UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

SEDE VIÑA DEL MAR – JOSÉ MIGUEL CARRERA

DIFUSIÓN DE CO_2 EN EMPAQUETADOS DE ALIMENTOS CON ATMÓSFERA MODIFICADA.

Trabajo de titulación para optar al Título de Técnico Universitario en QUÍMICA, MENCIÓN QUÍMICA ANALÍTICA.

Alumno:

Marcos Andrés Galvez González.

Profesor Guía:

Gonzalo Sepúlveda.

Profesor Correferente:

Gilberto Campaña.

2021

AGRADECIMIENTOS

Proyecto PI_IA_19_01: “Modelación y aproximación numérica de sistemas evolutivos basados en la concentración de CO_2 en alimentos envasados” Director Gilberto Campaña.

RESUMEN

KEYWORD: CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS, EMPAQUETADOS PLÁSTICOS, ATMÓSFERA MODIFICADA, GASES, LEYES DE FICK.

La finalidad de este trabajo es describir la ley de Fick, definir todas las variables que la componen y los posibles escenarios en las que se aplica. Además del estudio de las técnicas de atmósferas protectoras que se utilizan para conservar y aumentar la vida útil de alimentos empaquetados, como las frutas, verduras y carnes principalmente. Estos métodos consisten en modificar la atmósfera que rodea a un alimento empaquetado, añadiendo dióxido de carbono y disminuyendo la concentración de oxígeno.

Se definió un procedimiento para cuantificar la cantidad de CO_2 que contiene la atmósfera que rodea a un alimento empaquetado, ya que éste es el gas con mayor importancia, debido al efecto bacteriostático sobre microorganismos y además frena la respiración celular de frutas y verduras e inhibe la producción de etileno, provocando que el alimento madure lentamente y por consecuencia aumente la vida útil.

Se ideó un sistema cerrado que consiste en dos compartimientos, en uno se introduce el alimento, se rompe el empaquetado en el interior de forma que la atmósfera se homogenice en el sistema y una vez que el sistema esté en estado estacionario, realizar una medición de CO_2, para luego calcular el flujo difusivo aplicando la ley de Fick.

El modelo del experimento de la ley de Fick permite observar la velocidad con que difunde el CO_2 desde el interior del empaquetado hacia la atmósfera, de esta manera se puede estudiar la permeabilidad de las películas plásticas y los efectos que provoca la pérdida del gas en el alimento a lo largo del tiempo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN …..……...……. 1

