



**DESARROLLO DE UN EMPAQUE POLIMÉRICO CON
PROPIEDADES ANTI-EMPAÑANTES APROPIADO PARA
LA COMERCIALIZACIÓN DE GULUPA**
(passiflora edulis Sims fo. edulis)

Luis Alejandro Gutiérrez Carranza

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia

2010

**DESARROLLO DE UN EMPAQUE POLIMÉRICO CON
PROPIEDADES ANTI-EMPAÑANTES APROPIADO PARA
LA COMERCIALIZACIÓN DE GULUPA**
(passiflora edulis Sims fo. edulis)

Luis Alejandro Gutiérrez Carranza

Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de:
Magister en Ciencias - Química

Director:

Cesar Augusto Sierra Ávila Ph.D

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá D.C., Colombia

2010

Agradecimientos

Del proyecto

Debido al carácter multidisciplinario del trabajo, estoy muy agradecido con las personas y entidades que colaboraron en el transcurso del proyecto. Indiscutiblemente le agradezco muy cordialmente al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural por la financiación del proyecto bajo el código 2008L3569-3126, que me permitió contar con los medios suficientes para poder ejecutar el proyecto y a la vez sustentar económicamente mis estudios de maestría. También le agradezco a la empresa Ocati por el suministro de la fruta en las ocasiones que la requerimos. En forma particular agradezco a cada uno por la colaboración que me brindo en:

- Planta piloto de ingeniería química por préstamo de equipo e instalaciones para fabricar los empaques.
- Laboratorio de Física aplicada por préstamo de equipo e instalaciones para medir ángulos de contacto.
- Al profesor Ricaurte Rodríguez por su colaboración y consejos en la síntesis química y demás partes del proyecto.
- Al profesor Jairo Perilla por sus enseñanzas y capacitación en el manejo de la extrusora.
- Al grupo de profesores que conforman el panel sensorial por las pruebas sensoriales sobre la gulupa.
- A la profesora Patricia Restrepo por sus enseñanzas y colaboración en el diseño experimental utilizado en el panel sensorial.
- Al profesor Alexander Trujillo por sus enseñanzas y análisis térmicos.
- Al grupo de aditivos naturales de aroma y color (GANAC) por préstamo de refractómetro e instalaciones para almacenar la fruta.
- A los laboratoristas Héctor Castillo y Héctor Medina por préstamo de material de laboratorio.
- A Hugo y Alveiro del taller de química por préstamo de herramienta y mano de obra en diferentes montajes experimentales
- A Luis Rincón por el manejo estadístico de los datos y colaboración con el diseño de experimentos.

Personales

Hacer parte de un proyecto multidisciplinario que se vale de herramientas en distintos campos del conocimiento incluyendo la química, no ha sido una tarea fácil, sin embargo es

grato encontrar que en ese transcurso de derrotas y victorias siempre han existido personas que de una u otra manera han contribuido al mejoramiento en cada etapa, logrando con su valiosa colaboración que poco a poco el número de derrotas se vean disminuidas. Es así que hoy quiero agradecer a todos aquellos que me brindaron su cooperación y ayuda en diferentes circunstancias, a los que me enriquecieron conceptualmente, y por supuesto a los que sembraron valores en mí.

Comenzando con mi núcleo familiar le debo un agradecimiento muy especial a cada integrante de ella, resaltando la labor de mi mamita María Eugenia Carranza Vargas, de mi abuelita Betulia Vargas de Carranza, de mi madrina Martha Gloria Carranza y de mi hermana Claudia Marcela Gutiérrez Carranza, ellos constituyen mi punto básico de soporte sentimental y emocional y siempre han estado allí para brindarme su apoyo incondicional.

Igualmente les agradezco intensamente a todos los integrantes del grupo de Macromoléculas que son mi segunda familia, sin temor a equivocarme soy consciente que no pude haber ingresado a un mejor grupo de investigación, en el encontré aprendizaje, diversión, trabajo en equipo y amistad. Estoy muy agradecido con los profesores Cesar Sierra y Ricaurte Rodríguez por sus enseñanzas y amistad, que me han hecho trabajar con entusiasmo y responsabilidad en un entorno muy familiar y libre de presiones. También le agradezco al profesor Cristian Ochoa porque fue la persona que me relacionó con el grupo. Dentro de mis compañeros Macromoleculares le agradezco muy especialmente a Sugey Martínez, ella se ha convertido en mi gran amiga y compañera, con la que hemos compartido grandes momentos y finalmente hemos logrado hacer un gran equipo. Dentro del grupo también les agradezco especialmente a Felipe Sierra, Diego Alzate, Patricia Camargo, Francis Sánchez, Sara Urrego, Felipe Lozano, Jorge Sánchez, Juan Carlos Salinas y John Alzate por los días alegres que me hicieron pasar dentro y fuera del laboratorio.

A mis amigos más antiguos por supuesto también debo agradecerles porque ellos han influenciado en gran parte mi formación, ellos son Edwin Arley Baquero Velasco, Paula Andrea Góngora, Ángela genes, Carolina Galeano, Daniel Gallego, Oscar Javier Cantor, Liz Bernal y Camilo José Galeano. Así mismo también les agradezco a mis amigas más recientes por acompañarme en recientes momentos, ellas son Karen Ospina quien comparte conmigo sus locuras y Nataly Saavedra quien con sus mensajes de motivación me ha alegrado las jornadas de trabajo.

Otros seres a los cuales debo agradecer por todos los momentos de felicidad que me han hecho pasar son a mis mascotas Golfo, Minnie, Reina y Ricky. Estos animalitos me han acompañado en grandes momentos y son realmente maravillosos.

Resumen

En la búsqueda de un empaque con óptimas propiedades anti-empañantes se seleccionó como matriz polimérica polietileno de baja densidad (LDPE) y se incorporaron por medio de una extrusión los aditivos: polisorbato 80, oleato de sorbitán, monooleato de glicerol y mezcla de glicéridos. Cada uno en 3 concentraciones, dando como resultado 12 formulaciones diferentes y un blanco correspondiente de LDPE. Para evaluar la eficiencia anti-empañante de los empaques se realizaron medidas de tensión superficial, ángulos de contacto, medidas de transmisión de luz y pruebas cualitativas de empañamiento en frío. De esta forma se encontró que el empaque con mejores propiedades anti-empañantes es el que contiene oleato de sorbitán al 1% (p/p), por ello este empaque fue escogido para hacer pruebas de almacenamiento de la gulupa evaluando propiedades fisicoquímicas y sensoriales sobre la fruta. Los resultados de las pruebas de almacenamiento sugieren que el empaque desarrollado con oleato de sorbitán al 1%, es superior en características sensoriales brindadas a la fruta comparado con el empaque comercial (*Xtend[®] passion fruit*), utilizado por los exportadores colombianos.

Palabras clave: Anti-empañantes, tensión superficial, ángulos de contacto, empaque activo, atmósfera modificada.

Abstract

In the search for a packaging with optimal anti-fog properties, low density polyethylene (LDPE) was selected as polymeric matrix, and four additives were incorporated into LDPE by an extrusion process: polysorbate 80, sorbitan oleate, glycerol monooleate and glyceride mixture. Each of them in 3 different concentrations, resulting in 12 different formulations and a corresponding control of LDPE without additives. Measures of surface tension, light transmission, contact angles, and qualitative cold fogging test were made to assess the efficiency of fog resistant in all packages. Thus it was found that the packaging with 1% (w/w) sorbitan oleate is the one with the best anti-fog properties. So, this package was chosen for testing the storage of gulupa by evaluating physicochemical and sensorial properties on the fruit. The results of storage tests suggest that the package that was developed with sorbitan oleate is better sensory characteristics given to the fruit than the commercial package (*Xtend[®] passion fruit*), used by Colombian exporters.

Key words: Anti-fogging, surface tension, contact angle, active packaging, modified atmosphere.

Contenido

Resumen	V
Abstract	V
Lista de tablas	X
Lista de símbolos y abreviaturas	XI
Introducción	1
1. Marco teórico	3
1.1. <i>Introducción a los empaques para alimentos</i>	3
1.1.1. <i>Empaques inteligentes</i>	4
1.1.2. <i>Empaques activos</i>	4
1.1.3. <i>Empaques con atmósfera modificada (MAP) y con atmósfera controlada (CAP)</i>	5
1.1.4. <i>Plásticos como empaques para alimentos</i>	7
1.1.5. <i>Procesado por extrusión</i>	7
1.2. <i>Empaques anti-empañantes</i>	8
1.2.1. <i>Naturaleza de la condensación</i>	9
1.2.2. <i>Mecanismo de acción de los aditivos</i>	11
1.2.3. <i>Características de los aditivos anti-empañantes</i>	12
1.3. <i>Evaluación del efecto anti-empañante</i>	13
1.3.1. <i>Pruebas de empañamiento en frío y caliente</i>	13
1.3.2. <i>Medidas de transmisión de luz</i>	14
1.3.3. <i>Medidas de tensión superficial en polímeros</i>	14
1.3.4. <i>Medidas de ángulos de contacto</i>	16
1.4. <i>Maduración en frutas</i>	16
1.5. <i>Vida útil sensorial</i>	18
1.6. <i>La gulupa (<i>Passiflora edulis Sims fo. edulis</i>)</i>	19
2. Materiales y métodos	21
2.1. <i>Aditivos anti-empañantes</i>	21
2.1.1. <i>Síntesis de α-monooleato de glicerol</i>	22
2.1.2. <i>Obtención de mezcla de mono, di y triglicéridos</i>	23

2.1.3.	<i>Determinación de la estabilidad térmica de los aditivos anti-empañantes.....</i>	24
2.2.	<i>Fabricación de los empaques.....</i>	24
2.3.	<i>Selección del mejor empaque anti-empañante</i>	25
2.3.1.	<i>Medidas de tensión superficial</i>	25
2.3.2.	<i>Medidas de transmisión de luz</i>	25
2.3.3.	<i>Medidas de ángulos de contacto.....</i>	26
2.3.4.	<i>Pruebas de empañamiento en frío</i>	26
2.4.	<i>Pruebas de almacenamiento</i>	26
2.4.1.	<i>Pruebas fisicoquímicas.....</i>	27
2.4.2.	<i>Vida útil sensorial</i>	27
2.4.3.	<i>Producción de etileno</i>	28
3.	Resultados y análisis.....	29
3.1.	<i>Aditivos anti-empañantes.....</i>	29
3.1.1.	<i>Síntesis de α-monooleato de glicerol.....</i>	29
3.1.2.	<i>Síntesis de mezcla de mono, di y triglicéridos.....</i>	29
3.1.3.	<i>Determinación de la estabilidad térmica de los aditivos anti-empañantes.....</i>	30
3.2.	<i>Fabricación de los empaques.....</i>	30
3.3.	<i>Selección del mejor empaque anti-empañante</i>	31
3.3.1.	<i>Medidas de tensión superficial</i>	31
3.3.2.	<i>Medidas de transmisión de luz</i>	32
3.3.3.	<i>Medidas de ángulos de contacto.....</i>	33
3.3.4.	<i>Pruebas de empañamiento en frío</i>	33
3.4.	<i>Pruebas de almacenamiento</i>	35
3.4.1.	<i>Pruebas fisicoquímicas.....</i>	35
3.4.2.	<i>Producción de etileno</i>	38
3.4.3.	<i>Vida útil sensorial</i>	39
3.5.	<i>Análisis estadístico.....</i>	42
3.5.1.	<i>Selección del mejor empaque anti-empañante</i>	42
3.5.2.	<i>Pruebas Fisicoquímicas.....</i>	42
3.5.3.	<i>Producción de etileno</i>	43
3.5.4.	<i>Vida útil sensorial</i>	43
4.	Conclusiones.....	44

