espacios celulares.

Similarmente, durante la respiración, el intercambio gaseoso entre la célula viva y el aire ocurre a través de los estomas y las lenticelas, dirigido mediante el gradiente de concentración decreciente de O_2 entre las superficies de respiración en protoplasma y de CO_2 fuera de esta superficie.

Continuando con el trabajo de investigación al aplicar el modelo de Arrhenius para tratar de describir el efecto de la temperatura sobre la permeancia del tejido, se puede observar que tal modelo predice adecuadamente, al analizar los parámetros como son el factor preexponencial y la energía de activación obtenido al representar en forma gráfica el logaritmo de la permeancia contra el inverso de la temperatura los valores se muestran en la tabla 6.1 tanto para el oxígeno como para el dióxido de carbono.

En la figura 6.8 se muestran los gráficos del modelo de Arrhenius para la permeancia al O_2 (fig. 6.8a), la permeancia al CO_2 (fig. 6.8b) y vapor de agua (fig. 6.8c) en función de la temperatura y humedades relativa.

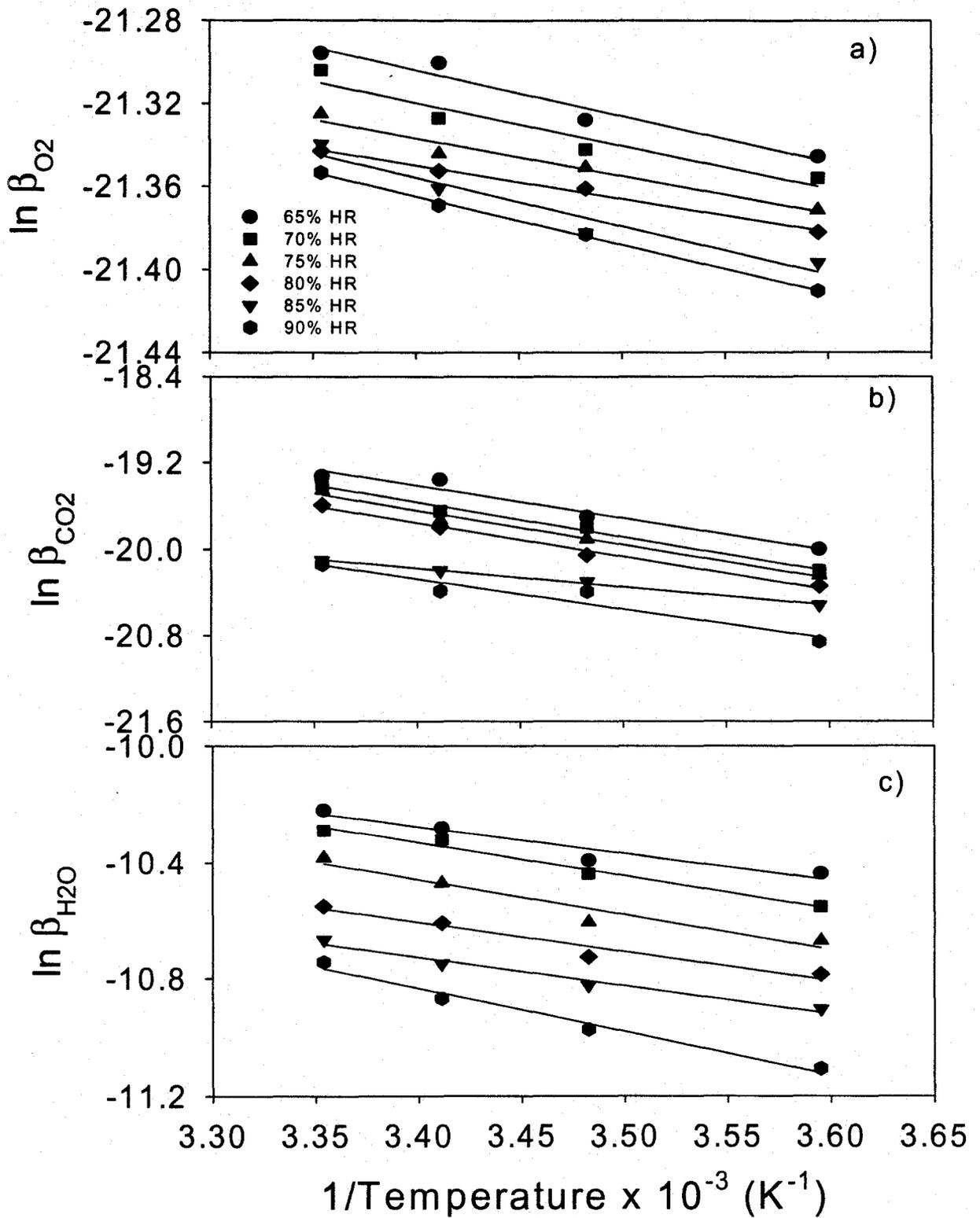


Figura 6.8. Modelo de Arrhenius aplicado a la permeansa del tejido al a)O₂, b) CO₂ y c) H₂O en nopal.

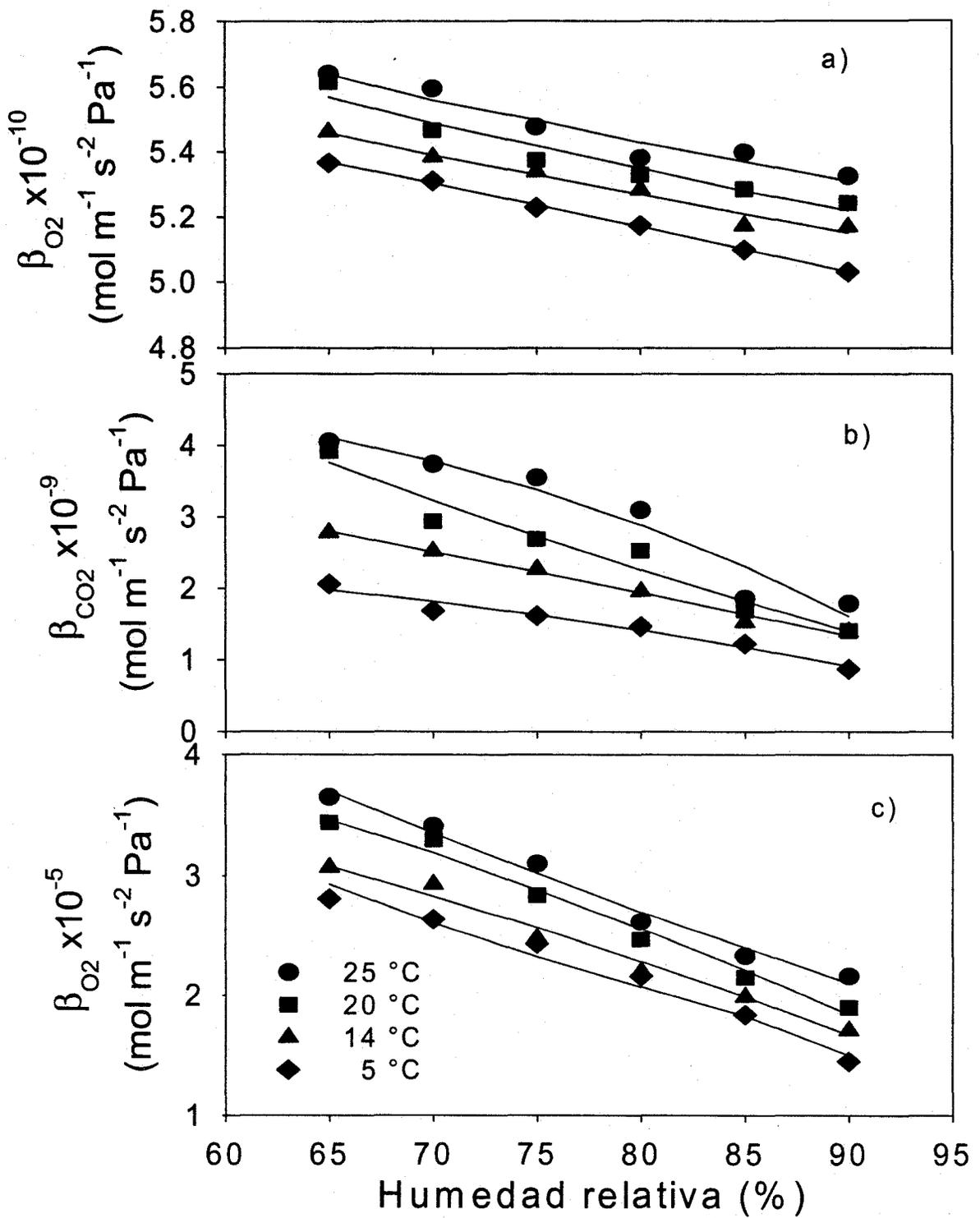


Figura 6.9. Correlación de los datos teóricos (puntos) con los de la función propuesta (líneas), para describir el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la permansa del tejido de nopal al a) O_2 , b) CO_2 y c) vapor de H_2O .

Tabla 6.1. Factores del modelo de Arrhenius para la permeansa al O₂ y al CO₂ de tejido de nopal.

Humedad Relativa	P _{O₂} * x 10 ⁹ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	E _a kJ mol ⁻¹	R ²	P _{CO₂} * x 10 ⁵ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	E _a kJ mol ⁻¹	R ²
65	1.19	1.84	95.4	9.88	24.92	95.9
70	1.11	1.72	92.6	15.9	26.47	99.0
75	1.00	1.50	96.22	12.3	26.02	98.4
80	9.20	1.33	99.2	9.70	25.71	99.1
85	1.17	1.94	94.2	0.06	14.21	99.5
90	1.16	1.93	99.7	2.02	23.14	92.4

P_{O₂}* y P_{CO₂}*= factores pre-exponenciales relacionados con la permeansa al O₂ y CO₂ respectivamente; E_a= Energía de activación; R= coeficiente de correlación.

Con la finalidad de incluir el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la permeabilidad del tejido se propuso la función 6.7.

$$Y = (P_0(RH)^{P1} + P_2) e^{\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (6.7)$$

En la figura 6.9 se muestra cómo esta función describe en forma adecuada (R² = 98.0% y un error menor al 5 %) el efecto de la T y la HR sobre la permeansa de tejido de nopal al O₂, CO₂ y H₂O. En base a estos resultados es posible integrar mediante esta función el efecto de la T y la HR sobre la permeansa al tejido en un sistema de ecuaciones que permiten describir el cambio en el perfil de gases de nopales empacados en atmósferas modificadas.

Conclusiones

Se determinó un incremento esperado en la permeansa al O₂, al CO₂ y al vapor de agua (β_{O₂}, β_{CO₂} y β_{H₂O}) conforme disminuye la humedad relativa y se incrementa la temperatura. Se encontró una selectividad (β_{CO₂}/β_{O₂}) de aproximadamente 10 para el tejido de nopal.

El uso de cámaras superficiales adheridas a la superficie del tejido funcionaron adecuadamente dentro del intervalo de error menor al 10%, para determinar la permeansa del tejido de nopal.

Se encontró una permeabilidad selectiva a los gases, la cual es afectada tanto por la temperatura como por la humedad relativa.

El efecto de la humedad relativa puede estar directamente relacionado con cambios en la turgencia celular lo cual a su vez provoca cambios en la dimensión de los estomas, aunado a un incremento en la solubilidad de la sustancia permeante en el medio de disolución (agua) con lo cual la concentración aumenta, disminuyendo el gradiente a través del tejido.

El modelo planteado por Arrhenius describe adecuadamente (R² = 99.0%) el efecto de la temperatura sobre la permeansa en tejido de nopal a los gases de respiración.

La función propuesta describe adecuadamente ($R^2 = 98.0\%$) el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la permeancia del tejido a los gases.

Bibliografía

- Banks, N.H. and Nicholson, S. E., 2000. Internal atmosphere composition and skin permeance to gases of pepper fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 18: 33-41.
- Banks, N. H., Cutting, J. G. M. and Nicholson, S. E., 1997. Approaches to optimizing surface coatings for fruits. *N. Z. J. Crop Horticultural Science*, 25: 261-272.
- Banks, N. H., Cleland, D. J., Yearsley, C. W. and Kingsley, A. M., 1994. Internal atmosphere composition- a key concept in response of fruits and vegetables to modified atmospheres. *Proceedings of Australian Postharvest Conference*, 20-24 September, 1993. University of Queensland Gatton College, Lawes, Queensland, pp. 137-143.
- Banks, N. H., Dadzie, B. K. and Cleland, D. J., 1993. Reducing gas exchange of fruits with surface coatings. *Postharvest Biology and Technology*, 3: 269-284.
- Banks, N. H. and Kays, S. J., 1988. Measuring internal gases and lenticel resistance to gas diffusion in potato tubers. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 113: 557-580.
- Ben-Yoshua, S., 1985. Individual seal-packaging of fruits and vegetables in plastic films- A new postharvest technique. *Horticultural Science*, 20: 32-37.
- Ben-Yoshua, S. and Cameron, A. C., 1989. Exchange determination of water vapor, carbon dioxide, oxygen, ethylene and other gases of fruits and vegetables, p. 177-193. In H. F. Linskens and J. F. Jackson (eds.). *Modern methods of plant analysis*. New Series 9. Springer-Verlag, Berlin.
- Cameron, A. C., Boylan-Pet, W. and Lee, J., 1989. Design of modified atmosphere packaging systems: modeling oxygen concentrations whitening sealed packages of tomato fruit. *Journal of Food Science*, 54: 1416-1423.
- Cameron, A. C., and Reid, M. S., 1982. Diffusive resistance: importance and measurement in controlled atmosphere storage. In: Richardson, D. G., Meheriuk, M. (Eds.) *Controlled atmospheres for storage and transport of perishable agricultural commodities: Symposium series 1*. Oregon state University, School of agriculture, pp.171-178.
- Dadzie, B, K, Banks, N. H., Cleland, D. J. and Hewett, E. W., 1996. Changes in respiration and ethylene production of apples in response to internal and external oxygen partial pressures. *Postharvest Biology and Technology*, 9: 297-309.
- Hayakawa, K., Hening Y. S. and Gilbert, S. G., 1975. Formula for predicting gas exchange of fresh products on polymeric film package. *Journal of Food Science*, 40: 186-191.
- Kok, R. and Raghavan, W. M., 1985. A mathematical model of a Marcellin type storage system. *Acta Horticulture*, 157: 31-40.

- Kader, A. A., Zagory, D. and Kerbel, E. L., 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28: 1-30.
- Lendzian, K. J. and Kerstiens G., 1991. Sorption and transport of gases and vapors in plant cuticles. *Reviews in Environment and Contamination Toxicology*, 121: 65-128.
- Mannapperuma, J. D., Zagory, D. and Kader, A. A., 1989. Design of polymeric packages for modified atmosphere storage of fresh products, p. 225-233. In: J. K. Fellman (ed.) *Proc. Fifth Intl. Controlled Atmosphere Res. Conf. Vol. 2*, 14-16 June 1989, Wenatche, Wash.
- Rajapakse, N. C., Banks, N. H., Hewett, E. W. and Cleland, D. J., 1992. Vacuum infiltration with calcium chloride influences oxygen distribution in apple fruit flesh. *Postharvest Biology and Technology*, 1: 221-229.
- Rajapakse, N. C., Banks, N. H., Hewett, E. W. and Cleland D. J., 1990. Development of oxygen concentration gradients in flesh tissues of bulky plant organs. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 115: 793-797.

