

Evaluación de Recubrimientos Céreos para Cítricos

Nelson Gutiérrez G. Ing. Agrícola. Msc. Profesor. Universidad Surcolombiana.

Asela Llovera; Dolores Ortola; Amparo Chiralt. Ingenieros Agrícolas. Docentes. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Tecnología de Alimentos. Valencia-España.

Resumen

Para evaluar la permeabilidad de recubrimientos céreos que presentan dificultades para formar films aislados de características apropiadas para su evaluación, es necesario recurrir a materiales soporte altamente permeables. En este trabajo se han implementado y puesto a punto dos métodos para determinar la permeabilidad de materiales soporte, que posteriormente podrán ser utilizados para el análisis de las propiedades barrera del propio recubrimiento. El primero de ellos se basa en el método gravimétrico ASTM E 96-00 para determinar permeabilidad al vapor de agua, se ha puesto a punto el método ligeramente modificado y se han determinado las propiedades de un material hidrofílico, la celulosa, estudiándose la influencia de la humedad relativa y la temperatura. El segundo método puesto a punto permite determinar la permeabilidad al CO₂ mediante un método dinámico con análisis cromatográfico de las corrientes difundidas a través del film. La verificación del método se ha llevado a cabo determinando la permeabilidad al gas de un material hidrofóbico, polietileno de baja densidad (LDPE).

Abstract

High permeance support films are necessary to measure the permeability of wax coatings unable to make isolated films that are suitable for its evaluation. Two methods for the permeability determination of support films that are likely to be used for the measurement of coatings barriers properties, have been implemented and standardized. First one is a gravimetric method for the water vapor permeability according to ASTM E 96-00 method. This method slightly modified, has been standardized and employed for the determination of the properties of an hydrophilic material, such as cellophane. The influence of relative humidity and temperature was studied. The second standardized method allowed the determination of CO₂ permeability by a dynamic method through the application of gas chromatography for analysis of gas permeating through the film. This method was evaluated by gas permeability determination of an hydrophobic material, low density polyethylene (LDPE).

Materiales Métodos

Permeabilidad al vapor de agua

El método puesto a punto para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua de un film, es una modificación del método gravimétrico ASTM E96-00 (ASTM, 2000). Para ello se utilizaron unas cámaras o celdas de un material anticorrosivo e impermeable al agua (metacrilato), consistentes en un cilindro y una corona circular del mismo material en cuya unión se coloca un anillo de goma para garantizar la estanqueidad. Ambas, cámara y corona quedan conectadas entre sí por un orificio circular y simétrico de aproximadamente 5 cm de diámetro. En él se ubicará el material a estudiar, quedando perfectamente delimitada el área expuesta al flujo. Para acelerar el paso de vapor de agua a través del material y a la vez evitar la formación de una lámina estacionaria de aire por encima del mismo, se ubicaron en la parte superior de la celda unos pequeños ventiladores tipo CPU Y.S. TECH 12 V. (Cano, 2001).

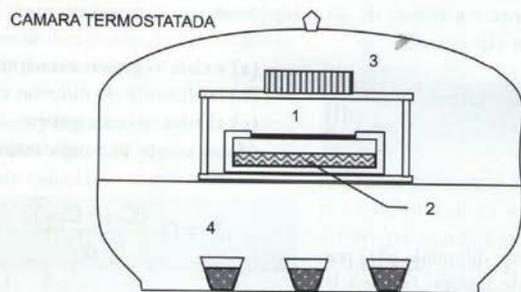
El material analizado fue un film no barnizado de celulosa regenerada Rayophane 300P (UCB Films-La Cellophane Española S.A.), de nombre comercial Celofán. Antes de comenzar las experiencias, se extendió sobre él una película de agua con la ayuda de un rodillo de espuma, con el fin de simular las condiciones en que comúnmente se aplicarán los recubrimientos cerosos o comestibles. Esta lámina de agua se dejó secar a temperatura ambiente.

Se ha determinado la permeabilidad al vapor de agua del material bajo distintas condiciones ambientales (temperatura y gradiente de humedad relativa). La tabla 1 presenta las diferentes combinaciones de temperatura y humedad relativa definidas para el estudio.