5. Recomendaciones	46
Anexos	47
<i>Anexo A: Temperaturas de extrusión de cada empaque.....</i>	<i>47</i>
<i>Anexo B: Soluciones patrón para hallar la tensión superficial de los empaques.</i>	<i>47</i>
<i>Anexo C: Formato de adquisición de datos en la evaluación de la vida útil sensorial.</i>	<i>48</i>
<i>Anexo D: Curva de calibración de etileno.....</i>	<i>49</i>
<i>Anexo E: Espectro RMN H^1 de 1,2-O-isopropilideno.....</i>	<i>49</i>
<i>Anexo F: Espectro RMN H^1 de oleato de 1,2-O-isopropiliden glicerol.....</i>	<i>50</i>
<i>Anexo G: Espectro RMN H^1 de Monooleato de glicerol.....</i>	<i>50</i>
<i>Anexo H: RMN C^{13} de Monooleato de glicerol</i>	<i>51</i>
<i>Anexo I: Análisis termogravimétrico de los aditivos</i>	<i>51</i>
<i>Anexo J: Proceso de fabricación de los empaques</i>	<i>52</i>
<i>Anexo K: Acidez titulable, °Brix y pH de gulupas empacadas en Makropol F y LDPE.....</i>	<i>52</i>
<i>Anexo L: Acidez titulable, °Brix y pH de gulupas empacadas en Xtend® y sin empacar</i>	<i>53</i>
<i>Anexo M: Comparación de las frutas a las 7 semanas de almacenamiento.....</i>	<i>53</i>
<i>Anexo N: Forma como se desarrolló el panel sensorial.....</i>	<i>54</i>
<i>Anexo O: Ángulos de contacto sobre diferentes formulaciones.....</i>	<i>54</i>
6. Bibliografía	55

Lista de figuras

<i>FIGURA1-1: ESQUEMA PARA UNA EXTRUSORA DE UN SOLO TORNILLO</i>	<i>8</i>
<i>FIGURA1-2: ÁNGULO DE CONTACTO (θ) FORMADO EN UNA INTERFASE SÓLIDO – LÍQUIDO.....</i>	<i>10</i>
<i>FIGURA1-3: MECANISMO DE ACCIÓN DE UN ADITIVO ANTI-EMPAÑANTE EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA. 12</i>	
<i>FIGURA1-4: PRUEBA DE EMPAÑAMIENTO EN FRÍO Y EN CALIENTE RESPECTIVAMENTE</i>	<i>14</i>
<i>FIGURA1-5: IMAGEN DE LA GULUPA FRESCA TIPO EXPORTACIÓN</i>	<i>20</i>
<i>FIGURA2-1: ESTRUCTURAS DE LOS ADITIVOS ANTI-EMPAÑANTES UTILIZADOS EN EL DESARROLLO DEL EMPAQUE.....</i>	<i>21</i>
<i>FIGURA2-2: ESQUEMA DE SÍNTESIS PARA OBTENER EL MONOOLEATO DE GLICEROL.....</i>	<i>22</i>
<i>FIGURA2-3: ESQUEMA DE LA OBTENCIÓN DE GLICÉRIDOS.....</i>	<i>23</i>
<i>FIGURA3-1: TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS DIFERENTES PELÍCULAS POLIMÉRICAS</i>	<i>31</i>
<i>FIGURA3-2: PORCENTAJES DE TRANSMISIÓN DE LUZ DE LAS DIFERENTES PELÍCULAS POLIMÉRICAS, DESPUÉS DE TRATARLAS CON VAPOR DE AGUA</i>	<i>32</i>
<i>FIGURA3-3: ÁNGULOS DE CONTACTO OBTENIDOS SOBRE LAS DIFERENTES FORMULACIONES</i>	<i>33</i>
<i>FIGURA3-4: PRUEBAS CUALITATIVAS DE EMPAÑAMIENTO EN FRÍO A LOS 40 DÍAS DE ALMACENAMIENTO</i>	<i>34</i>
<i>FIGURA3-5: PÉRDIDA DE PESO DE LA GULUPA DURANTE EL ALMACENAMIENTO.....</i>	<i>35</i>
<i>FIGURA3-6: ÍNDICE DE MADUREZ DE LA GULUPA DURANTE EL ALMACENAMIENTO.....</i>	<i>35</i>
<i>FIGURA3-7: TEXTURA DE LA GULUPA DURANTE EL ALMACENAMIENTO.....</i>	<i>37</i>
<i>FIGURA3-8: CANTIDAD DE ETILENO PRODUCIDO DURANTE EL PERÍODO DE ALMACENAMIENTO</i>	<i>38</i>
<i>FIGURA3-9: CALIDAD SENSORIAL DE LA GULUPA EN DIFERENTES PERÍODOS DE ALMACENAMIENTO EN XTEND®.....</i>	<i>39</i>
<i>FIGURA3-10: CALIDAD SENSORIAL DE LA GULUPA EN DIFERENTES PERÍODOS DE ALMACENAMIENTO EN XTEND®.....</i>	<i>40</i>
<i>FIGURA3-11: COMPARACIÓN DE LOS EMPAQUES MAKROPOL F Y XTEND® EN LA CALIDAD SENSORIAL ...</i>	<i>41</i>

Lista de tablas

TABLA 1-1: PROPORCIONES DE GASES RECOMENDADAS EN MAP	6
TABLA 1-2: CONDICIONES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA ÓPTIMAS DE ALMACENAMIENTO PARA ALGUNOS PRODUCTOS AGRÍCOLAS	6
TABLA 1-3: PERMEABILIDAD A O ₂ , CO ₂ Y VAPOR DE AGUA DE POLÍMEROS UTILIZADOS EN EMPAQUES DE ALIMENTOS	7
TABLA 1-4: VALORES DE TENSIÓN SUPERFICIAL DE ALGUNOS POLÍMEROS (Γ_{sv}) UTILIZADOS EN EMPAQUES	15
TABLA 1-5: FACTORES QUE PUEDEN INFLUIR EN EL PERFIL SENSORIAL DE LOS ALIMENTOS	18
TABLA 2-1: DESCRIPTORES UTILIZADOS PARA EVALUAR LA EFICIENCIA ANTI-EMPAÑANTE DE LAS DIFERENTES FORMULACIONES CON LA PRUEBA DE EMPAÑAMIENTO EN FRÍO.	26
TABLA 3-1: TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN DE LOS ADITIVOS ESTUDIADOS	30
TABLA 3-2: VIDA ÚTIL SENSORIAL DE LA GULUPA ALMACENADA EN XTEND® Y MAKROPOL F.	40

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Termino	Unidad SI	Definición
A	Área	mV.s	Anexo D
C	Concentración	ppm	Anexo D
l	Fase líquida	-	Ecuación 1
s	Fase sólida	-	Ecuación 1
v	Fase en vapor	-	Ecuación 1
W	Trabajo de adhesión	J	Ecuación 4

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Termino	Unidad SI	Definición
α	Primer enlace	-	Figura 2-1
γ	Tensión superficial	dinas/cm	Ecuación 1
θ	Ángulo de contacto	grados	Figura 1-2
δ	Desplazamiento químico	ppm	Sección 2.2.1

Abreviaturas

Abreviatura	Termino
ANOVA	Análisis de varianza
FID	Detector de ionización por llama
GLIG	Mezcla de glicéridos
HLB	Balance Hidrofílico lipofílico
LDPE	Polietileno de baja densidad
Makropol F	Mejor empaque anti-empañante
MLH	Método del líquido homólogo
MOG	Monooleato de glicerol
MPF	Método del polímero fundido
MSP	Método de soluciones del polímero
MSTC	Método con soluciones patrón de tensión superficial conocida
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Polivinil acetato
PA	Poliamida

Introducción

Actualmente es común que la sociedad mundial se preocupe por consumir alimentos ricos en nutrientes, con altos estándares de calidad sensorial y que adicionalmente contribuyan al mejoramiento de la salud humana. Colombia, siendo un país cuya economía se basa principalmente en actividades agrícolas, necesita de nuevos desarrollos que le permitan garantizar la calidad poscosecha de sus productos para acceder más fácilmente a mercados internacionales y poder consolidarse como un productor agrícola importante a nivel mundial.

La calidad de los alimentos siempre ha sido colocada en un primer plano por la sociedad, es así que a lo largo de la historia se han desarrollado técnicas y procesos encaminados hacia el desafío de preservar los alimentos en las mejores condiciones. El sector de empaques para alimentos es una pieza muy importante dentro de las técnicas direccionadas al mantenimiento y aseguramiento de la calidad alimenticia, puesto que el empaque se encuentra directamente relacionado con dos funciones básicas que son el proceso de conservación y protección de los alimentos.

En este proyecto estamos interesados particularmente en el desarrollo de un novedoso empaque con propiedades anti-empañantes apropiado para el manejo poscosecha de la gulupa, sin embargo la metodología planteada y los conocimientos obtenidos hace que este desarrollo sea fácilmente extendido y aplicado hacia empaques de otros alimentos.

La gulupa (*passiflora edulis* Sims *fo. edulis*) es considerada una fruta exótica apreciada principalmente por su valor nutricional, sabor y aroma. Colombia se ha venido consolidando en la exportación de esta fruta en los últimos años, Proexport Colombia basado en datos provenientes del DANE y la DIAN, informa que en el año 2007 se exportó el equivalente de gulupa a US\$ 2 millones, cantidad que fue superada en los siguientes años donde se alcanzó la cifra de US\$ 5,5 millones en el 2008 y US\$ 6,5 millones en el 2009.^[1]

Aunque el mercado de la gulupa se presenta como una actividad comercial en crecimiento capaz de fortalecer el sector exportador y comercio nacional, desafortunadamente se ha encontrado que la fruta al llegar a su destino, especialmente mercados internacionales, presenta varios problemas fitosanitarios que representan grandes pérdidas económicas. La exportación de gulupa desde Colombia tiene como destino principal países europeos, utilizándose para tal fin medios de transporte marítimos, lo cual representa largos períodos de almacenamiento (aproximadamente 35 días) propicios para la formación de agua en forma de gotas (*fogging*) en el interior del empaque cuando el producto llega a su destino,

hecho que genera un medio favorable para el crecimiento de microorganismos dañinos para la salud, los cuales son responsables de gran parte del deterioro de la calidad final del producto.

Ocati, empresa del sector privado exportador de gulupa y colaborador en este proyecto, reporta la pérdida de aproximadamente el 25% del total enviado por año, porcentaje rechazado por el mercado Europeo debido al inconveniente antes mencionado y su conjunción con problemas de sobremaduración. Cabe anotar que el problema adicional de maduración temprana o rápida del fruto es parte de un proyecto adicional ejecutado paralelamente a este.

Ocati dentro de muchos posibles intentos por solucionar sus problemas, actualmente cuenta con un empaque polimérico de producción Israelí (conocido como *Xtent[®] passion fruit*) el cual asegura retardar el proceso de maduración hasta por un mes en el maracuyá, cuando el fruto se conserva a 8°C, sin embargo este empaque no soluciona el problema de maduración óptimamente en la gulupa y se siguen presentando los inconvenientes de empañamiento en el empaque (*fogging*). Adicionalmente, el empaque *Xtent[®]* resulta ser una alternativa muy costosa para la industria nacional puesto que es importado y está fabricado con nylon. Sin embargo, dentro de los alcances de este proyecto se plantea la posibilidad de reemplazar este empaque por uno más económico fabricado con tecnología y materiales de producción nacional. De esta manera los objetivos que nos planteamos para este proyecto de investigación son los siguientes:

General:

Desarrollar un empaque polimérico con propiedades anti-empañantes adecuado para la comercialización de la gulupa en fresco que utilice materiales de producción nacional.

Específicos:

- Desarrollo de diferentes prototipos de empaque utilizando como matriz polimérica polietileno de baja densidad (LDPE) y 4 aditivos anti-empañantes.
- Determinación de la eficiencia anti-empañante de las formulaciones utilizando metodologías tradicionales e implementando nuevas metodologías.
- Evaluación del empaque desarrollado y del empaque comercial en el tiempo de vida de la gulupa en fresco bajo condiciones de exportación.
- Determinación de algunas propiedades organolépticas relevantes de la fruta comparando tanto en el empaque comercial como en el empaque desarrollado en condiciones normales de almacenamiento y transporte para mercados internacionales.

1. Marco teórico

Este capítulo contiene los principales aspectos conceptuales que se relacionan con el proyecto en las diferentes etapas. En la primera parte se señala la importancia y las tendencias actuales en los empaques, continuando posteriormente con aspectos relacionados con empaques anti-empañantes y la forma como se podría evaluar la eficiencia anti-empañante de éstos a partir de diferentes técnicas. Finalmente se termina con aspectos específicos de las frutas que nos servirán para entender y evaluar el efecto que tiene el empaque sobre ella.

1.1. Introducción a los empaques para alimentos

La seguridad de los alimentos que consumimos siempre ha sido colocada en un primer plano por la sociedad, y es muy probable que esta tendencia mundial siga manteniéndose hacia el futuro.