CAPÍTULO VII. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS AL MODELO MATEMÁTICO

Resumen

Un modelo ha sido generado y aplicado para estimar el perfil de gases de nopales empacados en atmósferas modificadas (EMAM). El modelo describe el intercambio de gases en estado transitorio, tomando en consideración el efecto de la temperatura (T) y la humedad relativa (HR) sobre las características de permeabilidad de la película (P_x) (capítulo IV), la velocidad de respiración (R_x) (Capítulo V) y la permeabilidad del tejido (β_x) (Capítulo VI). El efecto de la T y HR puede ser descrito por medio de las siguientes ecuaciones:

$$Y = (P_0 (HR)^{P_1} + P_2) e^{\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{a}$$

$$Y^{gas} = Y_{fix}^{gas} + Y_{ref}^{gas} \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} (RH - RH_{ref})} \tag{b}$$

Los datos colectados con el modelo para empacado en AM pasiva fueron similares a los datos experimentales, indicando que el modelo generado describe adecuadamente (R² = 80.0% y un error < 25%) el cambio de gases en el empaque (O₂, CO₂ y H₂O) y que la integración de la T, HR y β_x al modelo, permite una descripción más detallada de las concentraciones de gases en el interior del empaque.

En conclusión, el modelo matemático generado es adecuado para describir la concentración de gases en el interior del empaque a diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa. Este modelo puede usarse en la selección de empaques para otros productos hortofrutícolas.

Introducción

Modelos matematicos relacionados con el empacado en AM

Un modelo matemático puede definirse de manera general, como una formulación o ecuación que exprese las características fundamentales de un proceso en terminos matemáticos. Los modelos se clasifican desde simples relaciones algebraicas hasta grandes y complicados sistemas de ecuaciones diferenciales. En casos en donde no es factible desarrollar experimentos, se consideran una herramienta para contestar muchas preguntas relacionadas al sistema en estudio o proceso.

Varios investigadores (Jurin y Karel, 1963; Veeraju y Karel, 1966; Marcellin, 1974; Hayakawa et al., 1975; Deily y Rizvi 1981; Brody, 1989; Cameron, 1989; Beaudry, 1992; Mannapperuma et al. 1994; Cameron et al., 1995; Talasila et al., 1995) han intentado modelar la atmósfera generada en el interior del empaque de productos empacados en atmósfera modificada (AM) considerando la interacción entre la velocidad de respiración del producto y las características de

permeabilidad del empaque; esto con la finalidad de poner el diseño del empaque en AM sobre una base analítica. Por otro lado ninguno de los modelos publicados ha sido lo suficientemente general y descriptivo para incluir todas las variables importantes relacionadas con este proceso (Tabla 7.1).

Debido a la relación que se presenta entre la respiración del cultivo y la permeación de los gases a través del empaque, existe un momento en el cual, el consumo de gas debido a la respiración es igual al flujo de gas permitido por la permeación a través de la película, a partir de este tiempo la atmósfera dentro del empaque se encuentra en equilibrio. Para predecir en qué momento se alcanza el equilibrio empleando un modelo matemático, éste debe tomar en consideración por lo menos:

1. El efecto sobre la velocidad de respiración (R_x) del cambio en la concentración de CO_2 y O_2 .
2. La permeabilidad de la película al CO_2 (P_{CO_2}) y al O_2 (P_{O_2}).
3. La permeabilidad del tejido al CO_2 (β_{CO_2}) y al O_2 (β_{O_2}).
4. El efecto de la temperatura (T) y humedad relativa (HR) sobre los parámetros anteriores (R_x , P_{CO_2} , P_{O_2} , β_{CO_2} y β_{O_2}).
5. La posibilidad de que el cociente respiratorio ($CR = R_{CO_2}/R_{O_2}$) sea $\neq 1$.
6. El área superficial y el volumen libre del empaque.
7. La atmósfera óptima del producto en interés.
8. Incluir la generación de H_2O , calor y el C_2H_4 .

Para que un modelo sea de máxima utilidad debe considerar la concentración de gases óptima, aquellas concentraciones de gases que son dañinas para el producto y si estas concentraciones son alcanzadas antes o durante el pseudo-equilibrio. El modelo debe proporcionar información de algún posible problema potencial que se pueda presentar. Hasta ahora ningún modelo reportado ha integrado todas estas variables. Por ejemplo, los modelos no incluyen diferentes valores de CR ($CR \neq 1$), además sólo uno de los modelos incluye como variable a la temperatura, supuestas velocidades de respiración y permeabilidades de la película se asumen que han sido generadas a la temperatura que experimentará el empaque. Song et al., (1992) evaluaron el efecto de la temperatura sobre la velocidad de respiración (R_x) en ciruelas, encontrando que para este fruto la velocidad de respiración decrece con el incremento en la concentración de CO_2 , sin ser afectada por la concentración de O_2 por encima de la mínima tolerada; Beaudry et al. (1992) evaluaron el efecto de la temperatura sobre las características de permeabilidad de los gases (P_{CO_2} y P_{O_2}), encontrando que una ecuación similar a la de Arrhenius describe el fenómeno. En 1993 Exama et al., reportaron el factor preexponencial y la energía de activación necesaria para la permeabilidad a los gases de algunas películas poliméricas, con la finalidad de obtener qué tipo de película comercialmente disponible puede ser empleada en algún producto en específico. Esta información no se encuentra disponible en la literatura para gran parte de las películas utilizadas comercialmente.

La mayoría de los modelos desarrollados (Tabla 7.1) están sobre simplificados ya que no incluyen muchos factores importantes relacionados con el empaque en atmósferas modificadas (AM). Esto implica que los modelos de predicción

reportados para estos sistemas, deben usarse con el conocimiento de sus limitaciones y siempre deben verificarse con datos experimentales.

Tabla 7.1. Resumen de factores incluidos en modelos matemáticos de atmósferas modificadas para frutas y vegetales empacados en películas plásticas flexibles.

Modelos Reportados																						
Factores	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Área del fruto	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peso	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
P^T_x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-
CR≠1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Vol. Película	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Espesor de la película.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Área de la película.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$P^P_{O_2}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$P^P_{CO_2}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
T	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-
HR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atmósfera óptima.	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+		+	-	-	-	-
$R_x f(O_2)$	+	+	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+
$R_x f(CO_2)$	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
dc/dt	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	+

1 Jurin y Karel (1963). 2 Veeraju y Karel (1966). 3 Tolle (1971). 4 Marcellin (1974). 5 Hening y Gilbert (1975). 6 Hayakawa (1975). 7 Deily y Rizvi (1981). 8 Lakin (1987). 9 Cameron et al (1989). 10 Emond, et al. (1991). 11 Lee et al. (1991). 12 Breaudy et al. (1992). 13 Exama et al. (1993). 14 Mannapperuma (1994). 15 Cameron et al. (1994). 16 Talasila et al. (1995). 17 Fishman et al. (1995). 18 Cameron et al. (1995). 19 Fishman et al. (1996). 20 Salvador et al. (2002). 21 Zhu et al. (2002). 22 Barron et al. (2002). + indica considerado, - no considerado.

Muchos de los trabajos previos sobre el empaque de alimentos en películas relacionan la calidad de los productos con el efecto de los gases en la atmósfera dentro del empaque, poniendo poca atención a la dinámica de interacción permeabilidad-respiración. Desde principios de 1960 varios intentos han sido realizados con la finalidad de modelar la dinámica de la atmósfera en sistemas de empaque en AM.

Diferentes estudios sobre productos hortofrutícolas han evaluado sólo el efecto de la concentración de O_2 sobre la velocidad de respiración, tal es el caso de Gong y Corey (1994); Hong y Kim (2001) y Salvador et al. (2002). Por otro lado, pocos son los trabajos en los que se considera tanto el efecto de la concentración de O_2 , CO_2 y la temperatura sobre las velocidades de consumo de O_2 y la

velocidad de generación de CO₂ (Lee et al., 2000; Mahajan y Goswami, 2001). Mientras que en ningún caso se ha integrado el efecto de la humedad relativa sobre estos parámetros.

Jurin y Karel (1963) y Karel et al. (1962) estudiaron la interacción permeabilidad-respiración, desarrollando una solución gráfica para determinar la concentración de O₂ y CO₂ en estado de pseudo-equilibrio dentro del empaque para productos como manzana y plátano, empleando películas con permeabilidad selectiva. Estos autores asumieron un cociente respiratorio constante (CR = 1) a lo largo del experimento. El modelo propuesto por estos autores se presenta a continuación:

$$R_x = f(O_{2pkg}) \text{ es una constante; } Vd = \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x} \quad (7.1)$$

$$\text{En estado estacionario: } R_x = Vd; \quad R_x = \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x} \quad (7.2);$$

$$(O_{2pkg}) = (O_{2atm}) - (R_x \times x / P_{O_2} A) \quad (7.3)$$

$$(CO_{2pkg})_{ss} = [R_x \times (CO_{2atm}) / P_{O_2} A] \quad (7.4)$$

Donde R_x = velocidad de respiración, Vd=velocidad de difusión, P_x = permeabilidad al gas x, O_{2atm} = concentración de O₂ atmosférico y CO_{2atm} = concentración de CO₂ atmosférico.

Veeraju y Karel (1966) utilizaron dos películas plásticas sobrepuestas con diferentes características de permeabilidad para el empaque en AM de manzanas y plátanos, esto con la finalidad de controlar las concentraciones de O₂ y CO₂ independientemente. Mediante el planteamiento de un método gráfico se obtuvieron la velocidad de respiración y las concentraciones de gases al equilibrio. Las ecuaciones generadas presentan la característica de que sólo describían el fenómeno en estado estacionario, considerando nuevamente un CR=1.

Hening y Gilbert (1975) derivaron dos ecuaciones diferenciales de primer orden (7.5 y 7.6).

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A (0.21 - O_{2pkg})}{x} - f(X_{O_2}, X_{CO_2})/V \quad (7.5)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = g(X_{O_2}, X_{CO_2})/V - \frac{P_{CO_2} A (CO_{2atm} - CO_{2pkg})}{x} \quad (7.6)$$

f y g = (y= a+bx), obtenidas de gráfica R_{O2}, R_{CO2} vs [O₂],[CO₂].

Donde V = volumen libre dentro del empaque (mL); P_{O2}, P_{CO2} = constantes de permeabilidad de la película al O₂ y al CO₂ respectivamente (mL m⁻² h⁻¹); f y g= funciones que representan la velocidad de consumo del O₂ y la velocidad de generación de CO₂ respectivamente. Las funciones f y g fueron establecidas de datos experimentales quedando definidas como funciones lineales, independientes de la concentración de CO₂. Al introducir estas funciones la velocidad de respiración real no se está determinando, debido a esto el modelo no presenta una adecuada predicción de la atmósfera dentro del empaque ya que la concentración

de O₂ se define adecuadamente por el modelo, mientras que la concentración de CO₂ es subestimada.

Las ecuaciones 7.5 y 7.6 fueron resueltas mediante solución numérica logrando definir la concentración de O₂ y CO₂ tanto en estado transitorio como en estado estacionario. Basados en un modelo computarizado simularon la concentración de los gases en estado transitorio en empaques modelo, además analizaron el efecto de algunas variables del empaque sobre la composición de los gases respecto al tiempo para tomates.

Hayakawa et al. (1975) analizaron los resultados obtenidos por Henning y Gilbert (1975), resolvieron las ecuaciones 7.5 y 7.6 por transformada de Laplace, logrando definir y obtener soluciones analíticas que permitían predecir las concentraciones de O₂ y CO₂ al alcanzar el pseudo-equilibrio (R_{O2} = P_{O2} y R_{CO2} = P_{CO2}), teniendo como restricción que tanto la R_{O2} y R_{CO2} nuevamente fueron obtenidas como funciones lineales, para tomate y plátano ambos productos climatéricos. Hayakawa et al. encontraron que la concentración de CO₂ es sobreestimada por el modelo, por su parte la concentración de O₂ es subestimada. El modelo representado por Hayakawa se describe a continuación:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A (O_{atm} - O_{2pkg})}{x} - \frac{W}{V_L} R_{O_2}, \quad R_{O_2} = C_1[O_2] + C_2[CO_2] + C_3 \quad (7.7)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = \frac{P_{CO_2} A (CO_{satm} - CO_{2pkg})}{x} + \frac{W}{V_L} R_{CO_2}, \quad R_{CO_2} = C_4[O_2] + C_5[CO_2] + C_6 \quad (7.8)$$

R_{O2} y R_{CO2} fueron obtenidas gráficamente

La solución analítica que describe el estado transitorio es:

$$\frac{(O_{2eqi} - O_{2pkg})}{(O_{2eqi} - O_{2atm})} = \exp \left[\frac{1}{V} \left(\frac{AP_{O_2}}{x} + WC_1 \right) t \right] \quad (7.9)$$

$$\frac{(CO_{2eqi} - CO_{2pkg})}{(CO_{2eqi} - CO_{2atm})} = \exp \left[-\frac{1}{V} \left(\frac{AP_{CO_2}}{x} + WC_4 \right) t \right] \quad (7.10)$$

La solución analítica que describe el estado estacionario es:

$$[O_{2eeqi}] = \frac{O_{2atm} \left(\frac{P_{O_2}}{x} \right) - C_3 \frac{W}{A}}{\frac{P_{O_2}}{x} + C_1 \frac{W}{A}} \quad (7.11)$$

$$[O_{2eeqi}] \quad [CO_{2eeqi}] = \frac{CO_{2atm} \left(\frac{P_{CO_2}}{x} \right) - C_6 \frac{W}{A}}{\frac{P_{CO_2}}{x} + C_3 \frac{W}{A}} \quad (7.12)$$

Donde O_{2eqi}, O_{2pkg} y O_{2atm} son las concentraciones de O₂ al pseudo-equilibrio, en el empaque y atmosférico respectivamente; V = volumen libre del empaque; A = área de la película o empaque; P_{O2} = permeabilidad al O₂; x = espesor de la

película; W = peso del vegetal; C_x = Constantes de la velocidad de respiración y t = tiempo.

Las ecuaciones 7.11 y 7.12 pueden ser utilizadas para determinar la concentración de gases tanto en estado estacionario como en estado transitorio para productos frescos empacados. En este modelo nuevamente se define la velocidad de respiración como una función sólo de la concentración de O_2 , sin tomar en cuenta el efecto del CO_2 por lo cual nuevamente el modelo presenta limitaciones en su aplicación.

Yang y Chinnan (1988) usaron una función cuadrática para correlacionar la velocidad de respiración de tomates con las concentraciones de O_2 , CO_2 y el tiempo. Generando una función cuadrática con tres parámetros para relacionar la velocidad de respiración con el tiempo de almacenamiento.

Cameron en 1989 presentó un modelo para predecir la concentración de O_2 y CO_2 en tomates de diferentes estados de madurez empacados en AM, la velocidad de respiración se modeló en forma empírica, ajustando una función a una curva típica de consumo de O_2 mediante ensayos de prueba y error; quedando descrita mediante una función exponencial consistente de cuatro coeficientes. Sin embargo, este ajuste en función de la concentración de O_2 sólo se define para tomates en particular; por lo cual el modelo generado presenta limitaciones en su aplicación. La ecuación propuesta fue:

$$[O_2] = a \left[1 - e^{-(b+ct)^d} \right] \quad (7.13)$$

Donde $[O_2]$ = presión parcial de oxígeno en la jarra (kPa); t = tiempo (h); a , b , c y d = constantes de la ecuación.