El gradiente de humedades relativas se consiguió ubicando en el interior de la celda de medida una lámina de agua de espesor suficiente para asegurar el 100% de HR. En el exterior se ubicaron diferentes disoluciones sobresaturadas de sales de acuerdo a la humedad requerida. Todo el conjunto se mantuvo en el interior de una cámara termostataada modelo HotcoldM (Pselecta/Barcelona España) (Figura 1).

Tabla 1. Condiciones de temperatura y humedad relativa definidas para determinar la permeabilidad al vapor de agua del celofán.

	TEMPERATURA (°C)			
	5	15	28	37
Δ HR (%)	100/75	100/75	100/75	100/75
	100/51	100/51	100/51	100/51
	100/23	100/23	100/23	100/23
	100/0	100/0	100/0	100/0



1 Material a estudiar, 2 Agua, 3 Ventilador, 4 Solución sobresaturada de sal

Figura 1. Esquema montaje para determinación de permeabilidad al vapor de agua.

Permeabilidad al CO₂

Se ha determinado la permeabilidad al CO₂ de un material de soporte, polietileno de baja densidad 100% (LDPE) (UCB. Films - La Cellophane Española S.A.).

Para ello se ha puesto a punto un método dinámico con análisis cromatográfico del espacio de cabeza.

Se han construido unas celdas de muestreo en metacrilato (figura 2). Cada una de ellas consta de dos cámaras entre las cuales se coloca una sección circular del material a estudiar. Por la cámara inferior, con un volumen de 12673,4 mm³, se hicieron

circular 6,0 mL/min de CO₂ con una pureza cercana al 100% y sin presencia de humedad. Por la cámara superior, cuyo volumen es de 29185,3 mm³, circulan 15 mL/min de un gas inerte (N₂) con una pureza cercana al 100% y también sin presencia de humedad.

En esta cámara superior se encuentra una tercera salida de gas conectada a un Micro Cromatógrafo de gases Hewlett Packard M200 modelo G2890A, de muestreo automático por aspiración, con una columna MS5A (para el análisis de O₂) y una columna del tipo OPM-PU08 (para análisis de CO₂, vapor de agua, volátiles y otros), con Helio (99,9%) como gas portador (8 mL/min). Las dimensiones de las columnas son respectivamente 4 m x 0,320 mm (D.I.) y 8 m x 0,320 mm (D.I.).

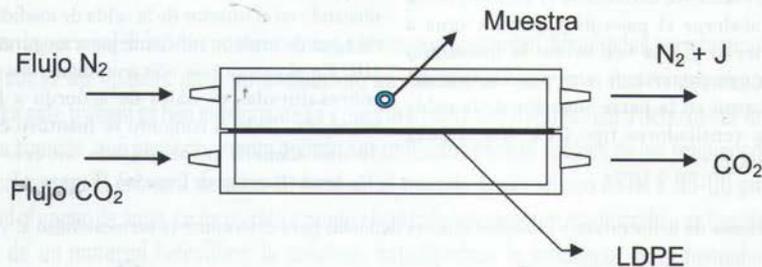


Figura 2. Esquema celda de muestreo CO₂.

Cálculo de permeabilidades

Según la primera ley de Fick, la difusión unidireccional de un componente *i* a través de un film viene dado por la ecuación (1):

$$J_i = \frac{\partial m_i}{A \cdot \partial t} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (1)$$

Siendo:

J_i: flujo o cantidad del componente difundido (∂m_i) por unidad de área (*A*) y unidad de tiempo (∂t) en la dirección *z*.

D_i: difusividad molecular del componente a través del film.

($\partial C_i / \partial z$): gradiente de concentración en la dirección *z*.

La ecuación (1) puede integrarse bajo las siguientes hipótesis:

- (a) existe régimen estacionario
- (b) coeficiente de difusión constante
- (c) el film es homogéneo
- (d) no existe una capa estanca de aire sobre el film.

$$J_i = D_i \frac{(C_{i1} - C_{i2})}{e} \quad (2)$$

Donde *J_i* describe el flujo del componente *i* en régimen estacionario, *C_{i1}* y *C_{i2}* son las concentraciones de gas en ambas superficies del film y *e* el espesor del film.