Múltiples desarrollos se han implementado a través de la historia, encaminados hacia el reto de conservar por determinados períodos de tiempo los alimentos en óptimas condiciones para el consumo. Como resultado de este valioso esfuerzo actualmente se cuenta con diferentes técnicas de conservación, como lo son el uso de bajas temperaturas, procesos de deshidratación en alimentos, irradiación, uso de compuestos químicos como preservantes y uso de empaques, entre otros, siendo muy común valerse de técnicas combinadas para lograr mejores resultados.^[2]

Dentro de las anteriores técnicas de conservación mencionadas, los empaques han adquirido una importancia especial, debido a que las demás técnicas de conservación generalmente necesitan de los empaques para mantener su funcionamiento, por ejemplo un alimento deshidratado si no es empacado, su proceso de conservación no es observado.

El éxito de los empaques también se debe a que no sólo están involucrados en el proceso de conservación sino también en el de protección. Así el desempeño que cumple un empaque en la protección, es cuidar el alimento de las condiciones ambientales como luz, oxígeno, humedad, microorganismos, daños mecánicos y contaminantes.^[3]

En cuanto a la conservación, su función está en tener un rol activo en la extensión de la vida útil del alimento, entendiéndose por vida útil como el período de tiempo en el cual el

alimento se mantiene seguro, conserva óptimas propiedades sensoriales y mantiene buenas propiedades químicas, físicas y microbiológicas.^[4]

Los empaques para alimentos se dividen en dos grandes grupos dependiendo de la función para la que fueron construidos, clasificándose de esta manera en empaques inteligentes y empaques activos.

1.1.1. Empaques inteligentes

Los empaques inteligentes son aquellos cuya función es informar la calidad del alimento que esta almacenando, o indicar las condiciones de almacenamiento. Para tal fin, los empaques inteligentes utilizan sensores o indicadores los cuales son colocados dentro o fuera del empaque para notificar la calidad o el estado de almacenamiento. Ejemplos muy generales de estos indicadores son: sensores de tiempo y de temperatura, de niveles de oxígeno, de dióxido de carbono y de crecimiento microbiano.^[3]

1.1.2. Empaques activos

A diferencia de los empaques inteligentes, los empaques activos no están diseñados para informar la calidad de los alimentos, sino están directamente relacionados con el proceso de conservación. La definición de activo incluye varios aspectos que el empaque puede modificar en el alimento para lograr extender la vida útil, éstos pueden ser la modificación de procesos fisiológicos como es el caso de la respiración en frutas y vegetales, procesos químicos como en la oxidación de lípidos, procesos físicos como las deshidratación, e incluso microbiológicos y de infestación.

Para cumplir con el proceso de conservación, generalmente los empaques activos contienen aditivos que desempeñan funciones específicas dentro del empaque con el objeto de modificar los procesos ya enunciados. Estos aditivos pueden generar sistemas adsorbentes o absorbentes para remover compuestos indeseables en la atmósfera que rodea el alimento, como podría ser el caso del oxígeno, etileno y agua. También es posible generar en el empaque sistemas activos de liberación de compuestos que se requieren en la atmósfera o en las cercanías del alimento, como podría ser el caso de dióxido de carbono, antioxidantes, antimicrobianos^[3] y anti-empañantes, siendo este último el tema específico a tratar en este proyecto.

Además de los aditivos en el empaque, otro factor que influye en la conservación de los alimentos es la atmósfera en la cual estos son almacenados. La atmósfera en el interior del empaque puede ser alterada constantemente durante el almacenamiento, debido a reacciones entre los componentes de ésta con el alimento, y por la transmisión de gases a través de la película del empaque. A este tipo de empaques se les conoce con el nombre de empaques con atmósfera modificada (MAP = Modified Atmosphere Packs), y se diferencia de los empaques con atmósfera controlada (CAP = Controlled Atmosphere Packs), debido a que estos últimos hacen referencia a una atmósfera poco variante y controlada en todo momento.

1.1.3. Empaques con atmósfera modificada (MAP) y con atmósfera controlada (CAP).

Los empaques con atmósfera modificada y controlada son tecnologías aplicadas para presentar un impacto positivo en la calidad y para extender la vida útil de los alimentos. La atmósfera modificada hace referencia a tener una atmósfera diferente a la atmósfera normal de aire, es decir mantiene las concentraciones de los gases diferentes de 78 % de N₂, 21 % de O₂, y 0,03 % de CO₂ aproximadamente. Por su parte, una atmósfera controlada significa mantener también una atmósfera distinta a la del aire, pero esta vez conociendo estrictamente la composición de la atmósfera durante todo el tiempo.^[5]

Tanto la atmósfera modificada como la controlada generalmente utilizan N₂, O₂ y CO₂ como gases de composición. Cuando los niveles de O₂ en el interior del empaque se reducen y los del CO₂ se incrementan, es posible lograr que la maduración de frutas (caso de especial interés en este proyecto) y vegetales pueda ser retrasada, ya que la velocidad de producción de etileno se reduce y el ablandamiento propio de la maduración logra ser retrasado.^[5] Teniendo en cuenta los buenos resultados que se obtienen al trabajar en la atmósfera anterior, esta atmósfera se ha convertido en la tendencia más general.

Muchas de las reacciones de los alimentos con el O₂ son reacciones de degradación, como es el caso de rompimientos oxidativos, además algunos microorganismos dañinos requieren O₂ para crecer.^[6] Así es lógico suponer que niveles bajos de O₂ contribuirían a la conservación y calidad del fruto. Sin embargo, a pesar de que la disminución de O₂ y el incremento de CO₂ ha presentado buenos resultados, se debe tener cuidado con el manejo de los niveles de estos gases, porque en condiciones extremas se pueden generar efectos dañinos. Concentraciones muy bajas de O₂ pueden inducir respiración anaeróbica que se traduce en deterioro acelerado del alimento, producción de reacciones de fermentación que

afectan directamente la calidad del alimento, e incluso se puede propiciar el crecimiento de bacterias anaeróbicas que pueden llegar a ser dañinas para la salud humana. Igualmente altas concentraciones de CO₂ pueden llegar a ser tóxicas para el alimento. [5] En conclusión, un buen balance de los niveles de CO₂ y O₂ es necesario para conseguir resultados óptimos. Sandhya^[6] publicó un listado de las concentraciones óptimas de los gases para diferentes frutas (Tabla 1-1), sin embargo en la gulupa (fruta de especial interés) estos datos aún no se conocen.

Tabla 1-1: Proporciones de gases recomendadas en MAP

Fruta	O ₂ (%)	CO ₂ (%)
Albaricoque	2-3	2-3
Aguacate	2-5	3-10
Banano	2-5	2-5
Durazno	1-2	3-5
Fresa	5-10	15-20
Kiwi	1-2	3-5
Limón	5-10	0-10
Mango	3-7	5-8
Manzana	1-2	1-3
Naranja	5-10	0-5
Papaya	2-5	5-8
Pera	2-3	0-1
Piña	2-5	5-10
Toronja	3-10	5-10
Uva	2-5	1-3

Muchos investigadores coinciden en mantener una técnica combinada de MAP con bajas temperaturas para conservar mayor tiempo los alimentos. La temperatura de almacenamiento depende del tipo de alimento, por ejemplo algunas frutas no toleran temperaturas por debajo de 5 °C. En la Tabla 1-2 se encuentran algunas condiciones óptimas de almacenamiento reportadas. [7]

Tabla 1-2: Condiciones de temperatura y humedad relativa óptimas de almacenamiento para algunos productos agrícolas

Fruta	T (°C)	Humedad Relativa (%R.H.)
Aguacate	3-13	85-90
Banano	13-15	90-95
Durazno	-0,5-0	90-95
Fresa	13	85-90
Guanábana	-0,5-0	90-95
Limón	13	90-95
Mandarina	7-10	85-90
Mango	0-9	85-90
Manzana	1-4	90-95
Maracuyá	10-13	85-90
Naranja	7-13	85-90
Papaya	7-13	85-90
Pera	-1,5-0,5	90-95
Piña	7-13	85-90
Uva	4-7	90-95

1.1.4. Plásticos como empaques para alimentos

Los plásticos son ampliamente usados como materiales para empaque debido a sus extraordinarias propiedades fisicoquímicas y mecánicas. Generalmente son químicamente inertes y bajo determinadas condiciones son moldeables en diferentes formas y estructuras.

Además de ser livianos, los plásticos se fabrican a relativo bajo costo, proporcionando transparencia, resistencia y propiedades de barrera.^[8]

En una presentación rígida, se fabrican empaques para aplicaciones como botellas, jarras y tubos, mientras que como láminas flexibles se utilizan en empaques tipo bolsa, sobres y tapas.^[8] Los plásticos pueden ser procesados por extrusión, y combinados con otros plásticos por coextrusión y laminación, para lograr propiedades que un sólo material no puede exhibir. Diferentes plásticos son utilizados en empaques para alimentos, siendo los más utilizados polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polivinilacetato (PVA), y poliamidas (PA) como es el caso del Nylon 6.

Los valores de permeabilidad^[6] de estos polímeros a gases de MAP se presentan en la Tabla 1-3.

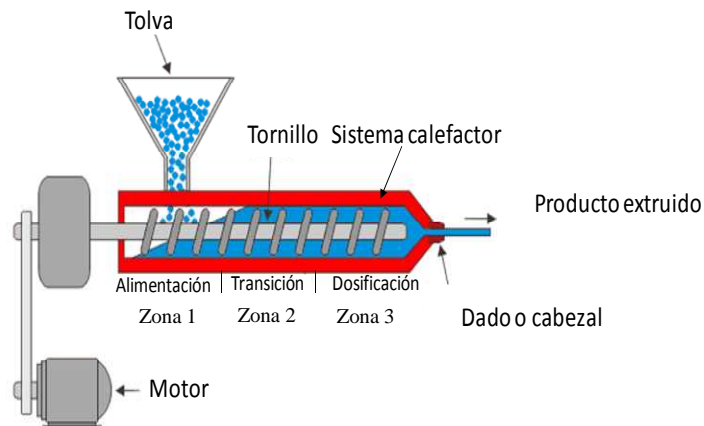
Tabla 1-3: Permeabilidad a O₂, CO₂ y vapor de agua de polímeros utilizados en empaques de alimentos

Polímero	Permeabilidad cm ³ /m ² día 25 ° C espesor = 25 µm		Transmisión H ₂ O g/m ² día
	O ₂	CO ₂	
Polietileno (LDPE)	7800	42000	18
Polipropileno (PP)	3700	680	6
Poliestireno (PS)	5000	800	100
Polivinil acetato (PVA)	12500	4900	40
Nylon 6	40	14	84

1.1.5. Procesado por extrusión

En el proceso de extrusión, un polímero fundido es impulsado a través de un cabezal o dado y transformado en un producto de sección constante. Este producto generalmente puede ser una plancha, una lámina o un tubo.^[9] La extrusora de un solo tornillo es el equipo más común en la industria del procesado de polímeros. Ésta se divide en tres zonas principales: la zona de alimentación, la zona de transición y la zona de dosificación. Una representación básica de la extrusora se muestra en la Figura 1-1.

Figura 1-1: Esquema para una extrusora de un solo tornillo



En la zona de alimentación (tolva y zona 1) el polímero en forma de pellets se transporta y se compacta hacia la zona de transición, que es la zona en donde se funde el polímero. El polímero fundido se mezcla con los aditivos (si están presentes) de una forma homogénea y es en la zona de dosificación donde se impulsa la mezcla fundida a través del dado, el cual da la forma final al polímero extruido.^[8]

Para fabricar empaques tipo bolsa, el dado produce una forma de geometría tubular en el material extruido, se adiciona una corriente de aire interna al material en la boquilla (ubicada en el dado) y el polímero es soplado al mismo tiempo que es halado. Con la cantidad de flujo de aire internamente aplicado se controla el tamaño de la bolsa, y con una corriente adicional de aire externa al material, el polímero es enfriado. Posteriormente el polímero es comprimido (para retirar el aire y proporcionarle una forma plana), recogido y enrollado en su forma final.