De esta manera las características de permeabilidad requeridas para empacar tomate de diferentes estados de madurez quedan definidas en base al siguiente análisis:

El flujo de O_2 ($cm^3 h^{-1}$) a través del espesor de la película fue representado como:

$$J_{O_2}^p = \frac{P_{O_2} A (O_{atm} - O_{2pkg})}{x} \quad (7.14)$$

Por su parte el flujo de O_2 dentro de la fruta es una función de la velocidad de respiración, la cual a su vez es una función de la concentración de O_2 en el interior del empaque.

$$J_{O_2}^f = R_{O_2} \cdot [O_2]_{pkg} \cdot W \quad (7.15)$$

La velocidad de respiración quedó definida mediante la ecuación 7.16.

$$R_{O_2} = q \left(1 - e^{-r [O_2]_{pkg}^s} \right) W \quad (7.16)$$

En estado estacionario el flujo a través de la película es igual al flujo a través de la fruta (ecuación 7.17)

$$\frac{P_{O_2} A}{x} = \frac{q \left(1 - e^{-r [O_2]^{pkg}} \right)^S W}{(O_{2atm} - O_{2pkg})} \quad (7.17)$$

Haciendo uso de la ecuación 7.18 se determina el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio:

$$[O_2]_{+\Delta t} = [O_2]_{=0} + \Delta t^* \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x V_L} + q \left(1 - e^{-r [O_2]^{pkg}} \right)^S W \cdot -\Delta t \quad (7.18)$$

Lee et al. (1991), al reconocer estos problemas, lograron definir la velocidad de respiración (R_x) como una función tanto de la concentración de O_2 como de la concentración de CO_2 al utilizar un modelo enzimático tipo Michaelis-Menten (Lee et al., 1991), proponiendo un efecto de inhibición nocompetitivo por parte del CO_2 . Este modelo fue propuesto debido a la similitud encontrada entre la respiración de los microorganismos y la de los vegetales. El modelo queda definido de la siguiente manera:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x V_L} - \frac{W}{V_L} \frac{V_{max} [O_2]}{K_M + \left(1 + \frac{CO_2}{K_i} \right) [O_2]} \quad (7.19)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = \frac{P_{CO_2} A (CO_{2atm} - CO_{2pkg})}{x V_L} + \frac{W}{V_L} \frac{V_{max} [CO_2]}{K_M + \left(1 + \frac{O_2}{K_i} \right) [CO_2]} \quad (7.20)$$

La validez para describir la velocidad de respiración mediante este modelo cinético fue probada mediante su aplicación al determinar la velocidad de respiración sobre datos previamente publicados, obteniendo las diferentes constantes tanto para la velocidad de consumo del O_2 como para la velocidad de evolución del CO_2 descritas mediante el modelo propuesto.

Emond et al. (1991) mediante la aplicación del diseño de experimentos, lograron desarrollar una función que permite expresar el cambio en la concentración de gases con respecto al tiempo como una función de permeabilidades efectivas (P^*) en empaques perforados. Ecuaciones empíricas (7.21) fueron desarrolladas para obtener las permeabilidades efectivas para los gases de respiración $Kp^* = A P_x / x$, encontrando que:

$$P^* = a_1 + a_2(dp) + a_3(Ep) + a_4(T) + a_5(dp)^4 + a_6(Ep)^2 + a_7(T)^2 + a_8(dp)^2(Ep) + a_9(dp)^2(T) + a_{10}(Ep)(T) \quad (7.21)$$

Los coeficientes "a_j" son específicos para cada coeficiente de permeabilidad a los gases, dp = diámetro de la perforación, Ep = espesor de la perforación y T = temperatura. Este modelo fue probado en fresas y brócoli empacados en AM, utilizando un empaque rígido con un septum de silicón y perforaciones. Sin embargo, en este artículo no se define como se midió la velocidad de consumo del O₂ (R_{O_2}), se deduce que tales valores provienen de datos de CR publicados previamente o por otro lado cuando los valores no están disponibles estos se suponen igual a uno, quedando el sistema definido mediante las ecuaciones 7.22 y 7.23.

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2}^* A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{xV_L} - \frac{W}{V_L} R_{O_2} \quad (7.22)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = \frac{P_{CO_2}^* A (CO_{2atm} - CO_{2pkg})}{xV_L} + \frac{W}{V_L} R_{CO_2} \quad (7.23)$$

R_{O_2} y R_{CO_2} son valores reportados

Talasila (1992) generó un modelo que permite determinar la concentración de gases dentro del empaque en función del tiempo y la temperatura (T), empleando el kiwi como un sistema modelo; con lo cual se integra el factor T el cual no se había considerado por modelos anteriores y se define mediante las ecuaciones 7.24 a 7.26:

$$[O_2](t) = [O_2]_{(ss)} - [[O_2]_{(ss)} - [O_2]_{(atm)}] \exp\left(\left(\frac{-AP_{O_2}RT}{22.414xV}\right)\right) \quad (7.24)$$

$$[CO_2](t) = [CO_2]_{(ss)} - [[CO_2]_{(ss)} - [CO_2]_{(atm)}] \exp\left(\left(\frac{-AP_{CO_2}RT}{22.414xV}\right)\right) \quad (7.25)$$

$$[N_2](t) = [N_2]_{(ss)} - [[N_2]_{(ss)} - [N_2]_{(atm)}] \exp\left(\left(\frac{-AP_{N_2}RT}{22.414xV}\right)\right) \quad (7.26)$$

En el desarrollo de este modelo se tomaron en cuenta factores como el tiempo necesario para alcanzar condiciones de estado estacionario, la variación en la rapidez de respiración (R_{O_2} y R_{CO_2} no constantes con el tiempo), la permeabilidad de la película y los cambios en la temperatura. Se utilizó un método numérico (Runge-Kutta de cuarto orden) para calcular la concentración de los gases en función del tiempo.

Debido a la carencia de datos que describan la velocidad de respiración en cereza, Beaudry et al. (1992) determinaron este parámetro en estado estacionario a diferentes concentraciones de gases, para lo cual empacaron en AM diferentes cantidades de fruto. La velocidad de respiración se obtuvo mediante el uso de las siguientes ecuaciones:

$$R_{O_2} = \frac{P_{O_2}(O_{2atm} - O_{2pkg})}{xW} \quad (7.27)$$

$$R_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}(CO_{2pkg} - CO_{2atm})}{xW} \quad (7.28)$$

$$R_{O_2} = b_1 [1 - \exp[-b_2(O_{2pkg})]]^{b_3} \quad (7.29)$$

$$\ln P = \frac{E_a}{RT} + \ln P^* \quad (7.30)$$

En 1992 Song et al. también reportaron que el modelo propuesto por Lee et al. (1991) es adecuado para describir la velocidad de respiración de la frambuesa, ya que compararon los resultados obtenidos con los generados por el método del sistema cerrado, encontrando resultados similares. Las ecuaciones que describen el sistema cerrado (7.31 y 7.32) como el modelo de Lee et al. (1991) se muestran a continuación

$$[O_{2pkg}] = 21 - \frac{t}{(A_1 + B_2)C_1} \quad (7.31)$$

$$R_{O_2} = - \frac{dO_2}{dt} \left(\frac{M_{O_2}PV_L}{100RTW} \right) \quad (7.32)$$

$$[CO_{2pkg}] = \frac{t}{(A_2t + B_2)C_2} \quad (7.33)$$

$$R_{CO_2} = - \frac{dCO_2}{dt} \left(\frac{M_{CO_2}PV_L}{100RTW} \right) \quad (7.34)$$

$$R_{O_2;CO_2} = \frac{W}{V_L} \frac{V_{max}[O_2]}{K_M + \left(1 + \frac{CO_2}{K_i}\right)[O_2]} \quad (7.35)$$

$$\frac{1}{R_{O_2;CO_2}} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_M}{V_{max}} \frac{1}{[O_2]} + \frac{1}{K_i V_{max}} [CO_2] \quad (7.36)$$

Exama et al. (1993) investigaron la adecuabilidad de las películas poliméricas existentes en el mercado. Al evaluar la permeabilidad de las mismas, encontraron que la mayoría de estas no generan condiciones óptimas durante el empaquetado en AM de productos hortofrutícolas. Las ecuaciones empleadas por Exama et al. se describen a continuación:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A(O_{2atm} - O_{2pkg})}{xV_l} - \frac{W}{V_l} R_{O_2} \quad (7.37)$$

R_x y $\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$ estos son valores reportados

$$\frac{dCO_2}{dt} = \frac{P_{CO_2} A(CO_{2atm} - CO_{2pkg})}{xV_l} + \frac{W}{V_l} R_{CO_2} \quad (7.38)$$

si $\frac{dO_2}{dt}$ y $\frac{dCO_2}{dt} = 0$ (condiciones de estado pseudo-estacionario)

$$P_{O_2} = \frac{WR_{O_2}x}{A(O_{2atm} - O_{2pkg})} \quad (7.39)$$

$$P_{O_2} = \frac{WR_{CO_2}x}{A(CO_{2pkg} - CO_{2atm})} \quad (7.40)$$

$$S = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \quad (7.41)$$

$$S = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = RQ \frac{(O_{2atm} - O_{2pkg})}{(CO_{2pkg} - CO_{2atm})} \quad (7.42)$$

En 1994 Talasila et al. propusieron un modelo en el cual se integró la variación tanto en la R_x como en la P_x , quedando especificada la concentración dentro del empaque como la concentración media (O_{2med}), definiendo (O_{2min}) como la concentración mínima de O_2 para mantener una respiración aerobia. Las ecuaciones sugeridas por Talasila et al. son las siguientes:

$$\frac{P_{O_2} A(O_{2atm} - O_{2med})}{x} = \frac{R_{O_2}^{max} [O_2]_{med}}{K_{1/2} + [O_2]_{med}} W \quad (7.43)$$

$$[O_2]_{med} = \left[-b + \sqrt{b^2 + 4K_{1/2}[O_2]_{atm}} \right] / 2 \quad (7.44)$$

$$b = \frac{K_{1/2} - [O_2]_{atm} - (K_{1/2} - [O_2]_{min})([O_2]_{atm} - [O_2]_{min})}{2} \quad (7.45)$$

En 1994 Cameron et al. tratan de incluir la temperatura como una variable más dentro del modelo, basados en el hecho de que en el modelo cinético de Michaelis-Menten las constantes $R_{O_2max} = V_{max}$ y $K_{1/2} = K_m$ son funciones de la temperatura, por lo que proponen funciones exponenciales incluyendo la variable temperatura de la siguiente manera:

$$J_{O_2} = \frac{P_{O_2} A(O_{2atm} - O_{2pkg})}{x} \quad (7.46)$$

$$R_{O_2} = \frac{R_{O_2}^{max} (O_{2pkg})}{K_{1/2}^T + (O_{2pkg})} W \quad (7.47)$$

$$R_{O_2}^{max} = a \exp^{bT} + c \quad (7.48)$$

$$K_{1/2}^{max} = q \exp^{rT} + s \quad (7.49)$$

$$\frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x} = \frac{a \exp^{bT} (O_{2pkg})}{q \exp^{rT} + (O_{2pkg})} W \quad (7.50)$$

$$\frac{P_{O_2} A}{x} = \frac{a \exp^{bT} (O_{2pkg})}{(q \exp^{rT} + (O_{2pkg})) (O_{2atm} - O_{2pkg})} W \quad (7.51)$$

$$[O_2]_{pkg} = - \frac{K_{1/2}^T + \frac{Wx}{P_{O_2} A} R_{O_2}^{max} - [O_2]_{um}}{2} + \sqrt{\left[K_{1/2}^T + \frac{Wx}{P_{O_2} A} R_{O_2}^{max} - [O_2]_{um} \right]^2 + 4 [O_2]_{um} K_{1/2}^T} \quad (7.52)$$

Talasila et al. (1995) generaron un modelo matemático en donde se incluye la temperatura como una variable mas. Además de realizar el análisis del modelo, este se aplicó a nopales empacados en AM variando la permeabilidad de la película en el intervalo de 2.73 a 3.64 mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ para O₂ y de 8.65 a 10.0 mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ para CO₂. No se observó cambio en el perfil de gases descrito por este modelo, deduciendo que éste es sólo un ajuste de los resultados obtenidos por estos autores. El modelo se presenta a continuación:

$$\frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{22.414x} = R_{O_2} W \quad (7.53)$$

$$\frac{P_{CO_2} A (CO_{2pkg} - CO_{2atm})}{22.414x} = R_{CO_2} W \quad (7.54)$$

$$[O_2]_{ss} = [O_2]_{t=0} - \frac{22.414 R_{O_2} W x}{AP_{O_2}} \quad (7.55)$$

$$[CO_2]_{ss} = \frac{22.414 R_{O_2} W x}{AP_{O_2}} \quad (7.56)$$

$$[O_2]_{pkg}(t) = [O_2]_{ss} - [[O_2]_{ss} - [O_2]_{t=0}] \exp\left(\frac{-AP_{O_2} GT}{22.414xV_L} t\right) \quad (7.57)$$

$$[CO_2]_{pkg}(t) = [CO_2]_{ss} - [[CO_2]_{ss} - [CO_2]_{t=0}] \exp\left(\frac{-AP_{CO_2} GT}{22.414xV_L} t\right) \quad (7.58)$$

$$[N_2]_{pkg}(t) = [N_2]_{ss} - [[N_2]_{ss} - [N_2]_{t=0}] \exp\left(\frac{-AP_{N_2} GT}{22.414xV_L} t\right) \quad (7.59)$$

Fishman et al. (1995) aplicando el criterio de la primera y segunda derivada, sobre el sistema de ecuaciones diferenciales (7.60 y 7.61), demostraron que

cuando $CR = 1$ ($R_{O_2} = R_{CO_2}$) y $P_{CO_2} > P_{O_2}$, la curva de evolución del CO_2 con respecto al tiempo tiene un máximo. Otro aporte fue que un gráfico de la suma de los gases contra el tiempo puede indicar un cambio en el cociente respiratorio para un sistema cerrado. Una variación con respecto a otros estudios es el uso del inverso de la K_i usada por Lee et al. (1991) justificando este hecho mediante una mejor distribución del error experimental a lo largo de todo el monitoreo.