OBJETIVO GENERAL ……...……...……. 3

OBJETIVOS ESPECÍFICOS ……...…….…… 3

ALCANCE ……... 3

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES GENERALES

1.1 Técnicas de conservación de alimentos ……...……...…. 4

1.1.1 Conservación por frio ……...…… 4

1.1.2 Conservación por Calor …….……... 5

1.1.3 Conservación por reducción de humedad ……..……...…… 5

1.1.4 Conservación química ……...……..….. 6

1.1.5 Métodos emergentes ……...….. 7

1.2 Empaquetados con atmósferas protectoras ……..…….……..…...…….. 7

1.2.2 Almacenamiento por atmósfera controlada (AC) ……...…….. 7

1.3 Empaquetamiento con atmósfera modificada (EAM) …….…...……...…….. 9

1.4 Atmósfera con modificación activa ……...……...……...…..…. 10

1.4.1 Arrastre con gas ……...……..…….…. 10

1.4.2 Vacío compensado …….……. 11

1.4.3 Generadores y absorbentes de gases ……...…… 11

1.5 Atmósfera con modificación pasiva …….…….. 13

1.6 Ventajas y desventajas en el uso de AM en alimentos ……... 13

1.6.1 Ventajas de la técnica de atmósfera modificada ……..…..…… 14

1.6.2 Desventajas de la técnica de atmósfera modificada …….…..…… 14

1.6.3 Tipos de atmósferas ……..…….. 15

1.7 Gases en una atmósfera modificada …….……. 15

1.7.1 Oxigeno …….…..……...……...…….. 15

1.7.2 Dióxido de Carbono …… 16

1.7.3 Nitrógeno …… 18

1.7.4 Otros gases investigados ……..…..……. 18

1.7.5 Naturaleza de los gases permeantes ……..…..……..……. 20

1.8 Empaquetados plásticos ……..…….……. 21

1.8.1 Condiciones relacionadas con el producto a empacar ……..……... 21

1.8.2 Factores ambientales ……...……...……...… 25

1.8.3 Factores de sanidad ……...….. 26

1.9 Diseño de un empaque para AM ……....…….…..…. 27

1.9 Tipos del polímero …….……..….. 29

1.9.2 Características químicas de los polímeros …….……..... 30

1.9.3 Permeabilidad de los gases a través de películas plásticas ……...….…….. 31

1.10 Medición de gases en empaquetamientos con atmósfera modificadas ……..…….. 31

1.10.1 Cromatografía de gases ……..….. 32

1.10.2 Medidores de gases ……...…… 33

1.10.3 Método matemático con la ley de los gases ideales …….…… 36

1.11 Difusión y la Ley de Fick …….……... 37

1.11.1 Mecanismos de difusión …….….…….…… 38

1.11.2 Mecanismos de permeabilidad …….…… 38

1.12 Primera ley de Fick ……...…….. 39

1.12.1 Ley de Fick en una difusión intersticial …… 40

1.12.2 Deducción de la primera ley de Fick …… 40

1.13 Segunda ley de Fick …… 42

1.13.1 Derivación de la segunda ley de Fick ……....……... 43

1.14 Coeficiente de difusión …… 44

1.14.1 Teoría cinética de Chapman-Enskog …… 45

1.14.2 Método del tiempo de retardo …….……..... 49

1.15 Estadística de datos …….. 51

CAPÍULO II: PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipos y materiales ……...……..…… 52

2.2 Reactivos y Soluciones …….. 52

2.2.1 Reactivos ……...…….…… 52

2.2.2 Muestra ……... 53

2.3 Construcción del sistema de difusión ……. 53

2.4 Validación del experimento ……..…… 53

2.4.1 Protocolo de difusión por vacante para validar sistema de difusión ……..… 54

2.5 Protocolo del experimento sobre la difusión intersticial …….…..... 55

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Hipotesis de experimentos…….. 59

3.2 Validación de la cuantificación de CO_2 ……..……... 59

3.2.1 Difusión por vacante de CO_2 en aire ……...……... 61

3.3 Determinación del flujo difusivo en una difusión intersticial …….……65

DISCUSIÓN ……..……. 67

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES……..…..……... 69

BIBLIOGRAFÍAS……...…….……... 70

ANEXOS……...…..…… 73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 – Esquema de una cámara de atmósfera controlada ……...…..….…….. 8

Figura 1-2 – Equipo de formado-llenado-sellado vertical …… 10

Figura 1-3 – Equipo de termoformado para envasado de alimentos ……... 11

Figura 1-4 – Transferencia de gases en un EAM pasivo en vegetales …….…… 13

Figura 1-5 – Madurez de frutas y verduras ……..……...……. 22

Figura 1-6 - Velocidad de respiración de frutos climatéricos y no climatéricos …….. 23

Figura 1-7 - Ejemplos de estructuras multicapas ……..….. 27

Figura 1-8 – Ejemplos de plásticos según su función …...……... 28

Figura 1-9 – Sensor electroquímico para medir gases ……...…… 34

Figura 1-10 – Sensor de absorción de longitud de onda infrarroja …….. 35

Figura 1-11 – Analizador de gases O2/CO2 para empaques de alimentos CheckPoint .. 36

Figura 1-12 - Difusión en distintos tiempos …….…….. 37

Figura 1-13 – Permeabilidad de moléculas a través de un material poroso ……..…….. 38

Figura 1-14 – Sistema de difusión intersticial ……..……..…….. 41

Figura 1-15 – Sistema de difusión con una capa permeable ……... 43

Figura 1-16 – Grafica de presión $^{v}/_{s}$ tiempo …….…… 49

Figura 2-1 – Sistema de difusión ……. 53

Figura 2-2 – Primera instancia del experimento ……..…… 54

Figura 2-3 – Segunda instancia del experimento ……. 55

Figura 2-4 – Tercera instancia del experimento …….. 55

Figura 2-5 – Micrómetro y sus partes …….. 56

Figura 2-6 – medición con el micrómetro ……... 56

Figura 2-7 – Como utilizar un medidor de gases ……..….. 58

Figura 3-1 – Resumen cálculo del coeficiente de difusión ……..…… 63

INDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 - Clasificación de frutas según la producción de etileno ……..... 24