Teniendo en cuenta la ley de Henry, las concentraciones de i pueden expresarse en función de su solubilidad (S_i) y su presión parcial (p_i), de forma que la ecuación (2) puede expresarse como:

$$J_i = (D_i \cdot S_i) \frac{(p_{i1} - p_{i2})}{e} \quad (3)$$

Usualmente, para describir la transferencia de materia a través de un film se emplea el término de permeabilidad (P_i) equivalente al producto de la solubilidad del componente transferido por su coeficiente de difusión, de forma que:

$$J_i = P_i \frac{(p_{i1} - p_{i2})}{e} \quad (4)$$

Con la metodología aplicada en cada uno de los ensayos realizados se determinó el flujo de componente i (vapor de agua y CO_2), calculándose, mediante la ecuación 4 las correspondientes permeabilidades (P_w y P_{CO_2}).

Resultados y Discusión

Permeabilidad al vapor de agua

Con el método experimental de la ASTM E96 se determinó la variación del peso de la celda de muestreo con respecto al tiempo en cada una de las condiciones estudiadas. Representando gráficamente m_w vs. τ se obtiene una serie de puntos con tendencia lineal cuya pendiente representa $(\partial m_w / \partial \tau)$ (Figura 3).

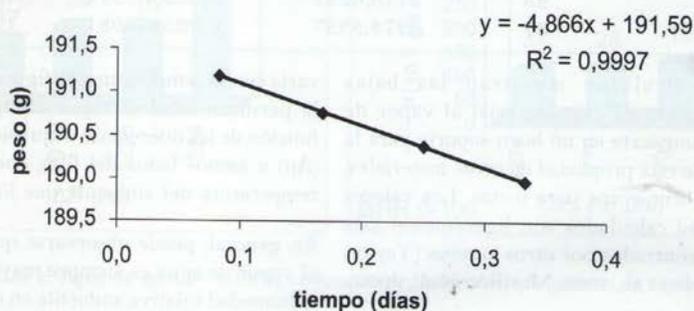


Figura 3. Pérdida de peso de la celda de medida con respecto al tiempo a 28 °C y ΔHR 100/25.

Por tanto, el flujo J_w (g agua/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$), denominado según este método WVTR (tasa de transmisión de vapor de agua), puede obtenerse dividiendo dicha pendiente por el área efectiva de transferencia.

Conocidas las presiones parciales de agua a ambos lados del film, la permeabilidad (P_w), expresada en (g agua/ $\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) puede calcularse como.

$$P_w = \frac{J_w \cdot z}{(p_1 - p_2)} = \frac{J_w \cdot z}{p_s(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (5)$$

Donde:

p_s : Presión de saturación a la temperatura de trabajo (Pa).

φ : Humedad relativa del aire en tanto por uno (decimal).

La Tabla 2, resume los resultados obtenidos para la permeabilidad al vapor de agua del celofán a diferentes condiciones de temperatura y gradiente de humedad relativa, indicando para cada condición la fuerza impulsora, definida como la diferencia de presión parcial a ambos lados del film.

Tabla 2. Permeabilidad del celofán al vapor de agua.

ΔHR %	T °C	ΔP Pa	WVTR g/s m ²	P g/s m Pa
75/100	5	218,0283	0,00429213	3,24773 E-10
75/100	15	426,1264	0,008163079	3,56109 E-10
75/100	28	944,6558	0,012613079	2,58968 E-10
75/100	37	1568,3839	0,017400579	2,21236 E-10
54/100	5	401,1720	0,006030787	2,88564 E-10
53/100	15	801,1177	0,010036343	2,44237 E-10
52/100	28	1813,7392	0,017768287	1,89027 E-10
51/100	37	3074,0325	0,027056713	1,66825 E-10
25/100	5	654,0848	0,010036273	2,976 E-10
24/100	15	1295,4244	0,011725347	1,68313 E-10
23/100	28	2909,5399	0,024325579	1,68843 E-10
23/100	37	4830,6225	0,033637766	1,36107 E-10
0/100	5	872,1130	0,008190463	1,60554 E-10
0/100	15	1704,5058	0,011670752	1,26638 E-10
0/100	28	3778,6233	0,022809317	1,1225 E-10
0/100	37	6273,5357	0,035258981	1,07079 E-10

Los valores calculados muestran las bajas propiedades barrera de este material al vapor de agua, lo que le convierte en un buen soporte para la determinación de esta propiedad en otros materiales, tales como recubrimientos para frutas. Los valores de permeabilidad calculados son ligeramente más altos que los encontrados por otros autores (Taylor, 1986; Martín Polo et al., 1992; Morillón et al., 2000).