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{xV_L} - \frac{W}{V_L} R_1(O_2, CO_2) \quad (7.60)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = \frac{P_{CO_2} A (CO_{2atm} - CO_{2pkg})}{xV_L} + \frac{W}{V_L} R_2(O_2, CO_2) \quad (7.61)$$

$$R_i(O_2, CO_2) = \frac{V_m [O_2]}{K_M + [O_2] + [O_2][CO_2]K_i} \quad (7.62)$$

Al realizar el análisis matemático de las ecuaciones planteadas con las condiciones de $R_1 = R_2$ y si la presión parcial de O_2 y CO_2 se definen mediante la ecuación 7.63, se generan las ecuaciones 7.64 a 7.66.

$$P_{O_2, CO_2} = P_x A / V_L x \quad (7.63)$$

$$\frac{dO_2}{dt} + \frac{dCO_2}{dt} = p_{O_2}(O_2)_{atm} + p_{CO_2}(CO_2)_{atm} - p_{O_2}(O_2)_{pkg} - p_{CO_2}(CO_2)_{pkg} \quad (7.64)$$

$$CO_2(t) = CO_{2atm} + \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} (O_{2atm} - O_{2pkg}) - (P_{CO_2} - P_{O_2})(1/P_{CO_2}) \exp(-P_{O_2}t) \int_0^t \exp P_{O_2} d(O_2)t \quad (7.65)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = -dO_2/dt + (CO_2 - O_2) \exp(-p_2 t) \int_0^t P_2 t dC_1 \quad (7.66)$$

Cameron et al. (1995) realizaron un análisis del empaçado en AM utilizando una descripción de flujos a través de los diferentes medios, propusieron que la velocidad de respiración sea definida utilizando un modelo cinético tipo Michaelis-Menten (ecuación 7.67).

$$R_{O_2} = \frac{R_{O_2}^{max} (O_2)_{int}}{K_{1/2} + (O_2)_{int}} \quad (7.67)$$

La permeabilidad del material j (película o tejido) al gas x fue definida usando la ecuación (7.68).

$$\beta_i^j = \frac{P_i A}{xV_L} \quad (7.68)$$

La relación entre la velocidad de respiración y el factor Q_{10} se definió de la siguiente manera:

$$R_{O_2}^{T+10} = Q_{10} R_{O_2}^T \quad (7.69)$$

El efecto de la temperatura sobre la permeabilidad de cualquier material está dado por la ecuación 7.70.

$$\beta_x^{T+10} = \beta_x^T \exp \frac{Ea}{R} \frac{T}{(T+10)T} \quad (7.70)$$

El flujo de O₂ a través del tejido, película y total (película + tejido) queda definido como:

$$F_{O_2}^{tej} = \beta_{O_2}^{tej} (O_{2pkg} - O_{2int}) \quad (7.71)$$

$$F_{O_2}^{pel} = \beta_{O_2}^{pel} (O_{2pkg} - O_{2pkg}) \quad (7.72)$$

$$F_{O_2}^{tot} = \beta_{O_2}^{tot} (O_{2atm} - O_{2int}) \quad (7.73)$$

Quedando definido el cambio en la concentración de O₂ mediante la ecuación 7.74.

$$\frac{dO_2}{dt} = \beta_{O_2}^{tot} (O_{2atm} - O_{sint}) - \frac{R_{O_2}^{max} (O_2)_{int}}{K_{1/2} + (O_2)_{int}} \quad (7.74)$$

En estado estacionario la concentración del O₂ en el interior del tejido se describe mediante la ecuación 7.75. La concentración de O₂, CO₂ y HR dentro del empaque queda establecida por las ecuaciones 7.76, 7.77 y 7.78 respectivamente.

$$(O_2)_{int} = \frac{R_{O_2}^{max}}{\beta_{O_2}^{pel}} + K_{1/2} - (O_2)_{ext} + \left(\frac{R_{O_2}^{max}}{\beta_{O_2}^{pel}} + K_{1/2} - (O_2)_{ext} \right)^2 + 4K_{1/2} (O_2)_{ext} \quad (7.75)$$

$$(O_2)_{pkg} = (O_2)_{ext} - \frac{R_{O_2}^{max}}{\beta_{O_2}^{pel}} \left(\frac{(O_2)_{int}}{K_{1/2} + (O_2)_{int}} \right) \quad (7.76)$$

$$(CO_2)_{pkg} = (CO_2)_{ext} + RQ_{O_2}^T (O_{2ext} - O_{2pkg}) \left(\frac{\beta_{O_2}^{pel}}{\beta_{CO_2}^{pel}} \right) \quad (7.77)$$

$$HR_{pkg} = \frac{HR_{ext} + HR_{int} \left(\frac{\beta_w^{tej}}{\beta_w^{pel}} \right)}{1 + \frac{\beta_w^{tej}}{\beta_w^{pel}}} \quad (7.78)$$

Estas ecuaciones sólo son válidas en estado estacionario, además no han sido corroboradas en situaciones prácticas.

Con la finalidad de estudiar el efecto que generan las perforaciones en una película utilizada para el empackado en AM de mangos, Fishman et al. (1996) desarrollaron ecuaciones que describen el cambio en la concentración de O₂ y la humedad relativa (HR). Este modelo presenta varios puntos a cuestionar, uno de ellos es el efecto del CO₂ sobre la velocidad de respiración, el cual no es considerado, utiliza el mismo gradiente de concentración para describir tanto el fenómeno de permeación como el fenómeno de transpiración.

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x V_L} - \mu(O_2)_{pkg} \frac{W}{V_L} \quad (7.79)$$

$$\frac{dHR}{dt} = \frac{\rho \alpha (HR_{atm} - HR_{pkg}) A_{fruit}}{V_L} - \frac{\alpha (HR_{pkg} - HR_{atm})}{V_L} \quad (7.80)$$

Las concentraciones en estado estacionario quedan definidas como:

$$[O_2]_{ss} = \frac{(O_2)_{atm} P_{O_2} A}{\mu W + P_{O_2} A} \quad (7.81)$$

$$HR_{ss} = \frac{HR_{atm} \left[\frac{P_A}{x} + \frac{D_A}{x + rh} \right] + HR_{int} \rho A_{fruit}}{\left(\frac{P_A}{x} + \frac{D_A}{x} \right) + \rho A_{fruit}} \quad (7.82)$$

La presión de O₂ y la HR en estado transitorio se generan al resolver para las condiciones iniciales (O₂ y HR)_{t=0} = O_{2atm} y HR_{atm} respectivamente.

$$[O_2]_t = [O_2]_{ss} - ([O_2]_{ss} - 0.21) \exp(-t t^*) \quad (7.83)$$

$$[HR]_t = [HR]_{ss} - ([HR]_{ss} - HR_{atm}) \exp(-t t^*) \quad (7.84)$$

Un modelo que permite relacionar la temperatura y la velocidad de respiración en frutos con base en la teoría de adsorción de Langmuir (7.85), fue obtenido por Makino et al. (1997). La ecuación incluye el numero total de sitios activos, al igual que constantes fisicoquímicas como la de Boltzmann, Planck, Avogadro y la constate universal de los gases (R):

$$R_{O_2} = \frac{KR_{O_2}^{max} (O_2)_{pkg}}{1 + K(O_2)_{pkg}} \quad (7.85)$$

Donde la constante K representa el factor de probabilidad de colisión entre la enzima y su sustrato. El efecto de la temperatura sobre la permeabilidad de la película queda establecido mediante la ecuación 7.86.

$$P_x = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7.86)$$

El efecto inhibitorio del CO₂ queda integrado mediante la función 7.87.

$$R_{O_2} = \frac{KR_{O_2}^{max} (O_2)_{pkg}}{1 + K(O_2)_{pkg} + K(O_2)_{pkg} (CO_2)_{pkg}} \quad (7.87)$$

La máxima velocidad de consumo de O₂ se obtiene de la ecuación 7.88.

$$R_{O_2}^{max} = \frac{NBT^{\circ}}{LP} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (7.88)$$

Donde N = el número total de sitios activos para el consumo de O_2 ; B = constante de Boltzmann; T = la temperatura; L = constante de Avogadro; P = constante de Plank; G = Energía de activación de Gibbs para el consumo de oxígeno ($m^2 \text{ kg h}^{-2} \text{ mmol}^{-1}$); R = constante universal de los gases.

El cambio en la concentración de gases (O_2 , CO_2 y N_2) dentro del empaque se describe mediante las ecuaciones 7.89 a 7.91)

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{P_{O_2} A (O_{2atm} - O_{2pkg})}{x} - \frac{KR_{O_2}^{max} (O_2)_{pkg}}{1 + K(O_2)_{pkg} + K(O_2)_{pkg} (CO_2)_{pkg}} \quad (7.89)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = \frac{P_{CO_2} A (CO_{2atm} - CO_{2pkg})}{x} + \frac{KR_{CO_2}^{max} (O_2)_{pkg}}{1 + K(O_2)_{pkg} + K(O_2)_{pkg} (CO_2)_{pkg}} \quad (7.90)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{P_{N_2} A (N_{2atm} - N_{2pkg})}{x} \quad (7.91)$$

En este modelo K es un parámetro de velocidad de consumo de O_2 (kPa^{-1}); $R_{O_2}^{max}$ es la máxima velocidad de consumo de oxígeno ($mmol \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), O_2 y CO_2 son las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono en el empaque. La función propuesta describe el efecto de la temperatura sobre la velocidad de respiración en calabazas picadas, lechuga rebanada, cerezas y frambuesas.

Una vez realizado el balance de masa para cada uno de los gases involucrados, diversos autores plantean que el sistema de ecuaciones relaciona el proceso de difusión a través de la película y la velocidad de respiración para cada uno de los gases (ecuaciones 7.92 a 7.95). Kang y Lee (1998) proponen integrar la velocidad de respiración utilizando la ecuación 7.95 para describir el cambio en la humedad relativa.

$$\frac{\Delta O_{2 \text{ pkg}}}{\Delta t} = \left(\frac{P}{RTV_L} \right) \left(\frac{P^{P_{O_2}} \cdot A}{x} (O_{2atm} - O_{2pkg}) - \frac{V_{max} \cdot [O_2]_{pkg}}{K_M + (1 + \frac{(CO_{2 \text{ pkg}})}{K_I}) \cdot [O_2]_{pkg}} \cdot W \right) \quad (7.92)$$

$$\frac{\Delta CO_{2 \text{ pkg}}}{\Delta t} = \left(\frac{RT}{PV_L} \right) \left(\frac{P^{P_{CO_2}} \cdot A}{xV_L} (CO_{2atm} - CO_{2pkg}) + \frac{V_{max} \cdot [O_2]_{pkg}}{K_M + (1 + \frac{(CO_{2 \text{ pkg}})}{K_I}) \cdot [O_2]_{pkg}} \cdot \frac{W}{V_L} \right) \quad (7.93)$$

$$\frac{\Delta N_{2 \text{ pkg}}}{\Delta t} = \left(\frac{RT}{PV_L} \right) \left(\frac{P^{P_{N_2}} \cdot A}{x \cdot V_L} (N_{2atm} - N_{2pkg}) \right) \quad (7.94)$$

$$\frac{\Delta H_{2O \text{ pkg}}}{\Delta t} = \left(\frac{RT}{PV_L} \right) \left(\frac{P^{P_{H_2O}} \cdot A}{xV_L} (H_{2Oatm} - H_{2Opkg}) P_{sat} - \frac{Q_r + hA'(T_a - T_p)}{\lambda} \cdot \frac{W}{V_L} \right) \quad (7.95)$$

Donde los parámetros relacionados con la película son: P^P_x = permeabilidad a cada uno de los diferentes gases ($\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), A = área de la película (m^2), x = espesor (m). Parámetros relacionados con la velocidad de respiración son V_{max} = velocidad máxima de respiración ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$), K_M = constante de Michaelis-Menten (fracción mol), K_I = constante de inhibición (fracción mol). Parámetros relacionados con el sistema son O_{2atm} = concentración de O_2 en la atmósfera (fracción mol), O_{2pkg} = concentración de O_2 en el empaque (fracción mol), CO_{2atm} = concentración de CO_2 en la atmósfera (fracción mol), CO_{2pkg} = concentración de CO_2 en el empaque (fracción mol), N_{2atm} = concentración de N_2 en la atmósfera (fracción mol), N_{2pkg} = concentración de CO_2 en el empaque (fracción mol), V_L = volumen libre del sistema (m^3). Parámetros relacionados con la velocidad de transpiración: Q_r = calor de respiración ($\text{J kg}^{-1} \text{h}^{-1}$), h = densidad de flujo de calor convectivo ($\text{J m}^{-2} \text{h}^{-1}$), A' = área superficial del producto ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$), λ = calor latente de evaporación del agua (J mol^{-1}), T_a = temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$), T_p = temperatura del producto ($^{\circ}\text{C}$) y W = peso del producto (kg).

El calor de respiración (Q_r) se puede obtener de las velocidades de respiración y de la ecuación estequiométrica que define la respiración:

$$Q_r = \left(\frac{2816 \text{ kJ}}{6} \right) \cdot \frac{(R_{O_2} + R_{CO_2})}{2} \quad (7.96)$$

El coeficiente de transferencia de calor convectiva (h) puede ser estimado mediante la ecuación para convección natural para un cilindro horizontal en una región laminar, propuesta por Holman (1976).

$$h = (3600 \cdot 1.32) \cdot \left(\frac{T_a - T_p}{d} \right)^{0.25} \quad (7.97)$$

Donde d es la dimensión característica promedio.

El modelo propuesto por Kang y Lee (1998) para definir la velocidad de transpiración se basa en que el calor generado por la respiración se suministra para evaporar el agua en la superficie del tejido. Para definir el efecto de la temperatura sobre parámetros como son la permeabilidad de la película y la velocidad de respiración a los gases; varios autores proponen utilizar la ecuación de Arrhenius (ecuación 7.98) (Exama et al., 1993; Kang y Lee, 1998; Mahajan y Goswami, 2001; Hong y Kim, 2001; Beaudry et al., 1992; Song et al., 1992).

Pfeiffer et al. (1999) para definir el efecto de la temperatura y la humedad relativa propusieron la ecuación 7.99. Al aplicar dicha ecuación a nuestros resultados de permeabilidad de la película a los gases y la velocidad de respiración, se encontró que la ecuación 7.99 no describe adecuadamente ($R^2 < 50.0\%$) el efecto de la temperatura y humedad relativa.

$$P(T) = P^* \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT}\right) \quad (7.98)$$

$$P(T, HR) = \exp\left(a + \frac{b}{T} + \frac{c}{HR} + d \cdot HR^2\right) \quad (7.99)$$

Sin embargo, la ecuación 7.99 ha sido probada extensivamente con datos de la literatura para diferentes procesos del área de la química de alimentos.

Un aspecto trascendente en la propuesta de un modelo es la integración de la permeabilidad del tejido al modelo propuesto. Autores como Salvador et al. (2002), Talasila y Cameron (1997) y Fishman et al. (1996) proponen que el flujo de gases a través del tejido puede quedar definido por la ley de Fick.