Tabla 1-2 – Especificaciones técnicas del medidor ……. 36

Tabla 1-3 - Parámetros de Lennard – Jones …….…….... 47

Tabla 1-4 - Integral de colisión …….……...….. 48

Tabla 3-1 – Resumen de cálculos estadísticos ……. 60

Tabla 3-2 – Datos obtenidos para calcular coeficiente de difusión ……. 62

Tabla 3-3 – Valores experimentales para difusión por vacantes …….. 64

Tabla 3-4 – Valores obtenidos para difusión intersticial …….. 65

Tabla 3-5 - Condiciones sugeridas para AM de diversos productos hortícolas ……...73

SIGLAS Y SIMBOLOGÍA

SIGLAS

EAM	: Empaquetamiento con atmósfera modificada.
AM	: Atmósfera modificada.
AC	: Almacenamiento con atmosfera controlada.
PS	: Poliestireno
PVC	: Cloruro de polivinilo
PP	: Polipropileno
EVA	: Etileno-vinil acetato
LDPE	: Polietileno de baja densidad.
MDPE	: Polietileno de media densidad.
HDPE	: Polietileno de alta densidad.
GSC	: Cromatografía de tipo Gas-Sólido.
CG	: Cromatografía de gases.
FID	: Detector de ionización por llama.
DCT	: Detector de conductividad térmica.
JMC	: Sede José Miguel Carrera.

SIMBOLOGÍAS

ppm	: Partes por millón
mg	: Miligramos
ml	: Mililitros
m^2	: Metro cuadrado
m^3	: Metro cúbico
cm	: Centímetro
A	: Área
h	: Hora
s	: Segundo
Atm	: Atmósfera
mmHg	: Milímetro de mercurio
°C	: Grados Celsius
D_{AB}	: Flujo difusivo de A en B
D_{BA}	: Flujo difusivo de B en A
∂	: Derivadas
Δ	: Variación
∇	: Laplace
Σ	: Sumatoria
Ω	: Omega
∞	: Infinito
CO_2	: Dióxido de Carbono
O_2	: Oxigeno
N_2	: Nitrógeno
C_2H_4	: Etileno

INTRODUCCIÓN

Los alimentos perecederos son aquellos que se descomponen muy rápido y fácilmente, por factores como temperatura, humedad, presión, respiración celular y la actividad microbiana, por lo que su transporte por largo tiempo y conservación de forma natural es inviable, por esto se emplean métodos físicos de almacenamiento, en empaquetados plásticos, que controlan la atmósfera que rodea el alimento con el fin de reducir el grado de respiración, disminuir el crecimiento microbiano y retrasar el deterioro enzimático, y por consecuencia aumentar la vida útil de los alimentos por un mayor plazo de tiempo manteniendo la calidad original y minimizando el uso de conservantes. El empaquetamiento sirve para que los gases no se liberen y se mantenga la atmósfera durante el almacenamiento, transporte, manipulación y distribución del producto.

La técnica de atmósfera modificada (AM) es una técnica utilizada principalmente en china y Egipto hace miles de años, pero no fue hasta 1819 cuando Barnad en Francia y Nyce en EE.UU hicieron los primeros estudios sobre el efecto de las AM en la maduración de frutas. Por otro lado, el primer trabajo experimental de las atmosferas controladas (AC) en forma de tecnología fue en 1925 por Quid y Est en Inglaterra, quienes descubrieron que el incremento de la concentración de CO_2 y la disminución de O_2 generaba un efecto positivo en la conservación de una manzana incrementando el tiempo de vida útil de esta fruta. Desde aquellos años hasta la fecha, las técnicas de envasado en atmósfera modificada y controlada se han perfeccionado de tal manera que es una tecnología aplicable a una gran variedad de sectores alimentarios, como lo son carnes, pastas, panificados, y en menor medidas frutas y hortalizas. [5, 15]

Si se libera una sustancia liquida en el suelo, esta tenderá a moverse y homogenizarse en la mayor área posible. En el caso de los gases al liberarse, estos rápidamente se volatilizan en el aire esparciéndose en todas las direcciones. En ambos casos el compuesto busca homogenizar su concentración hasta conseguir el estado estacionario en un determinado espacio, esto debido principalmente al efecto de la gravedad y la densidad propia del compuesto. A partir de estas situaciones nace el principio de la Ley de Fick que describe la difusión de una sustancia sobre otro compuesto o un medio.