1.2. Empaques anti-empañantes

Un factor de suma importancia concerniente a la calidad y al aspecto visual es la condensación de agua en el interior de los empaques, esta particularidad es bastante encontrada en empaques para alimentos, especialmente de frutas y verduras quienes producen agua en forma continua. La literatura se refiere al anterior fenómeno con el término general de "fogging" o empañamiento, el cual se define como la condensación de vapor de agua en forma de gotas sobre una superficie plástica, presentándose esto cuando el vapor de agua presente se encuentra a una temperatura por debajo de la temperatura de rocío, fenómeno dependiente tanto de la temperatura como de la humedad relativa.^[10,11,12,13]

El rechazo hacia el empañamiento se produce por dos razones principales, iniciando porque disminuye la visión para observar el contenido del empaque, provocando en el consumidor una calificación errada del aspecto sensorial externo del producto y adicionalmente da la sensación de mala higiene en el conjunto empaque-producto^[10], y adicionalmente porque puede disminuir seriamente la calidad tanto interna como externa del producto, debido a que puede propiciar el crecimiento de microorganismos dañinos para la salud.^[14] De esta manera, empaques con propiedades anti-empañantes son requeridos por la industria alimenticia para mejorar el aspecto visual del producto y para lograr asegurar una mejor calidad y un mayor tiempo de vida del producto.

La forma en que los empaques anti-empañantes contribuyen con la disminución de microorganismos en los alimentos no ha sido ni medianamente estudiada, sin embargo algunas ideas se pueden extraer del conocimiento general. El efecto que tiene un agente anti-empañante en el empaque, es inducir la condensación de agua en forma de una película delgada (sección 1.2.1), de esta forma se disminuye la probabilidad de que el agua (medio propicio para la proliferación de microorganismos) formada pueda interactuar con el alimento con la misma facilidad que si estuviera en forma de gotas. Adicionalmente también es muy posible que el aditivo anti-empañante por sus propiedades fisicoquímicas, posea actividad antimicrobiana.

Una solución alternativa al uso de agentes anti-empañantes es el uso de aditivos capaces de extraer el agua. Sin embargo la pérdida excesiva de humedad dentro del empaque puede provocar fenómenos de deshidratación que aumentan la pérdida de peso del alimento y afectan la sensación de frescura del mismo, ocasionando grandes pérdidas económicas. De esta manera el uso de agentes desecantes en procesos poscosecha de transporte y almacenamiento debe manejarse en forma cuidadosa para evitar efectos colaterales e indeseables en el alimento.

1.2.1. Naturaleza de la condensación

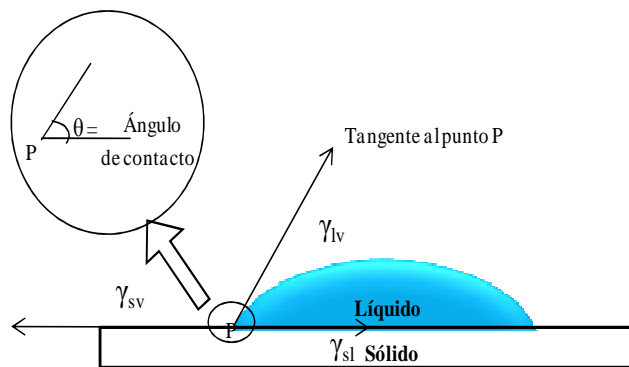
El empañamiento es un fenómeno superficial que se presenta fuertemente en los materiales plásticos poliolefinicos debido a sus propiedades hidrofóbicas, lo cual hace que al contacto con vapor de agua se formen gotas sobre la superficie polimérica dadas las diferencias de tensión superficial existente entre el polímero y el agua.^[10]

Para comprender el problema es necesario abordarlo usando los principios fisicoquímicos que gobiernan las superficies y las interfases.

La superficie y las energías interfaciales determinan cómo una gota macroscópica se deforma sobre una superficie ^[15] y a partir de esto se define un término conocido como mojado. Considerando superficies heterogéneas líquido-sólido, el mojado se puede definir como la tendencia de un líquido a extenderse sobre un sólido y generalmente es indicado por el ángulo de contacto (θ) formado en la interfase sólido-líquido (Figura 1-2).

Si se presenta $\theta = 0$, a este estado se le denomina mojado completo, mientras que si $\theta = 180$ se considera como no mojado.

Figura 1-2: Ángulo de contacto (θ) formado en una interfase sólido – líquido



El mojado de un sólido por un líquido es un fenómeno complejo sensible a un amplio número de factores, como la rugosidad, heterogeneidad, propiedades físicas del líquido y condiciones atmosféricas. Considerando un líquido puro y su extensión sobre una superficie ideal, se puede definir que la fuerza motriz en el tiempo ($F_d(t)$) para que ocurra el mojado disminuyéndose la energía de superficie está dada por la ecuación (1):^[16]

$$F_d(t) = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta(t)) \quad (1)$$

Donde γ corresponde a la tensión superficial en la interfase correspondiente y los subíndices s, l y v indican las fases sólido, líquido y vapor respectivamente.

En el equilibrio la extensión de la gota se detiene y $F_d = 0$ (ecuación (2)), que finalmente se convierte en la ecuación de Young (ecuación (3)).^[15,16]

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (3)$$

Si $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$, entonces el $\cos \theta \approx 1$, es decir $\theta=0$, lo cual indica un mojado completo.

En términos de tensión superficial el trabajo de adhesión para una interacción sólido-líquido (W_{sl}) puede ser definido según la ecuación (4).^[17]

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

Considerando el mojado, existen dos caminos probables para evitar el empañamiento.

- Lograr por medio de aditivos en el polímero ángulos de contacto cercanos a 180° . Para ello se necesitaría que los aditivos disminuyan γ_{sv} , y según la ecuación (4) se presentaría una reducción en el trabajo de adhesión, haciendo que la gota formada no pudiese permanecer adherida a la película polimérica.
- De manera similar, por medio de aditivos en el polímero obtener ángulos de contacto de 0° , causando que el agua condensada se extienda en forma de película continua invisible y delgada sobre el polímero.

El análisis del primer camino posible descrito anteriormente, nos muestra que si se tiene presente que los polímeros utilizados en empaques de por sí ya presentan una tensión superficial baja, no sería muy fácil lograr disminuir más su energía de superficie.

Adicionalmente si el agua no se adhiere al polímero y es devuelta continuamente al alimento, favorecería la velocidad de propagación de aquellos microorganismos necesitados por la presencia de agua para su reproducción, afectando esto al alimento.

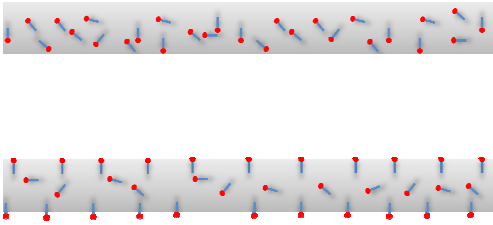
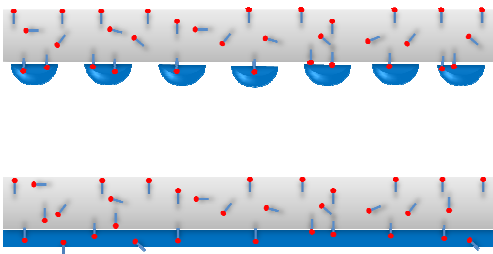
Basados en esto, el segundo camino enunciado anteriormente donde se busca disminuir los ángulos de contacto mediante aditivos se presenta como la opción más acertada a seguir cuando se trata de producir superficies con propiedades anti-empañantes, porque el caso contrario (ángulos de 180°) además de ser tecnológicamente más complicado, no solucionaría los problemas de microorganismos.

1.2.2. Mecanismo de acción de los aditivos

Para obtener el tipo de respuesta anti-empañante en la película polimérica (mantener ángulos de contacto cercanos a cero), es necesario incrementar la tensión superficial en la interfase sólido-líquido y adicionalmente disminuir la tensión superficial del agua.

Una explicación esquemática del proceso de operación de un aditivo anti-empañante se presenta en la Figura 1-3. En ella se puede observar el papel que juega el aditivo y la importancia de su migración a través de la película polimérica hacia la superficie.

Figura 1-3: Mecanismo de acción de un aditivo anti-empañante en una matriz polimérica

<p>La desigualdad que se debe mantener para favorecer el mojado y que se deduce de la ecuación de Young es:</p> $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$	
	<p>El aditivo distribuido en una matriz polimérica migra hacia la superficie incrementando la tensión superficial sólido-vapor (γ_{sv}) y sólido-líquido (γ_{sl}), este último en una menor proporción.</p>
	<p>Cuando el fogging ocurre parte del aditivo se disuelve en el agua disminuyendo la tensión superficial líquido-vapor (γ_{lv}), favoreciendo que el ángulo de contacto tienda a cero.</p>

1.2.3. Características de los aditivos anti-empañantes

Debido a las propiedades que deben cumplir los aditivos anti-empañantes como agentes de tensión superficial, éstos generalmente son surfactantes no iónicos ^[10,11,12] cuyas características estructurales proporcionen una velocidad de migración adecuada para inducir el efecto anti-empañante en la película durante el tiempo deseado.

La cantidad de aditivo que se requiere depende del polímero usado, de la duración del efecto anti-empañante relacionado con la afinidad química aditivo-polímero, del espesor de película polimérica, y de la total formulación e interacción entre aditivos, sin embargo las concentraciones requeridas generalmente varían entre 1-3%. ^[10,13]

Para seleccionar un aditivo anti-empañante deben ser consideradas diferentes variables, como son la estabilidad térmica (parámetro crucial en el procesamiento por extrusión del empaque), el impacto en la transparencia, la capacidad migratoria estrechamente ligada a la afinidad química polímero-aditivo, la posible interacción con otros aditivos, los olores y finalmente pero no menos importante la toxicidad, puesto que los aditivos pueden llegar a estar en contacto con el alimento empaquetado. ^[10,13]

Los aditivos anti-empañante pueden ser externos o internos referente a la película polimérica y no al empaque como tal. Los externos son aplicados por atomizadores sobre la superficie interna del empaque, y su desventaja es que se remueven rápidamente logrando tiempos de funcionamiento muy cortos en el empaque. Debido a esto se prefieren los aditivos internos, los cuales mantienen una continua migración desde la matriz polimérica hacia la superficie proporcionando mayores tiempos del efecto anti-empañante.^[10,13]

La migración del aditivo a la superficie es un parámetro crucial. Una rápida migración del aditivo es deseada para obtener un efecto anti-empañante inmediato, pero como el aditivo puede ser removido durante el tiempo, esto puede generar que el efecto dure poco. Si por el contrario se presenta una migración muy lenta es posible que se presenten problemas en la eficiencia. Como conclusión se requiere una velocidad óptima de migración que permita una buena eficiencia y que además el efecto permanezca durante el tiempo necesario.

1.3. Evaluación del efecto anti-empañante

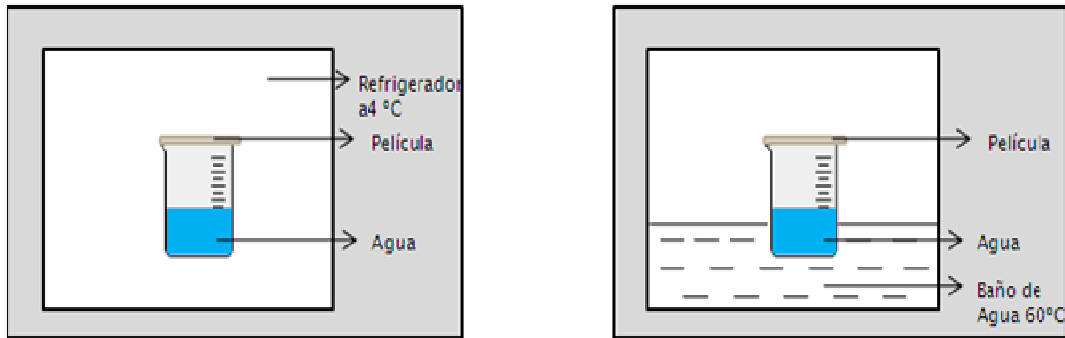
En la determinación de la eficiencia anti-empañante en películas poliméricas, la literatura científica presenta el uso de dos procedimientos experimentales para determinar el nivel de condensación, estos procedimientos se conocen como prueba de empañamiento en caliente o en frío (*hot fog test* y *cold fog test* respectivamente) y la medición del paso de luz a través de la película polimérica.

Otras alternativas muy comunes en la química de superficies, pero menos comunes en tecnologías de empaques, que pueden ser aplicables en la determinación de la eficiencia anti-empañante de los empaques, son el uso de medidas de tensión superficial y de ángulos de contacto sobre las películas poliméricas.