Utilizando este principio Banks y Nicholson en el 2000 determinaron el coeficiente de permeación a los gases por parte del tejido de pimiento, utilizando una cámara adherida a la superficie del tejido. En base a lo anterior proponen la ecuación 7.100 para el caso del O₂:

$$j = P_{O_2}^T A (O_{2\text{int}} - O_{2\text{cam}}) \quad (7.100)$$

donde j = intercambio entre la cámara y la atmósfera interna del vegetal (mol h⁻¹), $P_{O_2}^T$ = permeancia del tejido al O₂ (mol m⁻² h⁻¹ atm⁻¹) y $O_{2\text{int, cam}}$ = concentración de O₂ en el interior del tejido y en la atmósfera de la cámara respectivamente. Integrando los parámetros de la cámara se genera la ecuación 7.101.

$$j = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dO_{2\text{cam}}}{dt} \quad (7.101)$$

donde V = volumen de la cámara, R = constante de los gases, T = Kelvin, $O_{2\text{cam}}$ = concentración de O₂ en la cámara (kPa) y t = tiempo (h). Relacionando e integrando las ecuaciones 7.100 y 7.101 generamos:

$$O_{2\text{cam}} = O_{2\text{int}} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-P_{O_2}^T A R T}{V} t\right) \right) \quad (7.102)$$

Con la finalidad de estandarizar la técnica se propone determinar el tiempo requerido para que la cámara alcance el 99% del equilibrio:

$$O_{2\text{cam}} = O_{2\text{int}} \cdot (1 - e^{K-t}) \quad (7.103)$$

$$t_{0.99} = \frac{-\ln(100)}{k} \quad (7.104)$$

En base al análisis anterior y a la información generada por el mismo, podemos argumentar que una vez obtenida la permeabilidad del tejido (P^T), esta se puede integrar junto con la permeabilidad de la película (P^P) en una permeabilidad total (P^T) aplicando el principio básico de la ley Ohm para las resistencias en serie (7.105).

$$\frac{1}{P^T} = \frac{1}{P^P} + \frac{1}{P_x^T} \quad (7.105)$$

Una vez establecida esta relación entre las permeabilidades se puede generar un balance de masa entre la concentración atmosférica de gases y la del interior del tejido, a manera de ejemplo se realiza el balance para O₂:

$$\frac{\partial O_2 \text{ } \mu\text{kg}}{\partial t} = \left(\frac{RT}{PV_L} \right) \left(\frac{P^T_{O_2} \cdot A}{xV_L} (O_{2\text{atm}} - O_{2\text{int}}) - \frac{V_{\text{max}} \cdot [O_2]_{\text{int}}}{K_M + (1 + \frac{CO_2 \text{ int}}{K_I}) \cdot [O_2]_{\text{int}}} \cdot \frac{W}{V_L} \right) \quad (7.106)$$

En condiciones de estado estacionario la concentración de O₂ en el interior del tejido queda definida como:

$$O_{int} = \frac{-\left(O_{2atm} + O_{2atm}CO_{2int} - K_M - \frac{V_{max}}{P_{O_2}^T}\right) + \left(O_{2atm} + O_{2atm}CO_{2int} - K_M - \frac{V_{max}}{P_{O_2}^T}\right)^2 - 4K_M O_{2atm}}{-2\left(\frac{CO_{2int}}{K_I} + 1\right)} \quad (7.107)$$

Sí el balance se realiza sobre la atmósfera del empaque y se considera que el O₂ que se consume en la respiración es el que se encuentra en el interior del tejido, la concentración en la atmósfera del empaque se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$O_{2pkg} = O_{2atm} - \frac{V_{max}}{P_{O_2}^P} \left(\frac{[O_2]_{int}}{K_M + \left(1 + \frac{CO_{2int}}{K_I}\right) \cdot [O_2]_{int}} \right) \quad (7.108)$$

Finalmente tratando de integrar el cociente respiratorio dentro del modelo, al dividir el balance de masa para el CO₂ entre el balance para el O₂, generamos ecuaciones que permiten obtener la concentración tanto de O₂ como de CO₂ en el empaque.

$$O_{2pkg} = O_{2atm} + \frac{S}{CR} (CO_{2pkg} - CO_{2atm}) \quad (7.109)$$

$$CO_{2pkg} = CO_{2atm} - S \cdot CR (O_{2atm} - O_{2pkg}) \quad (7.110)$$

Investigaciones necesarias relacionadas con el empackado en AM

Fallidos intentos de poner sobre bases analíticas el empackado en AM, se deben a un bajo conocimiento del proceso dinámico generado en el empackado en AM o bien a una serie de datos inadecuados al sistema.

Muchos de los datos sobre la permeabilidad de películas han sido generados a una temperatura y humedad relativa específica, aunque la información disponible (Vieth, 1991; Osswald, 1996) sugiere que la humedad relativa tiene poco efecto sobre la permeabilidad de polímeros plásticos hidrofóbicos, por otro lado se ha observado que cambios en la temperatura modifican la permeabilidad del empaque, en diferentes proporciones para diferentes gases.

Sería de gran ayuda si después de la manufactura de películas plásticas se determinara la permeabilidad a los gases de las mismas a temperaturas características del almacenamiento de productos hortofrutícolas (5-15°C), tal información podría definir si esta es adecuada para empackar estos productos.

Con respecto a la velocidad de respiración existe poca información disponible para muchos cultivos, incluso para diferentes concentraciones de O₂ y CO₂, tales determinaciones consumen gran cantidad de tiempo, pero son necesarias para una adecuada predicción del cambio en la concentración de los gases en la atmósfera del empaque. Otro parámetro donde se carece de

información es en la resistencia a la difusión de los gases por parte del tejido. Esta información es importante para entender cómo evoluciona la atmósfera dentro del cultivo y no sólo dentro del volumen libre del empaque.

Se necesita más investigación sobre el uso de agentes absorbentes y quelantes de gases (O_2 y CO_2) dentro del empaque y de cómo estos pueden ayudar a mantener la atmósfera deseada dentro del empaque. Quizás pequeños indicadores de temperatura y atmósfera podrían ser incluidos en los empaques, con la finalidad de tener un control sobre las prácticas de manejo de los vegetales.

También es necesaria la investigación con la finalidad de encontrar un método de control adecuado (no químico) de los desórdenes fisiológicos que presentan cultivos que no toleran concentraciones elevadas de CO_2 (fungiestáticas).

Materiales y Métodos

Todas las determinaciones experimentales se realizaron a temperaturas (T) de 5, 14, 20 y 25 °C y humedades relativas (HR) de 65-90% a intervalos de 5% HR, utilizando cámaras a las diversas temperaturas y diferentes soluciones salinas para generar las diversas HR. El tiempo de equilibrio para alcanzar las diferentes condiciones de T-HR fue de 24 h previo a la realización de cada uno de los experimentos.

Construcción de la celda de difusión

Como se describe en el capítulo II.

Determinación de la permeabilidad a los gases y al vapor de agua de la película PD960 Cryovac

Como se describe en el capítulo IV.

Determinación de la velocidad de respiración

Como se describe en capítulo V.

Determinación de la permeabilidad del tejido de nopal a los gases y al vapor de agua

Como se describe en capítulo VI.

Resultados y discusión

Esta fase del estudio se realizó en dos etapas; en la etapa I se generó el modelo en base al análisis de regresión no lineal multivariado desarrollado a través de los capítulos anteriores. En la etapa II se desarrolló una variante del modelo generado en base a un análisis no lineal multivariado multirespuesta con el objetivo de integrar el efecto de la temperatura y humedad relativa al modelo.

ETAPA I

Al analizar la permeabilidad a los gases (P_x) de la película PD960 (Cryovac®) (capítulo IV), la velocidad de respiración (R_x) del nopal (capítulo V) y la permeancia del tejido (β_x) de nopal (capítulo VI), se mostró que las ecuaciones 7.111 a 7.113 describen en forma adecuada el efecto de la T y la HR sobre estos parámetros (P_x , figura 4.4; V_m , figura 5.22 y β_x , figura 6.9).

$$P_x = (P_0 HR^{P_1} + P_2) \cdot e^{\frac{1}{T}} \quad (7.111)$$

$$V_{max} = (P_0 HR^{P_1} + P_2) \cdot e^{\frac{1}{T}} \quad (7.112)$$

$$\beta_x = (P_0 HR^{P_1} + P_2) \cdot e^{\frac{1}{T}} \quad (7.113)$$

Con base en estos resultados, al incluir estas funciones al sistema de ecuaciones diferenciales que definen el balance de masa para los principales gases en el empaclado en AM se genera el modelo propuesto (ecuaciones 7.114 a 7.117).

$$\frac{\Delta O_{2, pkg}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left(\frac{(P_0^{O_2} HR^{P_1^{O_2}} + P_2^{O_2}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{xV_L} (O_{2, atm} - O_{2, pkg}) - \frac{(P_0^{V_{mO_2}} HR^{P_1^{mO_2}} + P_2^{V_{mO_2}}) e^{\frac{1}{T}} \cdot [O_2]_{pkg} \cdot W}{K_M + (1 + \frac{(CO_{2, pkg})}{K_I}) \cdot [O_2]_{pkg}} \cdot V_L \right) \quad (7.114)$$

$$\frac{\Delta CO_{2, pkg}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left(\frac{(P_0^{CO_2} HR^{P_1^{CO_2}} + P_2^{CO_2}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{xV_L} (CO_{2, atm} - CO_{2, pkg}) + \frac{(P_0^{V_{mCO_2}} HR^{P_1^{mCO_2}} + P_2^{V_{mCO_2}}) e^{\frac{1}{T}} \cdot [O_2]_{pkg} \cdot W}{K_M + (1 + \frac{(CO_{2, pkg})}{K_I}) \cdot [O_2]_{pkg}} \cdot V_L \right) \quad (7.115)$$

$$\frac{\Delta H_2O_{pkg}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left(\frac{(P_0^{H_2O} HR^{P_1^{H_2O}} + P_2^{H_2O}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{xV_L} (HR_{atm} - HR_{pkg}) P_{sat} - \frac{(P_0^{\beta_{H_2O}} HR^{P_1^{\beta_{H_2O}}} + P_2^{\beta_{H_2O}}) e^{\frac{1}{T}} \cdot (HR_{pkg} - HR_{tm}) P_{sat}}{V_L} \cdot A_{fruto} \right) \quad (7.116)$$

$$\frac{\Delta N_{2, pkg}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left(\frac{(P_0^{N_2} HR^{P_1^{N_2}} + P_2^{N_2}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{x \cdot V_L} (N_{2, atm} - N_{2, pkg}) \right) \quad (7.117)$$

Donde los parámetros relacionados con la película son P_x = permeabilidad a cada uno de los diferentes gases ($\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), A = área de la película (m^2), x = espesor (m). Parámetros relacionados con la velocidad de respiración: V_{max} = velocidad máxima de respiración ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$), K_M = constante de Michaelis-Menten (Pa), K_I = constante de inhibición (Pa). Parámetros relacionados con el sistema: O_{2atm} = concentración de O_2 en la atmósfera (Pa), O_{2pkg} = concentración de O_2 en el empaque (Pa), CO_{2atm} = concentración de CO_2 en la atmósfera (Pa), CO_{2pkg} = concentración de CO_2 en el empaque (fracción mol), N_{2atm} = concentración de N_2 en la atmósfera (Pa), N_{2pkg} = concentración de CO_2 en el empaque (Pa), V_L = volumen libre del sistema (m^3). Parámetros relacionados con la velocidad de transpiración: β_{H_2O} = permeansa del tejido ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), HR_{atm} = humedad relativa en la atmósfera (%), HR_{pkg} = humedad relativa en el interior del empaque (%), T = Temperatura ambiente (K), P = presión (Pa) y W = peso del producto (kg). P_0 , P_1 y P_2 en todas las ecuaciones son constantes obtenidas del análisis de regresión.

Se ha reportado que las concentraciones de gases en el interior del tejido y en el empaque son completamente diferentes y que el intercambio de gases con el interior puede ser descrito mediante la permeabilidad del tejido. Por lo que un modelo que considere la concentración de gases en el interior del tejido dará una mejor descripción del proceso de respiración, ya que los valores de V_m , K_m y K_i describirán una actividad enzimática en el interior del tejido.

Al integrar este concepto en el modelo se tiene que definir un parámetro de permeabilidad total, el cual involucra la permeabilidad de la película y la permeabilidad del tejido de la siguiente forma:

$$\frac{1}{P_x^{Tot}} = \frac{1}{P_x} + \frac{1}{\beta_x} \quad (7.118)$$

Esta ecuación describe que el inverso de la permeabilidad total es igual a la suma del inverso de la permeabilidad de la película más el inverso de la permeabilidad del tejido. El sistema de ecuaciones representado por las ecuaciones 7.119-7.121 se propone para describir el cambio en la concentración de los gases en el interior del tejido, tomando en consideración el efecto de la temperatura, la humedad relativa y la permeabilidad total.

$$\frac{\Delta O_{2int}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left\{ \frac{(P_0^{Tot,O_2} HR_1^{P_1^{Tot,O_2}} + P_2^{Tot,O_2}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{xV_L} (O_{2atm} - O_{2int}) - \frac{(P_0^{V_{mO_2}} HR_1^{P_1^{mO_2}} + P_2^{V_{mO_2}}) e^{\frac{1}{T}} \cdot [O_2]_{int} \cdot W}{K_M + (1 + \frac{(CO_2)_{int}}{K_I}) \cdot [O_2]_{int}} \cdot V_L}{V_L} \right\} \quad (7.119)$$

$$\frac{\Delta CO_{2int}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left\{ \frac{(P_0^{Tot,CO_2} HR_1^{P_1^{Tot,CO_2}} + P_2^{Tot,CO_2}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{xV_L} (CO_{2atm} - CO_{2int}) + \frac{(P_0^{V_{mCO_2}} HR_1^{P_1^{mCO_2}} + P_2^{V_{mCO_2}}) e^{\frac{1}{T}} \cdot [O_2]_{int} \cdot W}{K_M + (1 + \frac{(CO_2)_{int}}{K_I}) \cdot [O_2]_{int}} \cdot V_L}{V_L} \right\} \quad (7.120)$$

$$\frac{\Delta H_2O_{int}}{\Delta t} = \left(\frac{PV_L}{RT} \right) \left\{ \frac{(P_0^{Tot,H_2O} HR_1^{P_1^{Tot,H_2O}} + P_2^{Tot,H_2O}) e^{\frac{1}{T}} \cdot A}{xV_L} (HR_{atm} - HR_{int}) P_{sat} \right\} \quad (7.121)$$

ETAPA II

En una segunda etapa se aplicó un análisis de regresión multivariado sobre la P_x , la R_x , la V_m y la β_x . Como la producción de CO_2 debido a un proceso fermentativo no se notó en los datos, incluso a bajos niveles de O_2 , el consumo de O_2 tiene que ser el mismo que la producción de CO_2 relativo al cociente respiratorio (CR). Los parámetros (V_m , K_m and K_i) pueden y deben ser estimados en común.

$$R_{O_2} = \frac{\partial [O_2]_{resp}}{\partial t} = - \frac{V_m \cdot [O_2]}{K_m + \left(1 + \frac{[CO_2]}{K_i}\right) \cdot [O_2]} \quad (7.122)$$

$$R_{CO_2} = \frac{\partial [CO_2]_{resp}}{\partial t} = - \frac{\partial [O_2]_{resp}}{\partial t} \cdot CR$$

De acuerdo a nuestros resultados y a los reportados por Hertog et al. (1999) la temperatura sólo tiene efecto sobre el parámetro V_m , tal efecto puede ser descrito mediante la relación de Arrhenius.

$$k = k_{ref} \cdot e^{\frac{E_a}{R'} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (7.123)$$

El efecto de la HR puede ser analizado con una versión extendida de la ecuación de Arrhenius.

$$V_m = V_{m,ref} \cdot e^{\frac{E_a}{R'} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{ref})} \quad (7.124)$$

Se encontró que los parámetros $V_{m,ref}$, k_{RH} y E_a son independientes de la temperatura y la humedad relativa. El efecto de la T y la HR puede ser adscrito completamente al parámetro $V_{m,ref}$.