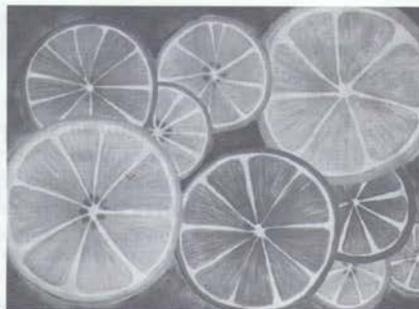
Esto podría explicarse teniendo en cuenta el proceso de humectación previa al que ha sido sometido el material. Según Grigoriev y Chmielewski (1997) el contacto del agua con la celulosa induce la formación de inclusiones nanométricas de agua, también llamadas clusters. Esto produce una desorganización de las cadenas moleculares de celulosa, disminuyendo estos cambios de estructura, la eficiencia como barrera a la permeabilidad del agua.

Puesto que para una misma ΔHR , la presión de vapor

varía con la temperatura, la figura 4 permite analizar la permeabilidad al vapor de agua del celofán en función de las diferencias de presión de vapor de agua (Δp) a ambos lados del film, conjuntamente con la temperatura del ambiente que lo rodea.

En general, puede observarse que la permeabilidad al vapor de agua es siempre mayor cuanto mayor es la humedad relativa ambiente en contacto con el film, debido probablemente a la mayor afinidad del celofán con el agua. Similares resultados fueron observados por Morillon et al. (2000).

Además, los valores de permeabilidad obtenidos en similares rangos de diferencia de presión de vapor resultan ser mayores cuanto más alta es la temperatura, en concordancia con los resultados reportados por Morillon et al. 2000.



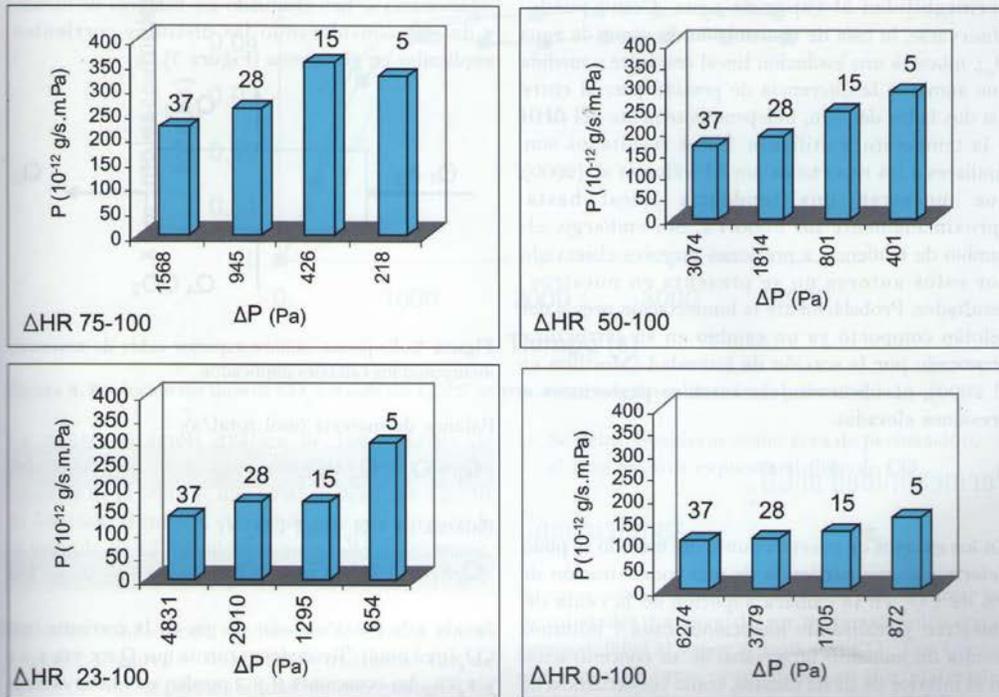


Figura 4. Permeabilidad al vapor de agua del celofán, en función de la diferencia de presión de vapor de agua (Pa).