1.3.1. Pruebas de empañamiento en frío y caliente

Las pruebas de empañamiento en caliente y en frío son pruebas cualitativas que consisten en agregar sobre un vaso una cantidad determinada de agua cubriéndolo con una película del polímero a estudiar. Posteriormente este vaso se coloca en un medio caliente o frío según sea el caso (Figura 1-4), bajo unas condiciones establecidas (tiempo, temperatura, presión). Finalmente se observa visualmente la apariencia de la película a un tiempo determinado y se asigna una calificación apreciativa a dicha apariencia.^[10,13]

Figura 1-4: Prueba de empañamiento en frío y en caliente respectivamente



1.3.2. Medidas de transmisión de luz

La medición del paso de luz a través de una película polimérica ha sido reportado principalmente en el análisis de polímeros para invernaderos, donde el análisis se basa en la pérdida de luz debido a la condensación de gotas de agua en la superficie del polímero. Lieftink y Oosten^[18] encontraron que la condensación de gotas sobre películas de polietileno disminuye la transmitancia, ya que la presencia de gotas condensadas sobre la superficie de un material altera la dirección de los rayos transmitidos debido a la curvatura de la interfase gota-aire. Este cambio en la dirección se conoce como dispersión, y es dependiente del ángulo de contacto e independiente del tamaño de la gota.

J.G. Pieters y V. Pollet^[19] validaron un procedimiento experimental para determinar a escala de laboratorio la influencia de la condensación sobre la transmitancia de la radiación en invernaderos. Un procedimiento similar puede ser igualmente aplicado a películas poliméricas utilizadas en empaques.

1.3.3. Medidas de tensión superficial en polímeros

La tensión superficial de un polímero sólido (γ_{sv}) no puede ser medida directamente como generalmente se hace con muestras líquidas, ya que las metodologías ampliamente conocidas para medir la tensión superficial generalmente se basan en una deformación, procedimiento que se complica cuando se trabaja en estado sólido.

Existen varios métodos indirectos para determinar la tensión superficial de polímeros sólidos, dentro de los que se encuentra:^[20]

- Método líquido homólogo (MLH): se determina la tensión superficial de una serie de líquidos estructuralmente similares al polímero (líquidos homólogos), y la tensión superficial del polímero sólido se calcula por extrapolación de la tensión superficial de dichos líquidos a altos pesos moleculares del orden del polímero correspondiente.
- Método del polímero fundido (MPF): Se determina la tensión superficial del polímero fundido a distintas temperaturas, y estos valores son extrapolados a una temperatura donde el polímero se encuentre en estado sólido.
- Método con soluciones del polímero (MSP): Se determina la tensión superficial del polímero en solución a diferentes concentraciones, y la tensión superficial del polímero sólido se calcula por extrapolación a una concentración de 100% del polímero.
- Método con soluciones de tensión superficial conocida (MSTC): El polímero sólido es evaluado con soluciones patrón de tensión superficial conocida, de esta forma se encuentra a qué solución patrón se asemeja más la tensión superficial del polímero.

El conocimiento de la tensión superficial de un polímero es importante para relacionarla con la eficiencia anti-empañante de la película polimérica, puesto que esta eficiencia es interpretada como la capacidad de la película de inducir el mojado sobre ella. Y para nuestro interés, un cambio en el valor de la tensión superficial del polímero con aditivos y sin estos, es prueba de la migración del aditivo desde el interior de la película hacia la superficie fue exitosa.

A mayores valores de tensión superficial en el polímero, se espera mejor eficiencia anti-empañante. El valor de tensión superficial de los polímeros^[20] más utilizados en empaques se presentan en la Tabla 1-4.

Tabla 1-4: Valores de tensión superficial de algunos polímeros (γ_{sv}) utilizados en empaques

Polímero	γ_{sv} (dina/cm)	γ_{sv} (dina/cm)
	Hallado por MLH	Hallado por MPF
Polietileno (PE)	35,7	34,7
Polipropileno (PP)	30,0	30,1
Poliestireno (PS)	43,0	40,7
Polivinil acetato (PVA)	36,5	38
Nylon 6	36,1	36,6

1.3.4. Medidas de ángulos de contacto

Las medidas de ángulo de contacto son útiles para interpretar y conocer las interacciones que existen generalmente entre sólidos y líquidos. Con los ángulos de contacto se observa de una forma práctica y directa como es el mojado en la interfase sólido-líquido, relacionándose esto con la eficiencia anti-empañante.

El método más ampliamente usado para medir ángulos de contacto de una gota en reposo sobre una superficie sólida, es mediante el uso de un goniómetro-microscopio equipado con un ángulo ocular de visión, y más recientemente con el uso de una cámara de video equipada con un lente de aumento, y analizando la imagen capturada con un programa para determinar el valor de la tangente en forma precisa.^[17]

1.4. Maduración en frutas

El control en el proceso de maduración de los alimentos es de vital importancia en el campo de la conservación de los mismos. Conocer algunos principios básicos de la maduración es útil para el desarrollo de un empaque que pretende extender la vida útil, ya que el empaque de una u otra manera busca afectar los procesos bioquímicos que sufre el alimento, para preservarlo.

Durante la maduración, la activación de varias rutas metabólicas proporcionan cambios drásticos en la composición de las frutas, y generalmente estos cambios son utilizados para determinar la calidad y conservación del fruto. Los cambios observados pueden ser manifestados en color, forma, aroma, sabor, contenido de jugo y firmeza, y haciendo uso de estos cambios en la composición de la fruta se puede juzgar el nivel de conservación que brinda un empaque.

La madurez en las frutas generalmente se encuentra acompañada con cambios en el color. La transición de verde a otro color es debido a la degradación de la clorofila y al desarrollo de nuevos pigmentos.^[21]

La mayoría de las frutas sintetizan compuestos químicos volátiles durante la maduración, y éstos le pueden asignar a la fruta sus características sensoriales olfativas. El seguimiento de alguno de estos compuestos específicos para cada fruta podría servir en la estimación del grado de madurez en un fruto.^[21]

Con respecto al sabor, los cambios más característicos se relacionan con los ácidos y los azúcares. En una fruta los carbohidratos son acumulados en forma de almidón, y cuando la

fruta madura este almidón es hidrolizado a glucosa y fructosa, de esta manera, una medida de la cantidad de azúcares es un estimativo de la maduración. En forma práctica, la cantidad de azúcares se puede relacionar con las medidas de sólidos solubles o ° Brix, puesto que los azúcares a parte de estar solubles, se encuentran en gran proporción.^[21]

Los ácidos orgánicos también se encuentran en gran proporción en las frutas, se almacenan en la vacuola y su composición varía dependiendo del tipo de fruto. Durante la maduración los ácidos se convierten en azúcares mediante un proceso conocido como gluconeogenesis. De esta forma, la acidez de las frutas disminuye durante la maduración y puede determinarse mediante medidas de pH y acidez titulable.^[22]

Con los valores de sólidos solubles y acidez titulable, es posible calcular una variable que se conoce como índice de madurez, que se define como la relación del contenido de ácidos con el de azúcares.^[23]

La degradación de la pared celular es uno de los mayores factores que causa el ablandamiento en las frutas durante la maduración. Este proceso involucra la degradación de la celulosa, de la pectina e incluso del almidón.^[22]

El ablandamiento también puede ser producido por pérdida excesiva de agua que conlleva a cambios en la textura de la fruta. Estos cambios de textura generalmente se relacionan con pérdida de la firmeza, por ello es muy común en la determinación de la textura, aplicar y medir la fuerza que se necesita para penetrar o comprimir cierto nivel de un fruto. El equipo con el que se realizan estas medidas de firmeza se le conoce como texturómetro.

Finalmente, todo este proceso de maduración está regulado por fitohormonas naturales, como el etileno, el cual afecta el crecimiento, desarrollo, maduración y envejecimiento de plantas, vegetales y frutas. El etileno es un compuesto gaseoso que incrementa la permeabilidad de las membranas, y de esta forma acelera el metabolismo y la maduración de las frutas.^[24]

La producción de etileno se incrementa en forma diferente en frutas climatéricas y no climatéricas. Las frutas climatéricas son aquellas capaces de madurar después de haber sido desprendidas de la planta, y éstas producen grandes cantidades de etileno comparadas con las no climatéricas. Ejemplos de este tipo de frutas son el banano, la manzana, el mango, la granadilla, la maracuyá, la maracuyá morada y la gulupa. Por otro lado, las frutas no climatéricas no producen etileno o lo hacen en bajas cantidades, y no maduran después de ser recolectadas. Algunos ejemplos de frutas no climatéricas son la naranja, la mandarina, el limón, la piña y la fresa.

1.5. Vida útil sensorial.

Un aspecto importante que no se debe excluir cuando se trabaja con alimentos es el carácter sensorial, puesto que el éxito final de un producto depende del impacto con que éste llega al consumidor.

Los consumidores exigen cada vez alimentos con altos estándares de calidad, manteniendo la expectativa de cómo la calidad puede ser mantenida durante el período entre la compra y el consumo, como consecuencia no sólo de la exigencia principal de que los alimentos deben permanecer seguros nutricionalmente, sino también de la necesidad de reducir al mínimo los cambios no deseados en la calidad sensorial.

El tiempo de vida útil se define como el período de almacenamiento bajo condiciones definidas del mismo después de la manufactura o empaçado, para el cual el producto alimenticio puede permanecer siendo seguro y apto para el consumo, manteniendo las propiedades sensoriales deseadas junto con las características físicas, químicas y microbiológicas óptimas, además de dar cumplimiento con las especificaciones nutricionales.^[25]

Los cambios en todas las diferentes modalidades sensoriales pueden ocurrir y manifestarse en el proceso de la vida útil de los alimentos. De esta forma existe la posibilidad de determinar un tiempo de vida sensorial, donde se presenta como principal importancia a las sensaciones percibidas por los sentidos. Muchos factores pueden influir en la vida útil, estos se clasifican en factores intrínsecos (propios del producto) y extrínsecos (condiciones externas). Algunos ejemplos se presentan en la Tabla 1-5.^[26]

Tabla 1-5: Factores que pueden influir en el perfil sensorial de los alimentos

Factores intrínsecos	Factores extrínsecos
Actividad del agua	Perfil tiempo-temperatura
pH y acidez total	Temperatura de almacenamiento
Potencial redox	Humedad relativa
Oxígeno disponible	Exposición a la luz
Nutrientes	Composición de la atmósfera
Bioquímica del producto	Microorganismos
Microorganismos	Manipulación de los consumidores

Un estudio de vida útil sensorial consiste en realizar una serie de controles establecidos en el tiempo, de acuerdo con una frecuencia establecida, hasta alcanzar el deterioro elegido como limitante.^[27] Un factor importante al diseñar un ensayo de vida útil son el tiempo durante el cual se va a realizar el estudio siguiendo una determinada frecuencia de muestreo, y los controles que se van a llevar a cabo sobre el producto hasta que presente un deterioro importante. Es recomendable realizar estudios preliminares que le permitan al

evaluador conocer el producto trabajado, para obtener la mayor cantidad de información posible que oriente su diseño.^[27]

Para diseñar un estudio de vida útil sensorial hay que seleccionar la temperatura, humedad e iluminación, determinando si se van a utilizar condiciones normales o aceleradas. Siempre se deben seleccionar un mínimo de seis tiempos de muestreo, ya sean todos a igual intervalo de tiempo o incrementarlo para un período determinado. Es importante establecer cuáles son los descriptores críticos, conociéndose éstos, como aquella característica que limita la vida útil del producto, ya sea por disminución durante la vida comercial (contenido de vitaminas, funcionalidad de un aditivo, carácter crujiente, olor típico) o por aumento del mismo (pardeamiento, carga microbiana, sabor rancio).^[27]

Existen dos tipos de diseños aplicables a los estudios de vida útil sensorial, éstos son el diseño básico y el diseño escalonado. En el primero se almacena un sólo lote de muestra y se hacen los muestreos en los tiempos prefijados, mientras que en el escalonado se almacenan diferentes lotes de producción a diferentes tiempos, y en un sólo día se analizan los diferentes grados de deterioro. La ventaja del diseño básico es que trabaja con un sólo lote, pero tiene que convocar al panel para cada tiempo de análisis, por otro lado en el diseño escalonado se convoca el panel una sola vez pero al ser lotes distintos se pueden presentar efectos adicionales y distintos al almacenamiento.^[27]

Estas pruebas de vida útil pueden desarrollarse utilizando panelistas entrenados, pruebas de aceptabilidad con consumidores, o incluso con panelistas entrenados y consumidores a la vez, realizando una metodología conocida como punto de corte.