Con respecto a la P_x se encontró que el efecto de T y HR puede ser descrito mediante la siguiente función:

$$P^{gas} = P_{fix}^{gas} + P_{ref}^{gas} \cdot e^{\frac{E_a}{R'} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{ref})} \quad (7.125)$$

La β_{O_2} no cambia apreciablemente con la T y la HR, por lo que puede considerarse constante. Sin embargo la misma ecuación utilizada para describir la P_x puede ser aplicada para describir la β_x .

$$\beta^{gas} = \beta_{fix}^{gas} + \beta_{ref}^{gas} \cdot e^{\frac{E_a}{R'} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{ref})} \quad (7.126)$$

Es sorprendente y al mismo tiempo prometedor, que el efecto de la T en combinación con la HR pueda ser descrito aplicando la misma función sobre la P_x y la β_x para cada uno de los tres gases. De igual forma el efecto de la T y la HR sobre la V_m puede ser descrito con la misma función.

Los parámetros V_m , K_m and K_i para R_{O_2} y R_{CO_2} fueron estimados como constantes del análisis multirespuesta, análisis de regresión no lineal multivariado (Genstat, Rothamsted, Reino Unido) (Tabla 7.2). V_m se incrementó con el aumento en la temperatura con una energía de activación bastante alta comparada con los efectos de permeansa del tejido, V_m también se incrementa con el aumento en la humedad relativa lo cual puede observarse en el valor negativo de k_{RH} .

Tabla 7.2. Resultados del análisis de regresión no lineal aplicado a la velocidad de respiración basado en las ecuaciones 7.122 y 7.124 para consumo de O_2 y generación de CO_2 simultáneamente.

	Estimado	s.e.
RQ	1.1426	0.0164
$V_{m_{ref}}$	37.911	0.885
k_m	3.247	0.351
Ea_m	105.74	1.67
k_{RH}	-0.01961	0.000851
K_i	30.38	3.7
R^2_{adj}	95.7	
Nobs	591	
T_{ref}	20	

s.e. es el error estándar de la media.

Encontramos un coeficiente de correlación bastante significativo entre los datos obtenidos experimentalmente y los generados por la función 7.124 para describir el efecto de la temperatura y la humedad relativa sobre V_m ($R^2_{adj} = 95.7\%$). Los valores de K_m y K_i de R_{O_2} y R_{CO_2} no presentan ninguna tendencia conforme se incrementa la temperatura y la humedad relativa.

En la tabla 7.3 se muestran los resultados obtenidos para la P_x . El coeficiente de correlación (R^2_{adj}) es bastante aceptable, especialmente para la P_{H_2O} . Nuevamente, los estimados del error estándar (s.e.) son todos bajos. El incremento en la P_x con el aumento de la HR puede ser deducido de los valores de k_{RH} ya que todos son negativos. Los valores de la energía de activación son todos positivos, indicando un incremento en la permeabilidad con el aumento en la temperatura (tabla 7.3). La parte fija de la P_x fue establecida a la mitad del valor mínimo obtenido en los experimentos

Tabla 7.3. Resultados del análisis de regresión no lineal para la P_x al O_2 , CO_2 y vapor de H_2O basados en la ecuación 7.128.

	O_2		CO_2		H_2O	
	Estimado	s.e.	Estimado	s.e.	Estimado	s.e.
P_{ref}	6.7599	0.08557	19.9267	0.24814	2.3825	0.13173
P_{fix}	2.1600	fixed	5.5543	Fixed	0.5174	fixed
k_{RH}	-0.027986	0.001760	-0.020399	0.001722	-0.094001	0.005468
E_a	11.2839	1.38129	17.3430	1.46545	49.0596	3.82489
R^2_{adj}	88.10		87.16		93.10	
RH_{ref}	75		75		75	
N_{obs}	48		48		48	
T_{ref}	20		20		20	
Factor de normalización para todos los valores de permeabilidad de la película						
	·1E3		·1E3		·1E-14	

s.e. es el error estándar de la media .

La β_{O_2} cambia ligeramente dentro del rango de temperatura y humedad relativa aplicado. Esto se refleja en un valor muy pequeño de k_{RH} y en el valor tan bajo y negativo de la energía de activación (E_a). Esto también explica la baja relación ($R^2_{adj}= 60\%$) por parte del análisis estadístico (Tabla 7.4).

Tabla 7.4. Resultados del análisis de regresión no lineal para la permeansa del tejido al O_2 , CO_2 y vapor de H_2O basados en la ecuación 7.129.

	O_2		CO_2		H_2O	
	Estimado	s.e.	Estimado	s.e.	Estimado	s.e.
P_{ref}	5.3169	0.02082	2.0431	0.05900	2.7573	0.03427
P_{fix}	2.4365	Fixed	0.4165	fixed	0.7231	fixed
k_{RH}	0.004565	0.000712	0.038123	0.003143	0.032524	0.002008
E_a	-3.0559	0.55403	-24.6782	2.19607	12.7659	1.55695
R^2_{adj}	59.60		86.38		88.62	
T_{ref}	20		20		20	
RH_{ref}	75		75		75	
N_{obs}	48		48		48	
Factor de normalización para todos los valores de permeansa del tejido						
	·1E-10		·1E-9		·1E-15	

s.e. es el error estándar de la media.

La β_{CO_2} exhibe una larga dependencia de la temperatura y la humedad relativa, por lo cual se obtuvo una correlación aceptable (86.4%) (Tabla 7.4). En general se puede indicar que la información contenida en estos datos no es absolutamente suficiente para desarrollar un modelo adecuado que tenga su raíz en la teoría, y solamente los modelos estadísticos podrían ser aplicados. Los cambios en la β_{O_2} y

la β_{CO_2} debido a cambios en la humedad relativa son pequeños y aparentemente lineales. Sin embargo, la β_{H_2O} mostró un incremento claramente exponencial con respecto a la temperatura y la humedad relativa, resultando en una correlación del 88.6%. Todos los errores estándar de los estimados son relativamente pequeños.

Debido a que poca información es contenida en los datos, no todos los parámetros pueden ser estimados simultáneamente, la parte fija de la β_x fue establecida a la mitad del valor mínimo obtenido en los experimentos. Al analizar los valores de energía de activación, el valor negativo obtenido para la β_{O_2} y la β_{CO_2} indica que estas decrecen conforme incrementa la temperatura. El valor positivo en la energía de activación para la β_{H_2O} describe un incremento en la permeansa al incrementar la temperatura.

Nuevamente se encontró que las funciones propuestas (7.122-7.126) propiamente describen el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la P_x , β_x y V_m . En base a este análisis se propuso el modelo 2 conformado por el siguiente sistema de ecuaciones (130-132).

$$\frac{dO_{2\text{pkg}}}{dt} = \left(\frac{F P_{\text{fix}}^{\text{gas}} + F P_{\text{ref}}^{\text{gas}} \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{\text{ref}})}}}{x \cdot V_L} \cdot A (O_{2\text{um}} - O_{2\text{pkg}}) - \frac{V_{m,\text{ref}} \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{\text{ref}})}}}{K_M + \left(1 + \frac{(CO_{2\text{pkg}})}{K_I}\right)} \cdot [O_2]_{\text{pkg}} \cdot \frac{W}{V_L} \right) \quad (7.122)$$

$$\frac{dCO_{2\text{pkg}}}{dt} = \left(\frac{F P_{\text{fix}}^{\text{gas}} + F P_{\text{ref}}^{\text{gas}} \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{\text{ref}})}}}{x \cdot V_L} \cdot A (CO_{2\text{um}} - CO_{2\text{pkg}}) - \frac{V_{m,\text{ref}} \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{\text{ref}})}}}{K_M + \left(1 + \frac{(CO_{2\text{pkg}})}{K_I}\right)} \cdot [O_2]_{\text{pkg}} \cdot CR \cdot \frac{W}{V_L} \right) \quad (7.123)$$

$$\frac{dH_2O_{\text{pkg}}}{dt} = \left(\frac{F P_{\text{fix}}^{\text{gas}} + F P_{\text{ref}}^{\text{gas}} \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{\text{ref}})}}}{x \cdot V_L} \cdot A \cdot P_{\text{sat}} \cdot (HR_{\text{um}} - HR_{\text{pkg}}) - \frac{V_{m,\text{ref}} \cdot e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{\text{ref}})}}}{K_M + \left(1 + \frac{(CO_{2\text{pkg}})}{K_I}\right)} \cdot P_{\text{sat}} \cdot (HR_{\text{pkg}} - HR_{\text{um}}) \cdot \frac{A_{\text{true}}}{V_L} \right) \quad (7.124)$$

Validación del modelo matemático

Para confirmar que el método numérico (Runge-kutta de cuarto orden) utilizado para resolver el sistema de ecuaciones es adecuado, éste se aplicó a los datos generados por Lee et al. (1991) para brócoli empacado en películas de polietileno. La figura 7.1 indica que el sistema numérico describe adecuadamente los cambios en la concentración de gases en el empaque, ya que el perfil generado es igual al reportado por Lee et al. (1991).

La aplicación de los modelos fue evaluada mediante la comparación de los datos experimentales y los datos predichos aplicando el estadístico de tendencia normalizada promedio (mnb), el cual indica el porcentaje de desviación de los datos generados por el modelo con respecto a los datos experimentales (Tabla 7.5).

Los datos experimentales fueron generados al empacar nopales en dos películas de polietileno: PD960 y RS425 (Cryovac®), en atmósfera modificada

pasiva (sin adición de gases) o en atmósfera modificada semiactiva (adicionando 20, 40 y 80 kPa de CO₂ al empaque inmediatamente después de sellarse).

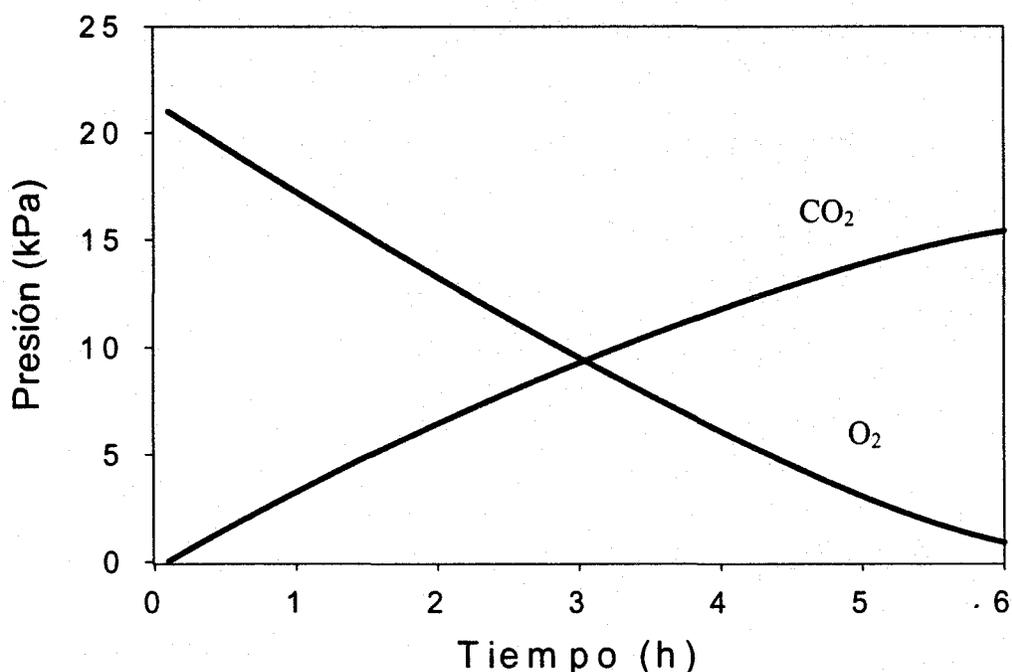


Figura 7.1. Aplicación del método numérico Runge-Kutta aplicado a los datos de Lee et al. (1991).

Tabla 7.5. Descripción del perfil de gases para nopales empacados en AM modelos 1 y 2.

Película y condición de EMAM.	Tendencia normalizada promedio (%) Modelo 1		Tendencia normalizadas promedio (%) Modelo 2	
	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
PD960	-3.40	16.20	23.46	-10.63
RS425	-1.30	24.65	20.92	-7.19
RS425, 20 kPa CO ₂	-4.25	-2.90	-15.17	-14.13
RS425, 40 kPa CO ₂	3.88	-8.86	2.96	-19.23
RS425, 80 kPa CO ₂	10.27	-17.00	6.58	-29.37

En la figura 7.2 se muestra el perfil obtenido con el modelo 1 (a) y el modelo 2 (b) para describir el perfil de gases generado por nopales EMAM pasiva utilizando la película PD960 (Cryovac®). Se puede observar que el modelo 1 predice de forma más adecuada (tabla 7.5) el cambio en la concentración de O₂, mientras que el modelo 2 lo hace para el CO₂.

Al empacar nopales en AM pasiva utilizando la película RS425 (Cryovac) (figura 7.3) los resultados fueron similares a los obtenidos al empacar nopales en la película PD960 en las mismas condiciones. El modelo 1 describe de forma adecuada el perfil de O₂, mientras que el modelo 2 lo hace para el perfil de CO₂.

En el caso de EMAM semiactivas conteniendo 20 kPa de CO₂, inmediatamente después de sellar el empaque (RS425) se puede observar que ninguno de los dos modelos describen en forma adecuada el perfil de gases para esta condición (figura 7.4).

Al empacar nopales en atmósferas modificadas semiactivas a 40 kPa de CO₂ inmediatamente después de sellar el empaque, se puede observar que el modelo 1 describe en forma adecuada el perfil de O₂ y para este sistema, presentando una subestimación en la concentración de CO₂ la cual puede deberse a trastornos metabólicos generados por elevadas concentraciones de CO₂ que el modelo no considera (figura 7.5).