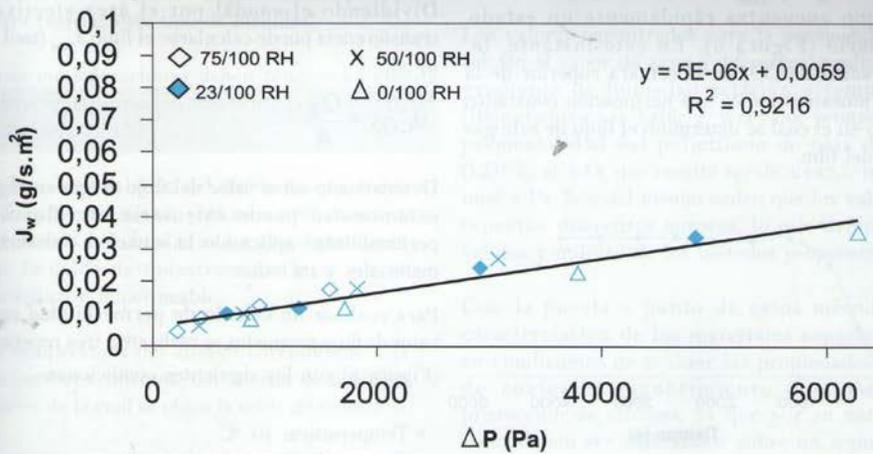


Figura 5. Flujo de vapor de agua a través del celofán en función de la diferencia de presión de vapor de agua.

La figura 5 muestra la influencia de Δp sobre la permeabilidad al vapor de agua. Como puede observarse, la tasa de transmisión de vapor de agua (J_w), muestra una evolución lineal creciente a medida que aumenta la diferencia de presión parcial entre los dos lados del film, independientemente del ΔHR y la temperatura utilizada. Estos resultados son similares a los reportados por Morillon et al. (2000), que muestran una tendencia lineal hasta aproximadamente los 5000 Pa. Sin embargo, el cambio de tendencia a presiones mayores observado por estos autores no se presenta en nuestros resultados. Probablemente la humectación previa del celofán comportó ya un cambio en su estructura provocado por la sorción de humedad (Morillon et al. 2000), no observándose cambios posteriores a presiones elevadas.

Permeabilidad al CO_2

En los ensayos de puesta a punto del método se pudo determinar que partiendo de una concentración de 0% de CO_2 en la cámara superior de la celda de muestreo y realizando mediciones cada 7 minutos, resulta un aumento progresivo de su concentración en el interior de dicha cámara, como consecuencia de la permeación de este gas a través del film de polietileno.

El flujo del gas (J_{CO_2}) a través de la película de polietileno encuentra rápidamente un estado estacionario (Figura 6). En este instante, la concentración de CO_2 en la cámara superior de la celda de muestreo indica una permeación constante, momento en el cual se determinó el flujo de este gas a través del film.



Figura 6. Variación de la concentración de CO_2 en la cámara de medida.

Para la determinación del flujo J_{CO_2} en estado estacionario se han efectuado los balances de materia y de gas, considerando las distintas corrientes implicadas en el sistema (Figura 7).

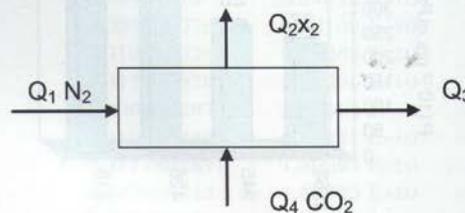


Figura 7. Esquema cámara superior celda de muestreo incluyendo los caudales implicados.

Balance de materia (mol total/s):

$$Q_1 + Q_4 = Q_3 + Q_2 \quad (6)$$

Balance de CO_2 (mol CO_2 /s):

$$Q_1 \cdot x_1 + Q_4 \cdot x_4 = Q_3 \cdot x_3 + Q_2 \cdot x_2 \quad (7)$$

Siendo x la fracción molar de gas en la corriente (mol CO_2 /mol total). Teniendo en cuenta que $Q_1 \cdot x_1 = 0$; $x_4 = 1$ y $x_3 = x_2$, las ecuaciones 6 y 7 pueden escribirse como:

$$Q_4 = \frac{Q_1 \cdot x_2}{1 - x_2} \quad (8)$$

Dividiendo el caudal por el área efectiva de transferencia puede calcularse el flujo J_{CO_2} (mol CO_2 /m².s):

$$J_{CO_2} = \frac{Q_4}{A} \quad (9)$$

Determinado así el valor del flujo de gas en régimen estacionario puede calcularse el valor de la permeabilidad aplicando la ecuación 4 descrita en materiales y métodos.