1.6. La gulupa (*Passiflora edulis Sims fo. edulis*)

La familia Passifloraceae es una de las familias más importantes en frutas tropicales debido al carácter nutricional y propiedades organolépticas que ofrece. Aproximadamente 530 especies se han asignado en esta familia, las cuales crecen principalmente en países tropicales y subtropicales.^[28]

En esta extensa familia se encuentran la gulupa (*Passiflora edulis Sims fo. edulis*), maracuyá morado (*Passiflora edulis Sims*) y el maracuyá amarillo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), las cuales son llamadas indiscriminadamente como frutas de la pasión. La gulupa es generalmente confundida con la maracuyá morada por sus similitudes en el color y el aroma, sin embargo su principal diferencia física es el tamaño.^[29] La gulupa es una fruta de geometría circular que pesa entre 40 y 60 g por unidad y mide entre 4 y 6 cm. Por otro lado, la maracuyá morada de forma principalmente ovalada, pesa entre 110 y 125 g por unidad y mide entre 7 y 9 cm en su parte más larga.

La gulupa está compuesta por una corteza resistente, lisa y gruesa de color púrpura oscuro, y en su interior contiene pequeñas semillas de color negro cubiertas por una pulpa cristalina y jugosa de color amarillo intenso (Figura 1-5).

Figura 1-5: Imagen de la gulupa fresca tipo exportación



En Colombia durante la última década se ha incrementado la producción de frutos exóticos como la gulupa, debido a la gran aceptación que estos frutos tropicales han presentado en el exterior, principalmente en Estados Unidos, Canadá y países Europeos. Proexport Colombia basado en datos provenientes del DANE y la DIAN, informa que en el año 2007 se exportó el equivalente de gulupa a US\$ 2 millones, cantidad que fue superada en los siguientes años donde se alcanzó la cifra de US\$ 5,5 millones en el 2008 y US\$ 6,5 millones en el 2009,^[1] convirtiéndola en la segunda fruta exótica de mayor exportación en el país después de la uchuva, y cuyas proyecciones indican un continuo crecimiento en el mercado.

El comercio internacional de alimentos que mayor aceptación ha obtenido, se concentra en el desarrollo de productos mínimamente procesados con frutas de características similares a la gulupa. De esta forma se obtiene que la comercialización de gulupa que más éxito ha tenido en el exterior sea en su forma fresca y natural, seguido de un néctar natural que también es producido en el país.^[30] La producción de gulupa en el país se concentra principalmente en los departamentos del Huila, Valle del Cauca, Magdalena, Santander y Cundinamarca, siendo este último el mayor productor. Estas explotaciones corresponden básicamente a economías campesinas y cuyas actividades son realizadas con mano de obra familiar.

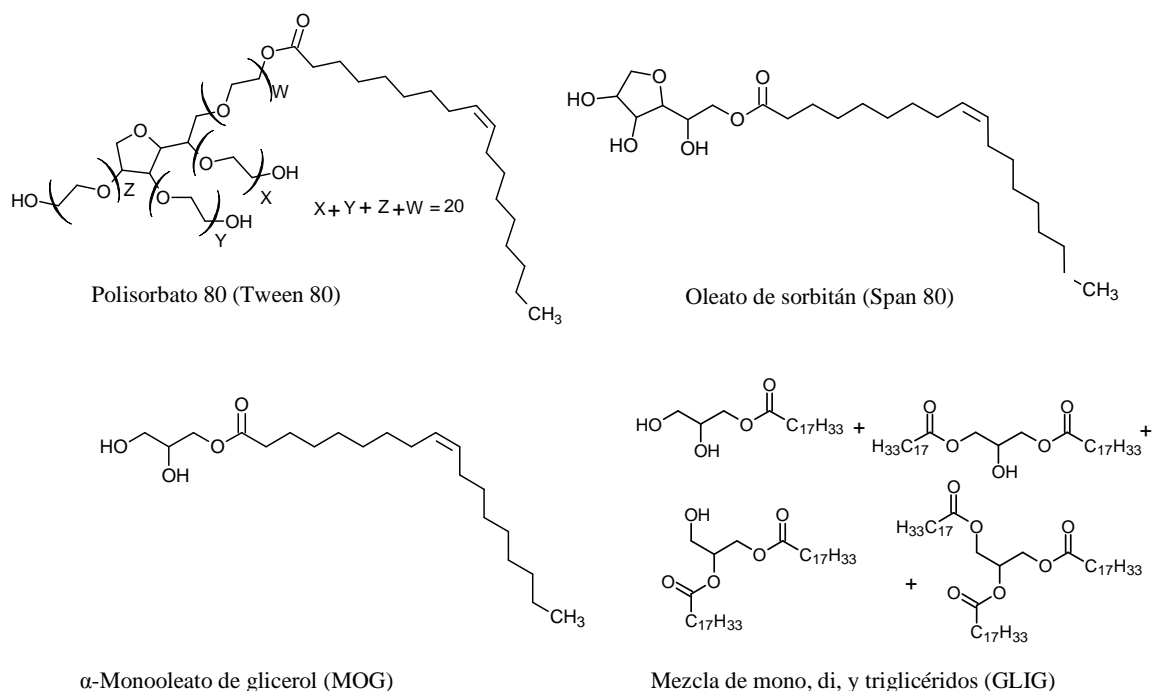
2. Materiales y métodos

En este capítulo se presentan las técnicas y los diseños experimentales que se utilizaron en el desarrollo del proyecto, comenzando por la obtención de los aditivos, su incorporación en la matriz polimérica y la posterior evaluación anti-empañante de las diferentes películas poliméricas para escoger aquella con mejores propiedades, que finalmente se utilizó como empaque. Por último, se evaluó el efecto sobre la gulupa del empaque desarrollado mediante pruebas fisicoquímicas y sensoriales durante el almacenamiento, a condiciones controladas simulando las encontradas durante la exportación del fruto.

2.1. Aditivos anti-empañantes

Cuatro aditivos anti-empañantes fueron seleccionados para incorporar en la matriz polimérica de LDPE. Los nombres y estructuras de estos compuestos se presentan en la Figura 2-1.

Figura 2-1: Estructuras de los aditivos anti-empañantes utilizados en el desarrollo del empaque

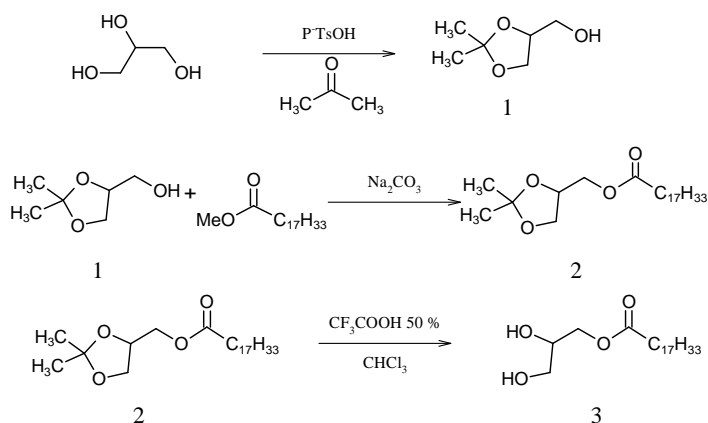


Los compuestos Tween 80 y Span 80 se adquirieron comercialmente y se utilizaron sin previa purificación, mientras que MOG y GLIG se obtuvieron por métodos sintéticos.

2.1.1. Síntesis de α -monooleato de glicerol

La ruta sintética llevada a cabo para obtener el α -monooleato de glicerol se encuentra en la Figura 2-2. La síntesis fue adaptada del trabajo de Che Chul Yu^[31] quien realizó la síntesis del monoestearato de glicerol. Los espectros de RMN H^1 y RMN C^{13} fueron realizados utilizando un espectrómetro Bruker Advance 400, los desplazamientos químicos (δ) son reportados en partes por millón (ppm) relativo al TMS como estándar interno y las constantes de acoplamiento (J) dadas en Hertz.

Figura 2-2: Esquema de síntesis para obtener el monooleato de glicerol.



Protección del glicerol con acetona: 20,2880 g de glicerol (0,2203 moles) y 0,7445 g de ácido p-toluensulfónico se mezclaron con 25,0 mL de acetona y 100,0 mL de cloroformo. Esta mezcla se mantuvo en reflujo durante 12 horas utilizando una trampa Dean-Stark. Cuando la mezcla de reacción se enfrió, se adicionó Na_2SO_4 anhidro para retirar el agua que no se alcanzó a extraer con la Dean-Stark, y posteriormente se sometió a una destilación a presión reducida obteniendo 25,0941 g (0,1900 moles) de un líquido incoloro de 1,2-O-isopropiliden glicerol (1) con un 86,22 % de rendimiento. RMN H^1 (400 MHz) ($CDCl_3$) δ (ppm): 1.34 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 3.60 (dd, 1H J= 5,33; J=11,56), 3.67 (dd, 1H J=11,54; J=4,30), 3.76 (dd, 1H J=6,51; J=8,16), 4.02 (dd, 1H J=6,56; J=8,17), 4.22 (m, 1H).

Transesterificación: 22,7318 g de 1,2-*O*-isopropiliden glicerol (1) (0,1721 moles), 33,3580 g (0,1125 moles) de oleato de metilo y 48,30 g (0,4560 moles) de Na₂CO₃ se colocaron en un baño de aceite a 140 °C durante 8 horas con agitación continua.

Transcurrido este tiempo, se adicionó agua a la mezcla de reacción y se realizaron 4 extracciones de 10 mL hexano cada una. Las fracciones orgánicas se reunieron y se concentraron hasta obtener 39,5312 g (0,0997 moles) de oleato de 1,2-*O*-isopropiliden glicerol (2) con un 88,60 % de rendimiento. RMN H¹ (CDCl₃) δ(ppm): 0.88 (t, 3H J=7,02 Hz), 1.25-1.30 (m, 20H), 1.37 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.62 (m, 2H), 2.00 (3H), 2.34 (m, 2H), 3.74 (m, 3H), 4.0 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H J=4,54; J=11,52 Hz), 4.31 (m, 2H), 5.34 (m, 2H)

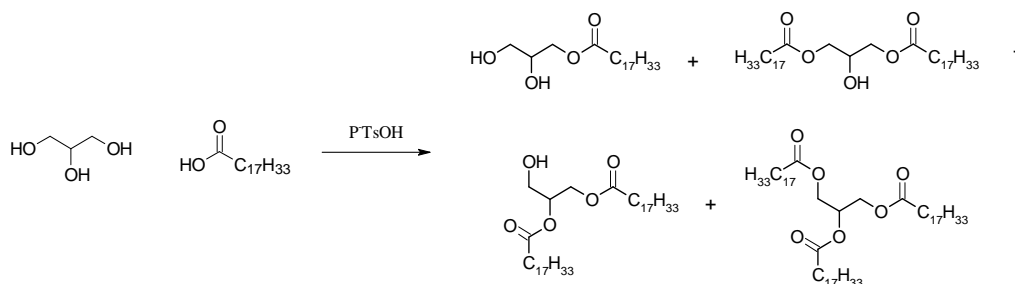
Desprotección: A 35,9614 g (0,09069 moles) de oleato de 1,2-*O*-isopropiliden glicerol (2) se adicionó 40,0 mL de cloroformo y 30,0 mL de CF₃COOH al 50 % en agua. La mezcla se mantuvo en un baño de hielo con agitación continua durante 2 horas, posteriormente se realizaron extracciones con un volumen total de hexano de 40 mL, después de concentrar el extracto orgánico se obtuvo 30,0247 g (0,0847 moles) de α-monooleato de glicerol (3) con 93,40 % de rendimiento. RMN H¹ (CDCl₃) δ(ppm): 0.88 (t, J=6,9 Hz, 3H), 1.25-1.30 (m, 20H), 1.62 (m, 2H), 2.00 (m, 4H), 2.35 (t, J=7.6 Hz, 2H), 3.60 (dd, 1H J=5,9 ; J= 8.9 Hz), 3.68 (dd, 1H J=3,8 ; J= 11,5 Hz), 3.93 (m, 1H), 4.16 (m, 2H), 5.35 (m, 2H). RMN C¹³ (CDCl₃) δ(ppm): 14.03, 22.61, 25.83, 27.11, 27.16, 29.51–30.17(8C), 31.84, 34.09, 63.34, 65.07, 70.22, 129.65, 129.97, 174.27.