Al aplicar los modelos en condiciones de EMAM semiactiva con una presión inicial de 80 kPa de CO₂ inmediatamente después de sellado el empaque (RS425) ambos modelos describen en forma adecuada el perfil de oxígeno, pero subestiman la concentración de CO₂ (figura 7.6)

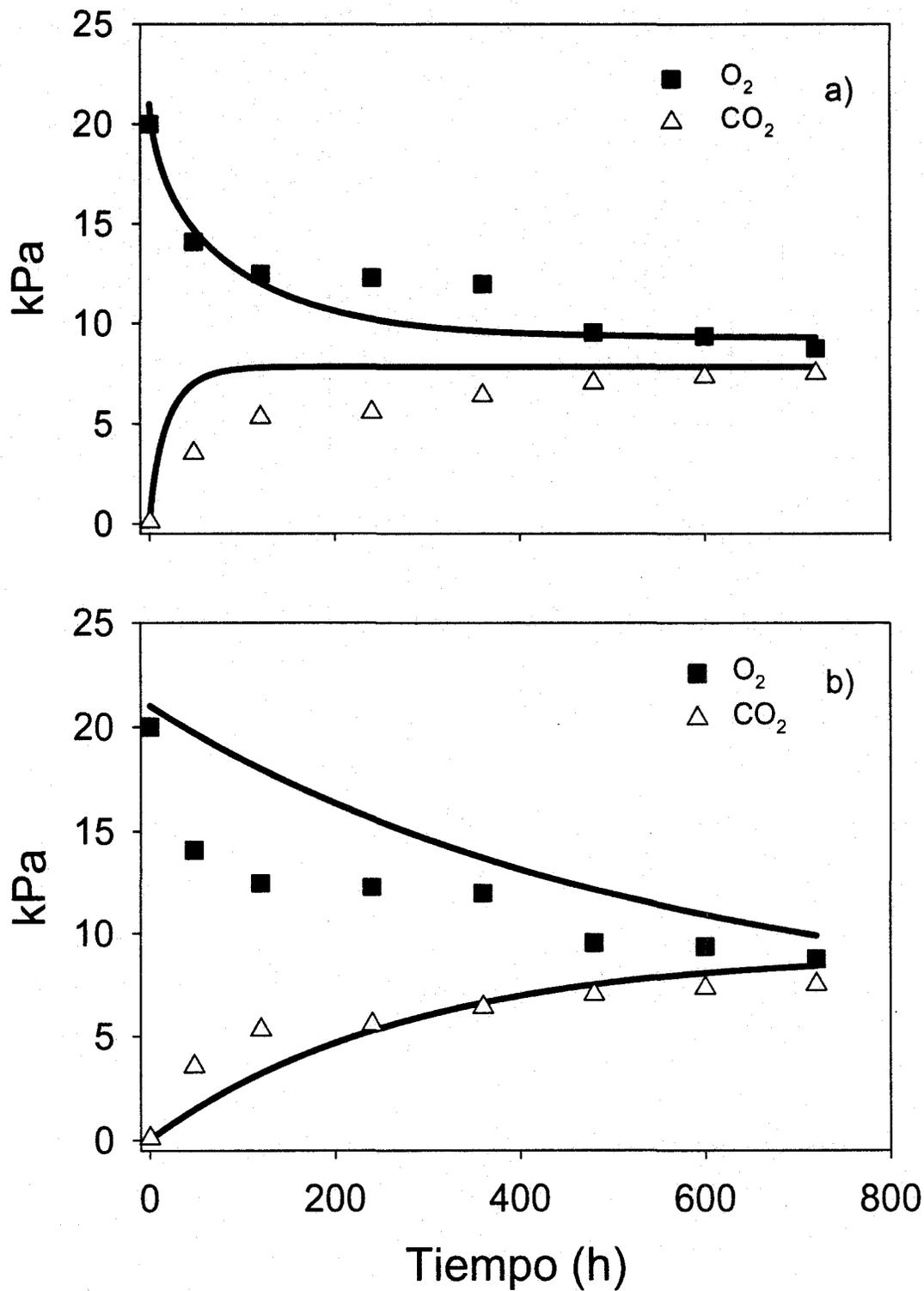


Fig. 7.2. Perfil de gases generado por el modelo 1 (a) y 2 (b) para nopales empacados en AM pasiva utilizando la película PD960. Los símbolos indican datos experimentales, las líneas continuas indican los datos generados por el modelo.

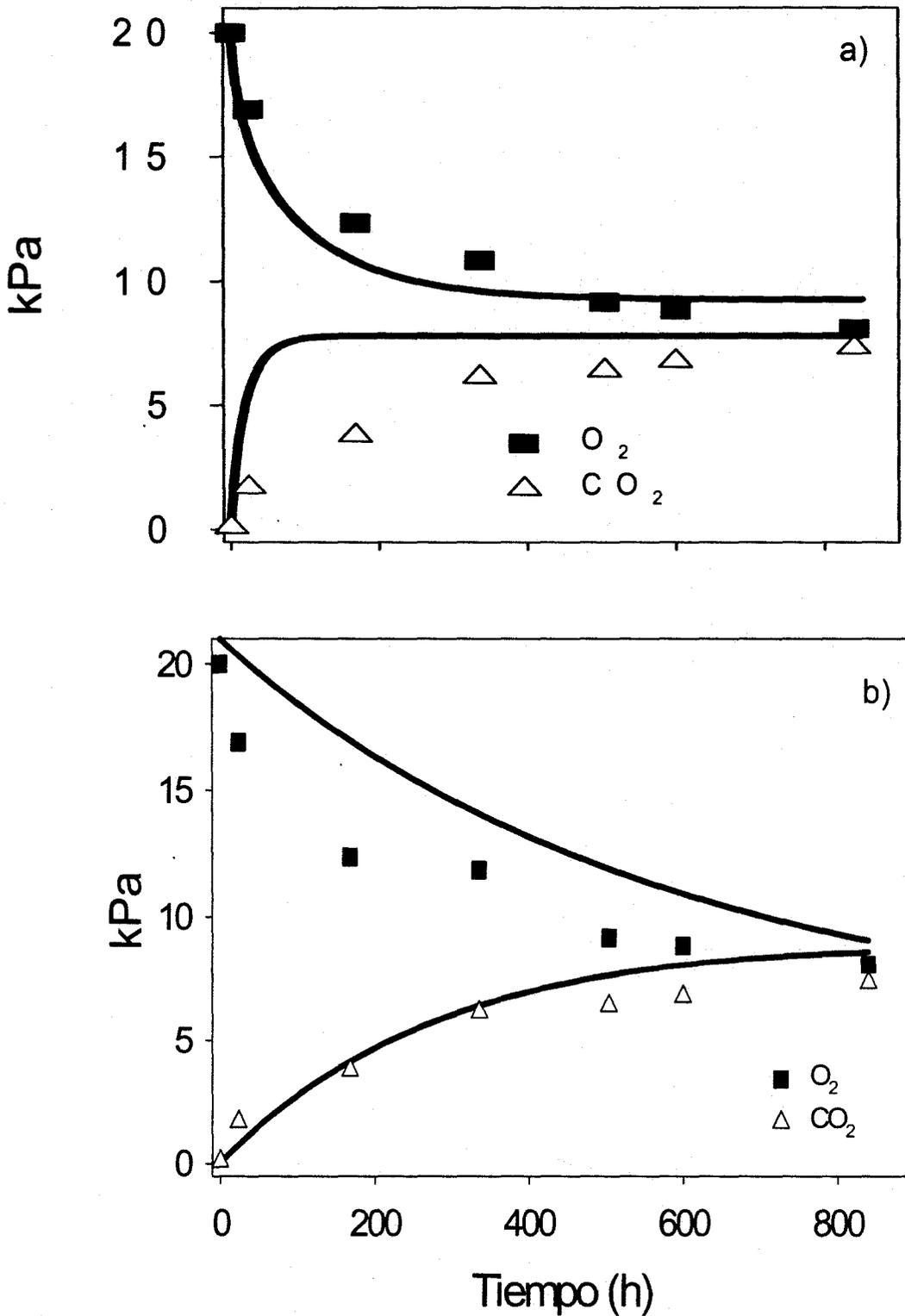


Figura. 7.3. Perfil de gases generado por el modelo 1 (a) y 2 (b) para nopales empacados en AM pasiva utilizando la película RS425. Los símbolos indican datos experimentales, las líneas continuas indican los datos generados por el modelo.

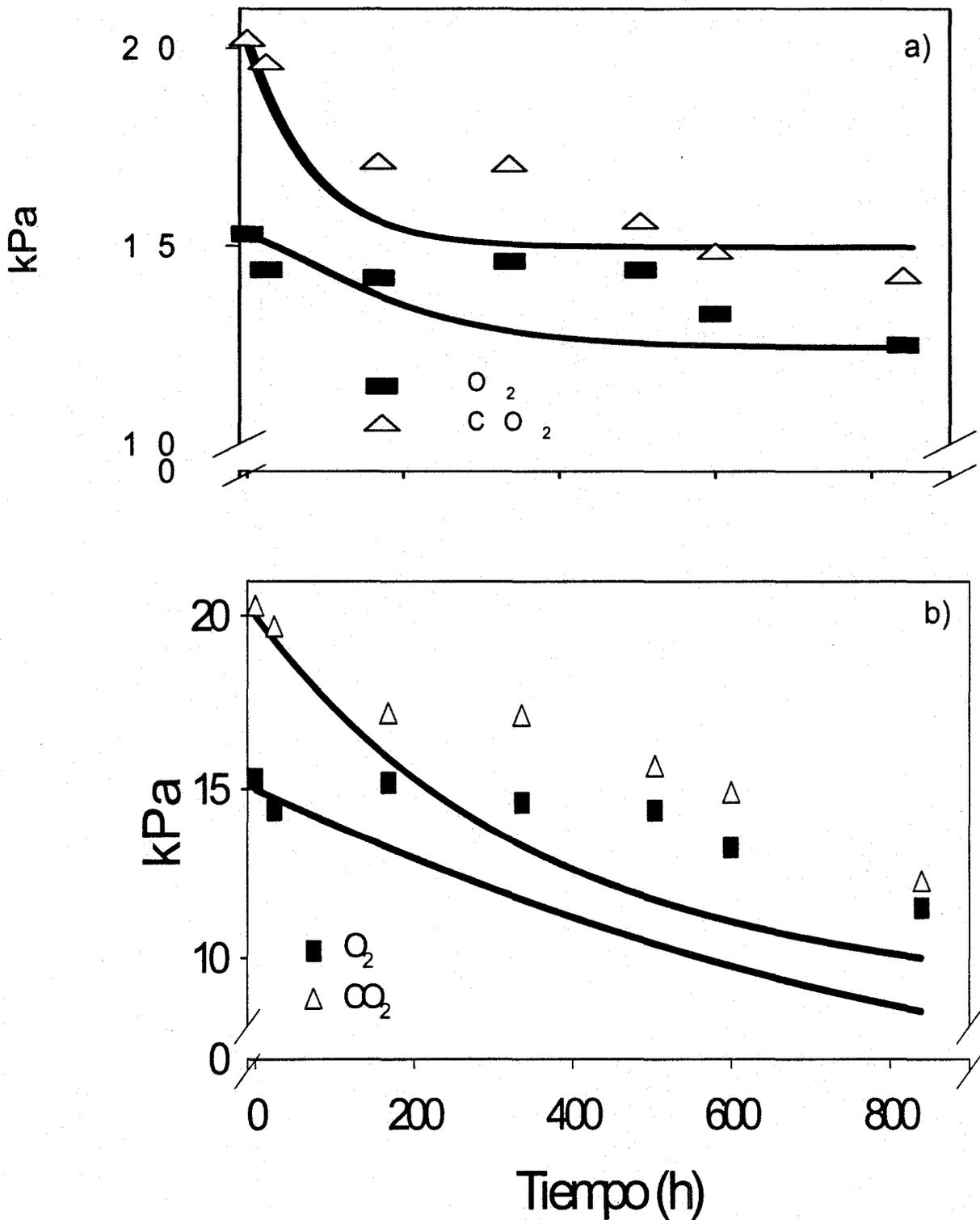


Figura 7.4. Perfil de gases generado por el modelo 1 (a) y 2 (b) para nopales empacados en AM con 20 kPa CO_2 , inmediatamente después de sellar el empaque, utilizando la película RS425. Los símbolos indican datos experimentales, las líneas continuas indican los datos generados por el modelo.

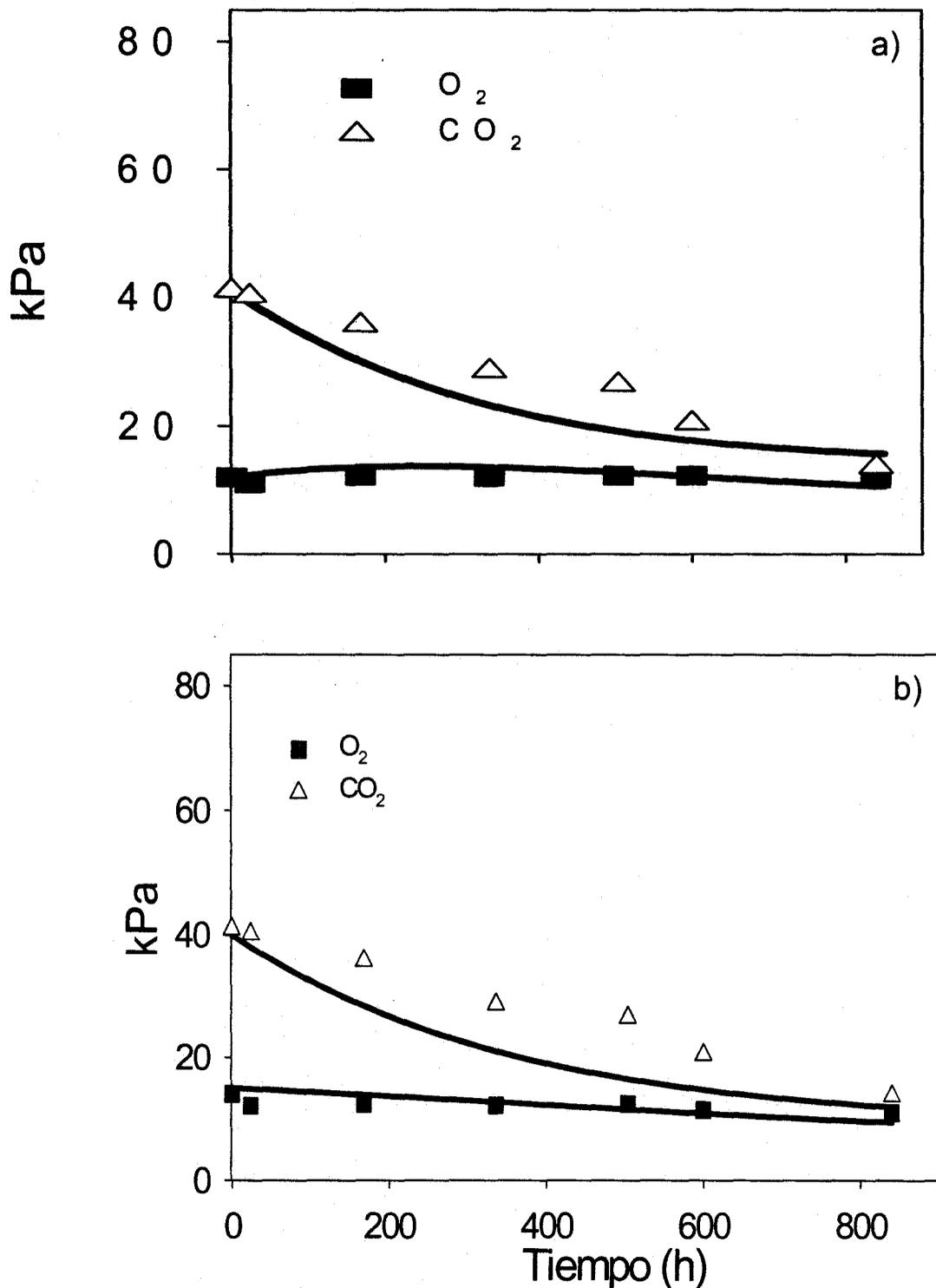


Figura. 7.5. Perfil de gases generado por el modelo 1 (a) y 2 (b) para nopales empacados en AM con 40 kPa CO_2 , inmediatamente después de sellar el empaque, utilizando la película RS425. Los símbolos indican datos experimentales, las líneas continuas indican los datos generados por el modelo.