Para realizar un cálculo de permeabilidad con un valor de flujo promedio, se realizaron tres repeticiones (Figura 8) con las siguientes condiciones:

- Temperatura: 10 °C
- Frecuencia de muestreo: 7 min.
- Flujo CO_2 : 6,0 mL/min.
- Flujo N_2 : 15,0 mL/min.

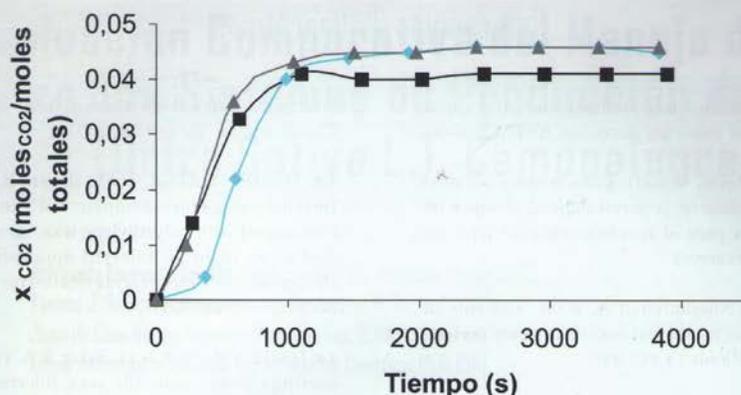


Figura 8. Evolución del flujo de CO₂ a través del LDPE en tres ensayos de determinación de permeabilidad.

La representación gráfica de los valores de concentración de CO₂ encontrados en la cámara superior de la celda de muestreo, indican que a partir de los 1500 segundos, el flujo de este gas a través de la película de LDPE alcanza su estado estacionario, con una concentración promedio de 0,043%.

En estas condiciones y teniendo en cuenta que el espesor promedio del LDPE utilizado fue de $0,118 \cdot 10^{-3}$ m, la permeabilidad de este material de soporte al CO₂ resultó ser de $2429,3 \cdot 10^{-18}$ mol/mm² s Pa, valor del mismo orden que el referenciado por otros autores (Guilbert et al., 1995), lo que demuestra que el método de análisis implementado puede ser útil para realizar este tipo de medidas.

Algunas consideraciones deben tenerse en cuenta para determinar experimentalmente la permeabilidad del polietileno al CO₂:

- La humedad relativa del ambiente que rodea al film de polietileno, será cero (0%) debido a la ausencia de humedad en los gases que fluyen por la celda de muestreo que a su vez es hermética e impermeable.
- La temperatura del ensayo corresponde a la temperatura constante del interior de la nevera dentro de la cual se ubica la celda de muestreo.
- La presión total en ambos lados del film puede considerarse constante e igual a la atmosférica.

- Se debe considerar como área de permeación, el área efectiva expuesta al flujo de CO₂.

Conclusiones

Se han puesto a punto dos métodos para analizar las propiedades barrera de un material polimérico, permeabilidad al vapor de agua y al CO₂. Los valores obtenidos de estas propiedades en dos materiales distintos, celofán en el primer caso y LDPE en el segundo, fueron coherentes con los encontrados en bibliografía, por lo que puede confirmarse la validez de la metodología empleada.

Los valores encontrados para la permeabilidad del celofán al vapor de agua a diferentes condiciones de gradiente de humedad relativa y temperatura (Reportados en la Tabla 2) y el valor promedio de la permeabilidad del polietileno de baja densidad (LDPE) al CO₂ que resultó ser de $2429,3 \cdot 10^{-18}$ mol/mm² s Pa. Son del mismo orden que los valores que reportan diferentes autores, lo que demuestra la validez y utilidad de los métodos propuestos.