En la síntesis global se obtuvo 71,3 % de rendimiento.

2.1.2. Obtención de mezcla de mono, di y triglicéridos

El procedimiento seguido para la obtención de la mezcla de glicéridos se presenta en la Figura 2-3. Esta metodología se siguió con el objeto de estudiar el efecto de usar un aditivo puro (α-monooleato de glicerol) o la mezcla de varios de sus esteres en el poder anti-empañante. Teniendo en cuenta factores económicos de la síntesis y el efecto en el costo final del empaque.

Figura 2-3: Esquema de la obtención de glicéridos



35,5115 g (0,3856 moles) de glicerol en 200 mL de cloroformo se mezcló con 2,0033 g (5.8 mmoles) de ácido p-toluensulfónico y 108,63 g de ácido oleico (0,3845 moles). Esta mezcla se mantuvo en reflujo aproximadamente durante 24 horas (tiempo en que la concentración de reactivos y productos no cambió más según se evaluó por CCD) utilizando una trampa Dean-Stark.

A la mezcla se le hicieron lavados con bicarbonato de sodio diluido para extraer el ácido que no reaccionó y también fue necesario adicionar NaCl para romper la emulsión que se formó. Finalmente la muestra fue concentrada hasta obtener 133,68 g del producto en mezcla.

2.1.3. Determinación de la estabilidad térmica de los aditivos anti-empañantes

Este procedimiento se realizó mediante un análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Rheometrics Scientific STA625 calibrado contra patrones de zafiro, indio y plomo, usando crisoles de aluminio. Las muestras se realizaron en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2. Fabricación de los empaques

Peletizado: Los cuatro aditivos anti-empañantes (Figura 2-1) fueron incorporados en polietileno de baja densidad (LDPE) mediante un proceso de extrusión, utilizando una extrusora Camber de un solo tornillo con perfiles de calentamiento en las zonas 1, 2 y 3 de aproximadamente 85, 150 y 158 °C respectivamente (ver Anexo A). Cada uno de los aditivos se mezcló en porcentajes máxicos de 0,2, 0,5 y 1,0 % a excepción del polisorbato 80 (Tween 80) que se fabricó en 0,2, 0,5 y 1,5 %. Como resultado final se obtuvieron pellets de 12 formulaciones diferentes y de un blanco correspondiente a LDPE sin aditivos anti-empañantes.

Extruido: Los pellets con los diferentes aditivos y el blanco (LDPE) fueron extruidos en una extrusora Camber de un solo tornillo con perfiles de calentamiento en las zonas 1, 2 y 3 de aproximadamente 127, 170 y 160 °C respectivamente (ver Anexo A). La cantidad de aire que se utilizó en el soplado se varió de tal forma que al final del proceso se lograra obtener 18 cm de ancho en el empaque.

2.3. Selección del mejor empaque anti-empañante

Para escoger el mejor empaque anti-empañante se realizaron medidas de tensión superficial, transmisión de luz, ángulos de contacto y pruebas de empañamiento en frío.

2.3.1. Medidas de tensión superficial

Para realizar estas medidas se siguió la norma ASTM D 2578-08, la cual se basa en el método MSTC para hallar la tensión superficial.

Para las medidas se realizaron mezclas patrón de formamida grado reactivo y 2-etoxietanol grado reactivo en las proporciones sugeridas por la norma (ver anexo B), cada solución se aplicó con un hisopo sobre la superficie de la película polimérica cubriendo un área de 7 cm² aproximadamente. El valor de tensión superficial se determinó por comparación directa con cada una de las soluciones utilizadas, realizando 10 replicas para cada formulación.

2.3.2. Medidas de transmisión de luz

Debido a la imposibilidad de adquirir un equipo comercial para la medición de la transmisión de luz, se desarrolló un montaje experimental que permitió colocar la película polimérica en medio de una fuente de luz y un detector de luz, y que adicionalmente permitía generar vapor en el medio. Este montaje también estaba equipado con sensores de temperatura y humedad relativa. Como fuente de luz se utilizó un laser comercial y como detector de luz un DT009-4, registrando los datos en un nova 5000. Primero se colocó la película polimérica y se realizó una línea base con la luz que llegaba al detector, posteriormente se generó el vapor en el medio alcanzando humedad relativa del 100 % y nuevamente se registró la intensidad de luz del laser que alcanzó el detector después de haber atravesado la película-agua condensada. Los resultados se reportaron en valores de transmisión de luz tomando el valor de la línea base como 100 % de transmisión. Cada experimento se realizó 10 veces.

2.3.3. Medidas de ángulos de contacto

Sobre cada película polimérica se depositó cuidadosamente 5 μ L de agua desionizada por medio de una micropipeta. Para determinar el ángulo de contacto, se tomaron fotografías de la interfase sólido-líquido con una cámara Veho Discovery VMS – 001, estas fotografías se transformaron a escala de grises y se analizaron con "Drop Shape analysis"^[32] para obtener los valores de θ . Sobre cada formulación se realizaron 10 réplicas.

2.3.4. Pruebas de empañamiento en frío

En vasos plásticos de 50 mL de capacidad se adicionó 25 mL de agua destilada, cada vaso se recubrió con las diferentes películas poliméricas y se almacenó a 8 °C durante 40 días. Transcurrido este tiempo se le asignó una calificación apreciativa teniendo en cuenta los descriptores resumidos en la Tabla 2-1. Sobre cada formulación se realizaron 10 réplicas.

Tabla 2-1: Descriptores utilizados para evaluar la eficiencia anti-empañante de las diferentes formulaciones con la prueba de empañamiento en frío.

Descripción	Eficiencia	Calificación	Comentarios
Capa opaca de pequeñas gotas	Muy pobre	1	Cero visibilidad, cero transmisión de luz
Capa opaca de medianas gotas	Pobre	3	Poca visibilidad, poca transmisión de luz
Capa transparente de gotas grandes	Media	5	Mediana visibilidad, efecto lente
Capa transparente, gotas aleatorias	Aceptable	7	Película discontinua, zonas localizadas de gotas
Capa transparente sin agua visible	Excelente	9	Completamente transparente

2.4. Pruebas de almacenamiento

En las pruebas de almacenamiento, se utilizó el empaque desarrollado que mejores propiedades anti-empañantes presentó (Makropol F), junto con el empaque comercial (*Xtent*[®]) y el empaque de LDPE sin aditivos anti-empañantes. También se evaluó fruta sin empacar y almacenada bajo las mismas condiciones (control).

La Fruta utilizada fue tipo exportación, recolectada en la región de Cundinamarca y proporcionada por Ocati S.A. Las frutas se escogieron entre 70 y 80 % de madurez basados en el color de la cáscara y estas muestras se trataron con un producto comercial que previene el crecimiento de microorganismos.

2.4.1. Pruebas fisicoquímicas

La fruta almacenada en el empaque *Xtent*[®] y la fruta sin empacar se recolectaron en abril del 2010. Por otro lado, la fruta que se almacenó en LDPE y Macropol F se recolectó entre agosto y septiembre del 2010.

Las determinaciones que se realizaron en la fruta en función del tiempo de almacenamiento fueron: Porcentaje de pérdida de peso, pH, °Brix, acidez titulable, y textura.

Metodología experimental: En el tiempo cero, se midió el peso de todas las frutas y se almacenaron 3 gulupas por empaque. Cada propiedad se evaluó una vez por semana durante un período de 49 días para Makropol F y LDPE y 35 días para *Xtent*[®] y control. Cada vez que se realizó las medidas, se destaparon 3 empaques, evaluando el porcentaje de pérdida de peso y propiedades fisicoquímicas para 9 frutas por empaque. Para el control se siguió el mismo procedimiento.

Condiciones de almacenamiento: Las frutas empacadas y el control se mantuvieron en una nevera industrial a $8 \pm 1^\circ\text{C}$ y $53 \% \pm 3$ R.H. en completa oscuridad.

Pérdida de peso: El porcentaje de pérdida de peso se determinó por la diferencia en peso de las muestras al comienzo y al final del período de almacenamiento, realizando las medidas con una balanza Adventurer Ohaus ($\pm 0,0001$ g).

Análisis fisicoquímicos: La acidez de la fruta se determinó por titulación de aproximadamente 1 g del jugo de la fruta con NaOH 0,1 M utilizando fenolftaleína como indicador. El pH y °Brix se midieron usando un pH metro Fourier DT018 con un adaptador DT017 y un refractómetro ATAGO HRS-500 respectivamente. Los análisis se realizaron por triplicado.

Textura: El análisis de textura se realizó a temperatura ambiente ($19 \pm 2^\circ\text{C}$) usando un TA-TX Plus con un plato de compresión P/75 o una aguja P/2. Para las frutas empacadas en *Xtent*[®] y el control se utilizó el accesorio P/75 comprimiendo el 25 % de la fruta a una velocidad de 2 mm/s. Para las frutas de Makropol F y LDPE se utilizó el accesorio P/2, introduciendo la aguja 20 mm a una velocidad de 2 mm/s.

2.4.2. Vida útil sensorial

En el estudio de la vida útil sensorial se realizó con panelistas entrenados, utilizando fruta recolectada entre septiembre y octubre de 2010, y aplicando un diseño escalonado de

almacenamiento. Cada semana se almacenó fruta de tal manera que al final de las pruebas se tenía fruta almacenada entre 2 y 7 semanas.

Estas pruebas se realizaron con un grupo de 8 panelistas entrenados, los cuales calificaron la apariencia y color de la cáscara, de la pulpa, y aroma y sabor usando una escala descriptiva de puntajes. El formato que llenaron los panelistas se encuentra en el Anexo C. En este procedimiento se evaluó el empaque Makropol F y el empaque *Xtent*[®].

2.4.3. Producción de etileno

La producción de etileno en la gulupa se midió utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 con una columna Shin Carbon ST 100/200 mesh 2m x 1mm ID microempacada. Se utilizó He a 1 mL/min como gas de arrastre y un detector FID (detector de ionización de llama) con flujo de gases de H₂ y aire de 30 y 300 mL/min respectivamente. La inyección de las muestras se realizó en forma manual, introduciendo 2 mL del gas con una jeringa SGE 2.5MDR-V-GT que contiene sello hermético. El programa de temperatura que se utilizó para todas las muestras fue: Temperatura inicial de 36°C, velocidad de calentamiento de 8°C/min hasta 40°C, segunda velocidad de calentamiento de 40°C hasta 250°C, donde permanece durante 5 minutos.

Para cuantificar la producción de etileno, se realizó una curva de calibración usando un patrón de etileno 36 ppm, haciendo las diluciones correspondientes para obtener patrones de 30, 24, 18, 12, 6, 3, 1 y 0,5 ppm (ver Anexo D). Las especificaciones del gas patrón son las siguientes: (C₂H₄ 36 ppm, CO₂ 4 %, O₂ 10 %, N₂ como balance).

Metodología experimental: El día cero se empacaron todas las frutas en los empaques Makropol F, *Xtent*[®] y LDPE. También se dejó fruta sin empacar como control. El día que se realizó cada medida, 3 frutas por empaque fueron analizadas. Cada fruta se pesó y se depositó en una cámara de respiración de 1040 mL, donde se mantuvo la fruta durante una hora a 8°C. Una muestra de 2 mL del espacio de cabeza se toma con la jeringa, y se inyecta en el cromatógrafo de gases. Esta fruta es nuevamente empacada y almacenada para un posterior análisis. La producción de etileno se cuantificó durante 6 semanas y los resultados se reportan en µL/kg/h.

3. Resultados y análisis

3.1. Aditivos anti-empañantes

Los aditivos anti-empañantes utilizados (Figura 2-1) se escogieron tanto por sus propiedades químicas como por la baja toxicidad de estos compuestos. Los aditivos seleccionados son considerados inocuos, por lo cual su aplicación dentro de empaques para alimentos está permitido.

Dadas las funciones que deben cumplir los aditivos en la matriz polimérica, éstos deben ser agentes de tensión superficial, y los surfactantes no iónicos son ideales puesto que sus velocidades de migración dentro de una matriz polimérica podrían ser óptimas para generar el efecto anti-empañante por el tiempo deseado. Surfactantes iónicos al ser poco afines con la matriz polimérica presentarían velocidades de migración mayores y como consecuencia el efecto anti-empañante duraría poco tiempo.