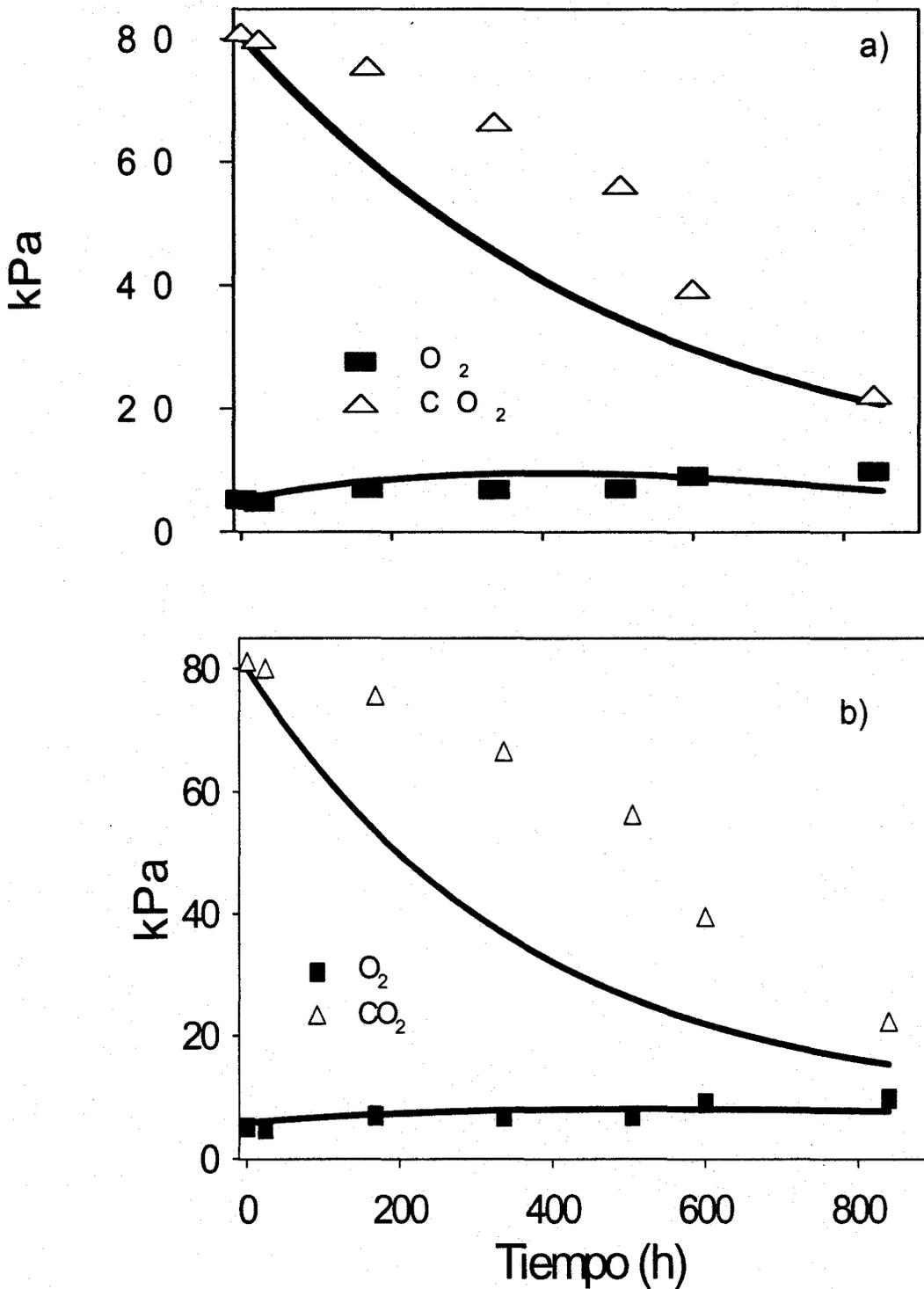


Figura 7.6. Perfil de gases generado por el modelo 1 (a) y 2 (b) para nopales empacados en AM con 80 kPa CO_2 , inmediatamente después de sellar el empaque, utilizando la película RS425. Los símbolos indican datos experimentales, las líneas continuas indican los datos generados por el modelo.

Conclusiones

Se generaron dos modelos que describen la evolución de los gases durante el empacado de nopales en atmósferas modificadas pasivas y semiactivas, tomando en consideración el efecto de la temperatura y la humedad relativa sobre la R_x , la V_m , P_x y la β_x . Los modelos matemáticos fueron validados para el rango de concentración de O_2 que comprende la respiración aerobia $O_2 > 2\%$.

El perfil de O_2 se describe adecuadamente para condiciones de:

Empacado en AM pasiva utilizando la película PD960 $mnb = -3.40$ y utilizando la película RS425 $mnb = -1.30$ y empacado en AM semiactiva con 20 kPa O_2 $mnb = -4.25$ por el modelo 1.

Empacado en AM semiactiva con 40 $mnb = 2.96$ y 80 kPa CO_2 $mnb = 6.58$ por el modelo 2.

El perfil de CO_2 se describe adecuadamente para condiciones de :

Empacado en AM pasiva utilizando la película PD960 $mnb = -10.63$ y utilizando la película RS425 $mnb = -7.19$ por el modelo 2.

Empacado en AM semiactiva con 20 $mnb = -2.90$, 40 $mnb = -8.86$ y 80 kPa CO_2 $mnb = -17.00$ por el modelo 1.

Las siguientes funciones logran describir en forma adecuada el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre la P_{O_2} , P_{CO_2} , R_{O_2} , R_{CO_2} , V_{mO_2} , V_{mCO_2} , β_{O_2} y β_{CO_2} en nopales empacados en atmósferas modificadas

$$Y_x = (P_0 \cdot HR^{P_1} + P_2) \cdot e^{\frac{1}{R'} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{ref})}$$

$$Y^{gas} = Y_{fix}^{gas} + Y_{ref}^{gas} \cdot e^{\frac{Ea}{R'} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} \cdot (RH - RH_{ref})}$$

Bibliografía

- Banks, N.H. and Nicholson, S. E., 2000. Internal atmosphere composition and skin permeance to gases of pepperfruit. *Postharvest Biology and Technology*, 18: 33-41.
- Barron, C., Varoquaux, P., Guilbert, S. Gontard, N. and Gouble, B., 2002. Modified atmosphere packaging of cultivated mushroom (*Agaricus bisporus* L.) with hydrophilic films. *Journal of Food science*, 67 (1): 251-255.
- Beaudry, R. M., Cameron, A. C., Shirazi, A. and Lange, D. L., 1992. Modified atmosphere packaging of blueberry fruit: Effect of temperature on packages oxygen and carbon dioxide. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 117: 436-441.
- Cameron, A. C., Boylan-Pet, W. and Lee, J., 1989. Design of modified atmosphere packaging systems: modeling oxygen concentrations whitening sealed packages of tomato fruit. *Journal of Food Science*, 54: 1416-1423.
- Cameron, A. C., Beaudry, R. M., Banks, N. H. and Yelanich, M. V., 1994. Modified-atmosphere packaging of blueberry fruit: Modeling respiration and packages

- O₂ partial pressures as a function of temperature. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 119: 534-539.
- Cameron, A. C., Talasila, P. C. and Joles, D. W., 1995. Predicting film permeability needs for modified atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. *HortScience*, 30: 25-34.
- Deily, K. R. and Rizvi, S. S. H., 1981. Optimization of parameters for packaging of fresh peaches in polymeric films. *Journal of Food Processing*, 5 (1): 23-41.
- Emond, J. P., Caataigne, F., Toupin, C. J. and Désilets, D., 1991. Mathematical model of gas exchange in modified atmosphere packaging. *Trans ASAE*. 34: 239-245.
- Exama, A., Arul, J., Lencki, R.W., Lee L.Z. and Toupin, C., 1993. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Journal of Food Science*, 53 (6): 1365-1370.
- Fishman, S., Rodov, V. Peretz, J. and Ben-Yehoshua, S. 1995. Model for gas exchange dynamics in modified-atmosphere packages of fruits and vegetables. *Journal of Food Science*, 60 (5): 1078-1087.
- Fishman, S., Rovod, V. and Ben-Yoshua, S. 1996. Mathematical model for perforation effect on oxygen and water vapor dynamics in modified-atmosphere packages. *Journal of Food Science*, 61 (5): 956-961.
- Gong, S. and Corey, K. A., 1994. Prediction steady-state oxigen concentration in modified-atmosphere packages of tomatoes. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 119 (3): 546-550.
- Hayakawa, K., Henig, Y. S. and Gilbert, S.G., 1975. Formulae for predicting gas exchange for fresh products in polymeric film packaging. *Journal of Food Science*, 40: 186-191.
- Henig, Y. S. and Gilbert, S.G., 1975. Computer analysis of the variables affecting respiration and quality of produce package in polymeric film. *Journal of Food Science*, 40: 1033-1035.
- Hertog, M.L.A.T.M., Peppelenbos H.W., Evelo R.G. and Tijskens L.M.M., 1999. A dynamic and generic model of gas exchange of respiring produce: the effects of oxygen, carbon dioxide and temperature. *Postharvest Biology and Technology* 14: 335-349
- Holman, J.P., 1976. Heat transfer. Pp. 235-272. New York: Mc-Graw Hill.
- Hong S. and Kim, D., 2001. Influence of oxygen concentration and temperature on respiration characteristics of fresh-cut green onion. *International Journal of Food Science and Technology*, 36: 283-289.
- Jurin, V. and Karel, M., 1963. Studies on control respiration of McIntosh apples by packaging methods. *Food Technology*, 17: 104-108.
- Kang, J.S. and Lee, D.S., 1998. A kinetic model for transpiration of fresh produce in controlled atmosphere. *Journal of Food Engineering*, 35, 65-73.
- Karel, M., P. Issenberg, L. Ronsivalli, C. and Jurin, V. 1962. Application of gas chromatography to the measurement of gas permeability of packaging materials. Presented at IFT Annual Meeting, June 13, 1962, Miami Beach, Fla.

- Lakin, W. D., 1987. Computer-aided hermetic package design and self life prediction. *Journal of Packaging Technology*, 1 (3): 82-88.
- Lee, D. S., Kang J. S. and Renault, P., 2000. Dynamics of internal atmosphere and humidity in perforated packages of peeled garlic cloves. *International Journal of Food Science and Technology*, 35: 455-464.
- Lee, D. S. Hagggar, P. E., Lee, J. and Yam, K. L., 1991. Model for fresh products respiration in modified atmosphere based on principles of enzyme Kinetics. *Journal of Food Science*, 56 (6): 1580-1585.
- Mahajan, P. V. and Goswami, T. K., 2001. Enzyme Kinetics Based Modelling of respiration rate of apple. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 79 (4):399-406.
- Makino, Y. Iwasaki K. and Hirata, T., 1997. Application on transition state theory in model development for temperature dependence of respiration of fresh produce. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 67: 47-59.
- Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P. 1994. Design of perforated polymeric packages for the modified atmosphere storage of fresh fruit and vegetables. 1991 IFT Annual meeting papers 21-28.
- Marcellin, P., 1974. Conservation des fruit legumes en atmosphere controlee, a l'aide de membranes de polymers. *Revaue Gen. Froid* 3: 217.
- Osswald, T. A. and Menges, G. 1996. *Materials Science of polymers for Engineers*. Hanser Publisher, Munich Vienna New York.
- Pfeiffer, C., D'Aujourd'hui, J. W., Juris, W. J. and Escher F., 1999. Optimizing Food Packaging and shelf life. *Food Technology*, 53 (6): 52-59.
- Salvador, M. L., Jaime, P. and Oria, R., 2002. Modeling O₂ and CO₂ exchange dynamics in modified atmosphere packaging of burlat cherries. *Journal of Food Science*, 67 (1): 231-235.
- Song, Y., Kim, H. K. and Yam, K. L., 1992. Respiration rate of Blueberry in modified atmosphere at various temperature. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 117 (6): 925-929.
- Talasila, P. C., 1992. Modeling MA packaging under varying surrounding temperature. Paper 92-6572. American Society for Agricultural Engineering, St. Joseph, Mich.
- Talasila, P. C., Cameron, A. C. and Joles, D., 1994. Frequency Distribution of steady-state oxygen partial pressures in modified atmosphere packages of cut Broccoli. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 119 (3): 556-562.
- Talasila, P. C., Chau, K. V. and Brecht, J. K., 1995. Design of rigid modified atmosphere packages for fresh fruits and vegetables. *Journal of Food Science* 60: 758-761, 769.
- Talasila, P. C. and Cameron, A. C., 1997. Free-volume changes in flexible, hermetic packages containing respiring produce. *Journal of Food Science*, 62 (4): 659-664.
- Tolle, W. E., 1971. Variables affecting film permeability requirements for modified-atmosphere storage of apples. USDA-ARS tech. Bull. 1422.U. S. Dept. of agriculture, Washington, DC.
- Veeraju, M. and Karel, M., 1966. Controlling atmosphere in fresh-fruit package. *Modern Packaging* 40: 168, 170, 172, 174, 254.

- Vieth, W. R., 1991. Diffusion In and Through Polymers. Hanser, New York.
- Yang, C. C. and Chinnan, M. S., 1988. Modeling the effect of O₂ and CO₂ on respiration and quality of stored tomatoes. Trans. ASAE, 31, 920-5.
- Zhu, M, Chu, C. L., Wang, S. L. and Lencki, R. W., 2002. Predicting oxygen and carbon dioxide partial pressures within modified atmosphere packages of cut rutabaga. Journal of Food Science, 67 (2): 714-720.

CONCLUSIONES GENERALES

1. Se logró integrar mediante funciones (1 y 2) el efecto de la temperatura (T) y la humedad relativa (HR) sobre la permeabilidad de la película (P_x), la velocidad de respiración (R_x), la máxima velocidad de respiración (V_{mx}) y la permeancia del tejido a los gases β_x para el sistema de nopales empacados en atmósferas modificadas (AM).

$$Y_x = (P_0 \cdot HR^{p1} + P_2) \cdot e^T \quad (1)$$

$$Y^{\text{gas}} = Y_{\text{fix}}^{\text{gas}} + Y_{\text{ref}}^{\text{gas}} \cdot e^{\frac{Ea}{R'} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) - k_{RH} (RH - RH_{\text{ref}})} \quad (2)$$

2. El perfil de O_2 generado por el modelo 1 (aplicación de la función 1) describe adecuadamente las condiciones de:

EMAM pasiva utilizando la película PD960 (mnb= -3.40), EMAM pasiva utilizando la película RS425 (mnb= -1.30) y EMAM semi-activa con 20 kPa CO_2 (mnb= -4.25).

Mientras que el modelo 2 (aplicación de la función 2) lo hace para condiciones de EMAM semi-activa utilizando la película RS425 con 40 (mnb= 2.96) y 80 kPa de CO_2 (mnb= 6.58).

El perfil de CO_2 generado por el modelo 2 describe adecuadamente las condiciones de:

EMAM pasiva utilizando la película PD960 (mnb= -10.63), EMAM pasiva utilizando la película RS425 (mnb= -7.19).

Por su parte el modelo 1 lo hace para condiciones de EMAM semi-activa utilizando la película RS425 con 20 (mnb= -2.90), 40 (mnb= -8.86) y 80 kPa de CO_2 (mnb= -17.00).

3. Con base en estos resultados el modelo puede ser utilizado a nivel industrial y de investigación, para definir las características de permeabilidad, espesor y dimensiones óptimas de la película a emplear para el empacado de productos hortofrutícolas.

4. El modelo permite saber el tiempo necesario para alcanzar condiciones de pseudo-equilibrio en la atmósfera interna del empaque.

5. La celda de difusión construida y la metodología utilizada pueden ser empleadas en la selección y el control de películas de empaque a nivel industrial destinadas a productos alimenticios.



QUIMICA
D.E.P.B.