Con la puesta a punto de estos métodos y la caracterización de los materiales soporte se está en condiciones de evaluar las propiedades barrera de cualquier recubrimiento destinado a la protección de cítricos, ya que por su naturaleza, éstos deben ser extendidos sobre un soporte para su evaluación.

Referencias Bibliográficas

1. ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. 2000. Std. ASTM E96-00.
2. CANO-Roberto, V. 2001. Caracterización físico-química y medida de la permeabilidad al vapor de agua de ceras para el recubrimiento de cítricos. Trabajo fin de carrera.
3. CHEN S., Nussinovitch A. 2000. The role of xanthan gum in traditional coatings of easy peelers. *Food Hydrocolloids* 14:319-326.
4. CHEN S., Nussinovitch A. 2001. Permeability and roughness determination of wax-hydrocolloid coatings, and their limitations in determining citrus fruit overall quality. *Food Hydrocolloids* 15:127-137.
5. COHEN, E.; Shalom, Y.; Rosenberg I. 1990. Postharvest ethanol buildup and off-flavor in Murcott tangerine fruits. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 115: 775-778.
6. CUQUERELLA-Cayuela, J. 1999. Estado actual de la poscosecha de cítricos. <http://www.siaf.net/actual1.html>
7. DOU, H.; Ismail, M.A.; Petracek, P.D. 1999. Reduction of postharvest pitting of citrus by changing wax components and their concentrations. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 112: 159-163.
8. GUILBERT, S.; Gontard, N.; Cuq, B. 1995. Technology and application of edible protective films. *Packaging Technology and Science* 8: 339-346.
9. GRIGORIEW, H.; Chmielewski, A. G. 1997 X-ray Study of the influence of water on the Cellulose Membrane Structure. *J. Matter Sci. Lett*, 16: 1945-1947.
10. HAGENMAIER, R.D. 1998. Wax microemulsion formulations used as fruit coatings. *Proc. Fla. Hort. Soc.*, 111: 251-255.
11. HAGENMAIER, R.D. 2002. The flavor of mandarin hybrids with different coatings. *Postharvest Biology and Technology*, 24: 79-87.
12. HAGENMAIER, R.D.; Baker, R.A. 1993. Reduction in gas exchange of citrus fruit by wax coatings. *Journal-of-Agricultural-and-Food-Chemistry*. 41 (2): 283-287.
13. HAGENMAIER, R.D.; Baker, R.A. 1994a. Internal gases, ethanol content and gloss of citrus fruit coated with polyethylene wax, carnauba wax, shellac or resin at different application levels. *Proceedings-of-the-Florida-State-Horticultural-Society*; 107: 261-265.
14. HAGENMAIER, R.D.; Baker, R.A. 1996. Edible coatings from candelilla wax microemulsions. *Journal-of-Food-Science*; 61 (3) 562-565.
15. HAGENMAIER, R.D.; Baker, R.A. 1997. Edible coatings from morpholine-free wax microemulsions. *Journal-of-Agricultural-and-Food-Chemistry*. (2): 349-352.
16. MARTIN-Polo, M.; Maugin, C.; Voilley, A. 1992. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. I. Influence of the film preparation technique. *Journal of Agricultural-and Food Chemistry*, 44: 407-412.
17. MARTINEZ-Jávega, J.M.; Cuquerella, J.; Jiménez Cuesta, M., Cervera, L. 1984. Encerado de frutos cítricos. *Revista Levante Agrícola*. 1984, (Vol.1): 511-514 p.
18. MAZZUZ, C.F. 1996. Calidad de frutos cítricos. Tecnidex, técnicas de desinfección S.A. Ediciones de Horticultura S.L.
19. MORILLON, V.; Debeaufort, F.; Capelle, M.; Blond, G.; Voilley, A. 2000. Influence of the physical state of water on the barrier properties of hydrophilic and hydrophobic films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 11-16.
20. PETRACEK, PD; Dou, H.; Pao-S 1998b. The influence of applied waxes on postharvest physiological behavior and pitting of grapefruit. *Postharvest-Biology-and-Technology*; 14 (1) 99-106.
21. TAYLOR, C.C. 1986. "Cellophane", *The Willey Encyclopedia of Packaging Technology*. M. Baker, ed., New York: John Wiley & Sons, p. 159-163.