3.1.1. Síntesis de α -monooleato de glicerol

El producto se obtuvo satisfactoriamente con un rendimiento aceptable y buen grado de pureza. Los espectros RMN H^1 y RMN C^{13} se presentan en los Anexos E, F, G y H. En ellos se pueden observar las señales características de las moléculas que nos permiten identificar el compuesto interés.

3.1.2. Síntesis de mezcla de mono, di y triglicéridos

Dadas las dificultades en el análisis de la mezcla, se está trabajando en la caracterización de ésta, para conocer las proporciones en las que se encuentra cada compuesto. Sin embargo, las señales obtenidas de los espectros infrarrojos nos presentan las bandas características del enlace tipo éster formado en la reacción. Inicialmente podemos suponer que el compuesto mayoritario es el α -monooleato de glicerol por las proporciones utilizadas de los reactivos y por la reactividad de los oxígenos en los carbonos primarios del glicerol.

3.1.3. Determinación de la estabilidad térmica de los aditivos anti-empañantes

La estabilidad térmica de los aditivos utilizados es importante, porque en el proceso de extrusión se alcanzan temperaturas cercanas a los 170 °C (ver anexo A), y si el aditivo se descompone puede generar efectos indeseables, que pueden afectar el color del empaque, la textura por generación de burbujas, o simplemente que el aditivo al transformarse adquiriera otro tipo de propiedades distintas a las requeridas.

Las temperaturas de descomposición de los aditivos se presentan en la Tabla 3-1. Estos valores se extrajeron de los análisis termogravimétricos presentados en el Anexo I.

Tabla 3-1: Temperaturas de descomposición de los aditivos estudiados

Aditivo	T. de descomposición (°C)
Span 80	270
Tween 80	280
MOG	220
GLIG	255

Teniendo en cuenta las temperaturas de descomposición, se puede afirmar que los aditivos utilizados son estables térmicamente en las condiciones del procesamiento del empaque.

3.2. Fabricación de los empaques

Los empaques obtenidos presentaron un ancho que se encuentra entre 18,2 y 20 cm, con un espesor en el intervalo de 0,048 y 0,052 mm. Una imagen del proceso de fabricación se encuentra en el Anexo J.

El empaque que más dificultad causó en el proceso de fabricación fue el de Tween 80 en la mayor concentración. Este empaque no se dejaba soplar satisfactoriamente en el proceso de extrusión, rompiéndose con la inyección de aire.

La dificultad posiblemente se debía a que este aditivo disminuyó en gran proporción la viscosidad de la mezcla polímero-aditivo, así para contrarrestar este efecto se disminuyó la temperatura de procesamiento en las 3 zonas de la extrusora de tal manera que se lograra incrementar un poco la viscosidad. Esta variación de temperatura resultó exitosa en el procesamiento.

3.3. Selección del mejor empaque anti-empañante

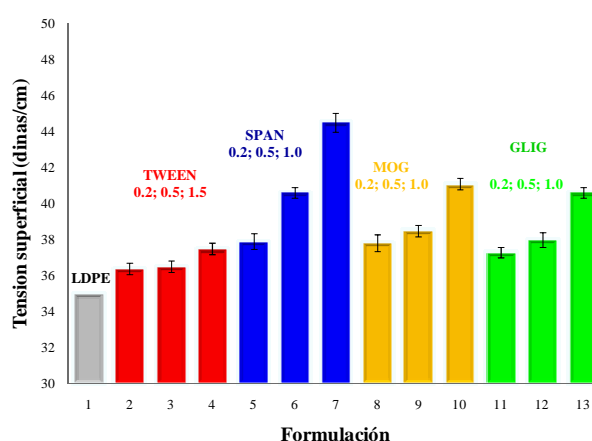
Escoger el mejor empaque anti-empañante es de gran importancia, ya que esta formulación será parte de un novedoso empaque utilizado para el manejo poscosecha de la gulupa. Para esta selección se implementaron 4 técnicas que permitían evaluar o predecir sobre cuál formulación se presentaba más eficientemente el mojado, directamente relacionado con su poder anti-empañante.

Al final de los experimentos se observó resultados coherentes y correlacionados entre las diferentes técnicas. El mejor empaque anti-empañante será denominado como Makropol F, y sobre este empaque se realizaron las pruebas de almacenamiento.

3.3.1. Medidas de tensión superficial

Con las medidas de tensión superficial se buscó identificar la presencia del aditivo en la superficie, ya que como se presentó en la Figura 1-3, la migración del aditivo hacia la superficie es un paso fundamental, porque allí es donde el aditivo puede actuar para lograr obtener las propiedades deseadas en el empaque. Los resultados de tensión superficial se presentan en la Figura 3-1.

Figura 3-1: Tensión superficial de las diferentes películas poliméricas



De los anteriores resultados podemos observar que la película polimérica con Span 80 al 1% fue la que presentó una mayor tensión superficial alcanzando un valor de $44,5 \pm 0,5$ dinas/cm, lo que supone una mayor presencia de este aditivo en la superficie comparado con los demás, ó un mayor poder surfactante del Span 80 comparado con los demás aditivos.

Por otro lado, el aditivo que indujo la menor tensión superficial fue el Tween 80, con el se observa que el incremento de concentración en las películas poliméricas no afecta de forma relevante el valor de tensión superficial, y este es muy parecido al que registra el LDPE sin aditivos anti-empañantes.

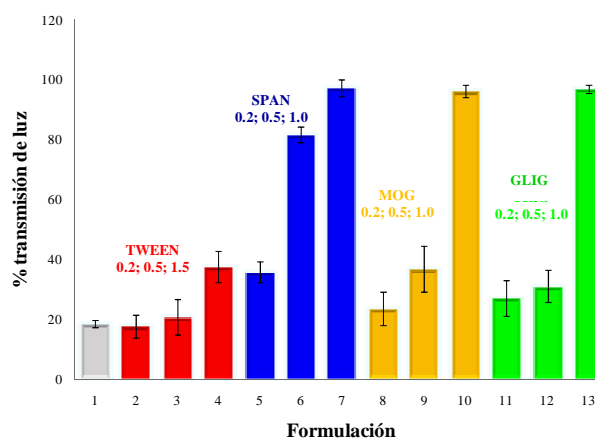
Estos resultados indican la posibilidad de que el aditivo no migre efectivamente hacia la superficie, quedándose en el interior de la película. Este problema de migración puede correlacionarse con la estructura que presenta el Tween 80 (Figura 2-1), el cual comparado con los demás aditivos es más ramificado y de mayor tamaño, lo que implica su mayor facilidad para enredarse con las cadenas del polímero lo que limita su migración.

El valor de tensión superficial encontrado para el LDPE fue de 35 dinas/cm, este valor se encuentra en el rango de tensión superficial esperado para este polímero, hecho que nos da confianza en el método utilizado.

3.3.2. Medidas de transmisión de luz

Las medidas de transmisión de luz se realizaron para evaluar el efecto anti-empañante instantáneo, utilizando vapor de agua para inducir la condensación. Los resultados se presentan en la Figura 3-2.

Figura 3-2: Porcentajes de transmisión de luz de las diferentes películas poliméricas, después de tratarlas con vapor de agua.



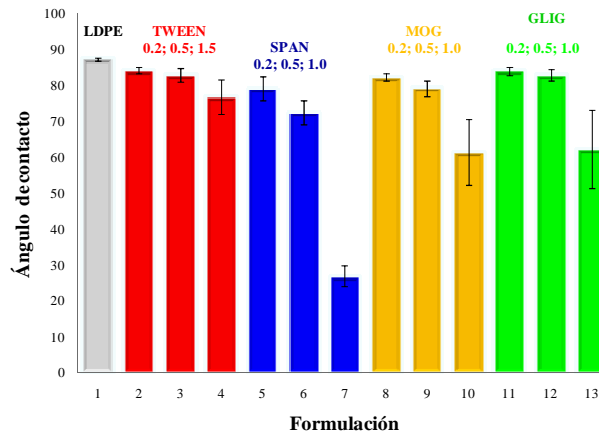
Con las medidas de transmisión de luz, las diferencias entre las formulaciones al incrementar la concentración de aditivo se hace más evidente comparado con las medidas de tensión superficial, sin embargo 3 formulaciones presentaron las mejores eficiencias y corresponden con MOG, GLIG Y Span 80 en las mayores concentraciones. Con estas concentraciones del aditivo al 1% se obtuvieron valores muy próximos al 100 % de

transmisión de luz, lo cual nos hace pensar que concentraciones mayores del 1 % no son necesarias para mejorar de una forma significativa la eficiencia anti-empañante inmediata.

3.3.3. Medidas de ángulos de contacto

Midiendo los ángulos de contacto se buscó observar directamente cómo se presenta el mojado en los diferentes empaques. Con estas medidas también se observa un efecto anti-empañante instantáneo como sucedió con las medidas de transmisión de luz, sin embargo en este experimento el agua se presenta directamente en forma líquida, lo que hace el experimento un poco más exigente comparado con el anterior, puesto que la cantidad de agua por área de empaque es mayor. Los resultados se pueden observar en la Figura 3-3.

Figura 3-3: Ángulos de contacto obtenidos sobre las diferentes formulaciones.



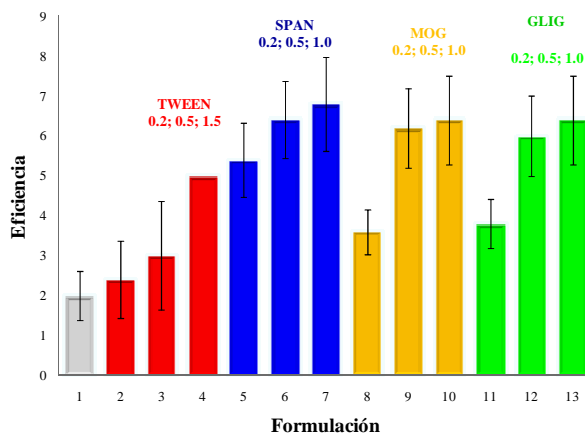
Con los ángulos de contacto se encontró de una manera concluyente una mayor eficiencia en el empaque de Span 80 al 1%, el cual presentó notoriamente los ángulos de contacto más bajos siendo éstos de 26 ± 3 . En estos experimentos también fue evidente una pobre eficiencia del Tween 80, que nuevamente presenta resultados muy similares al LDPE.

3.3.4. Pruebas de empañamiento en frío

Con las pruebas de empañamiento en frío se evaluó de una forma cualitativa como funciona la película polimérica en un tiempo prolongado. Se prefirió realizar la prueba de empañamiento en frío en vez de la prueba en caliente, ya que de esta forma se simula de una forma más cercana a la realidad, las condiciones en la que el empaque se

desempeñará, durante procesos de almacenamiento y transporte para su exportación. Los resultados a 40 días se encuentran en la Figura 3-4.

Figura 3-4: Pruebas cualitativas de empañamiento en frío a los 40 días de almacenamiento



De los resultados cualitativos de empañamiento en frío, se puede observar que el Tween 80 en la mayor concentración, a pesar de haber presentado bajas propiedades anti-empañantes en las anteriores pruebas (tensión superficial, ángulos de contacto y transmisión de luz), con esta metodología logró resultados de eficiencia anti-empañante medios, comparables con las películas poliméricas que han presentado los mejores resultados.

Este hecho experimental apoya la idea de la poca migración inmediata del Tween 80 hacia la superficie, ya que necesita de mayor tiempo para alcanzar la superficie del polímero y poder ejercer el efecto de mojado en la superficie. Por otro lado en las formulaciones de Span 80, MOG Y GLIG, la eficiencia en las concentraciones de 0,5 y 1 % son muy similares.

En la Figura 1-3 se explicó el funcionamiento de un aditivo anti-empañante, el cual realiza su función en dos etapas, primero migrando hacia la superficie, y posteriormente el aditivo se disuelve en el agua formada.

Los valores de balance hidrofílico-lipofílico (HLB) reportados para el Tween 80, Span 80 Y MOG son 15,0, 4,3 y 3,4 respectivamente.^[33] De los valores de HLB se puede conocer que el Tween 80 sería el aditivo que mejor funcionaría en la segunda etapa del proceso, puesto que es el aditivo que más fácilmente se solubiliza en el agua, sin embargo el Tween 80 debido a los problemas migratorios no es el aditivo que ha presentado los mejores resultados.

En resumen se encontró como resultado de las anteriores pruebas, que el empaque que contiene Span 80 al 1 % es el de mejores propiedades anti-empañantes, por tal razón las