Las leyes de Fick son ecuaciones matemáticas, la primera ley indica el flujo difusivo, el que se obtiene al encontrar una diferencia en la concentración de una sustancia, la cual inicialmente presenta una alta concentración y se encuentra pura, pero una vez que se deja difundir ya sea a través de una pared permeable o sobre otro compuesto, este llega a un punto en que se homogeniza y disminuye su concentración debido a que se distribuye en un mayor espacio, por lo que se debe considerar el largo del recipiente. Por otro lado, la

segunda ley de Fick es una derivada de la primera ley y se utiliza en sistemas dinámicos, en los que influye el tiempo y la posición en donde se analiza la concentración del gas. Debido a que mientras mayor tiempo transcurre mayor será la concentración de un compuesto en una posición especifica.

Es importante conocer las concentraciones de los gases que se incorporarán a un determinado alimento, ya que estos mantienen la calidad y frescura, y también evitan el crecimiento de microorganismos. Los gases se utilizan en un cierto rango de concentración, los cuales si se sobrepasan o se encuentran bajo del límite mínimo tolerable provocan efectos contrarios a los mencionados.

Las alternativas para medir el CO_2 que son descritas en este trabajo son la técnica de cromatografía de gases y los medidores de CO_2 para atmósferas modificadas.

En el capítulo 1 se describen todas las técnicas de almacenamiento de alimentos con atmosferas modificadas y se aborda el concepto de la difusión junto a la ley de Fick. En el capítulo 2, se describen los procedimientos de los experimentos. Por último, en el capítulo 3 se realizan los cálculos de los resultados y aplicación de estos.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Estudiar aplicaciones de la ley de Fick en alimentos con atmosfera modificada.

Objetivos específicos

- Describir el fenómeno de la difusión de masa mediante las leyes de Fick.
- Deducir la primera y segunda ley de Fick identificando cada una de sus variables y parámetros.
- Idear procedimientos para la cuantificación de CO_2 en la atmósfera que recubre a los alimentos.
- Proponer un procedimiento para cuantificar la cantidad del flujo difusivo y el coeficiente de difusión.
- Proponer una metodología para calcular el coeficiente de difusión en difusión por vacantes e intersticial.

ALCANCE

Debido a la pandemia provocada por el virus Covid-19, éste trabajo será de investigación y los procedimientos teóricos descritos no serán comprobados en laboratorio, solo se plantearán las hipótesis.

Mi tesis es un aporte para un proyecto realizado en conjunto con varios profesores y compañeros tanto de la sede José Miguel Carrera como de casa central.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES GENERALES

1.1. Técnicas de conservación de alimentos

Los alimentos frutihortícolas y carnes son alimentos perecederos esenciales en la dieta humana, por lo que es necesaria su producción a pequeña y gran escala en todos los países del mundo. La mayor desventaja de estos alimentos es que su vida útil es corta, ya que se degradan rápidamente, por lo que su distribución y almacenamiento a largo plazo se ve restringida y es inviable de forma natural, por esta razón, se han desarrollado distintos métodos de conservación para aumentar la vida útil de los productos y disminuir la degradación.

Las tecnologías de conservación de los alimentos tienen como finalidad retrasar el deterioro del producto manteniendo su calidad original, minimizando o incluso anulando el uso de conservantes como, por ejemplo, los compuestos sulfatados, nitratos y nitritos, el ácido benzoico y sus sales de calcio, sodio y potasio entre otros [25]. Estas técnicas consisten en controlar o modificar la composición de la atmósfera que rodea a un alimento en específico, con el fin de reducir las reacciones enzimáticas, químicas y microbiológicas responsables del deterioro de los alimentos y por consecuencia, alargar la vida útil de los productos manteniendo sus características organolépticas, nutritivas y fisicoquímicas. [1]

También existen otros tipos de conservación menores o secundarios que utilizan variables físicas como las altas o bajas temperaturas, la humedad y otros métodos utilizan agentes químicos, a continuación, se describirán algunos de estos métodos secundarios.

1.1.1. Conservación por frio

Esta técnica se utiliza para alargar la frescura de los alimentos por un mayor plazo de tiempo, disminuyendo la temperatura alrededor de los 0°C, ya que el frio reduce la velocidad de las reacciones química. Además, disminuye la actividad microbiana, pero al elevar nuevamente la temperatura, los microorganismos vuelven a multiplicarse. Los métodos más comunes que utilizan esta técnica son la refrigeración, la congelación y la ultracongelación. [9]

a) Refrigeración (Frío positivo): Consiste en conservar un alimento a una temperatura estable y fría cercana a 0°C, con el fin de disminuir la actividad del agua y la velocidad en que ocurren las reacciones químicas, y por consecuencia, controlar la proliferación de microorganismo. La temperatura de refrigeración doméstica más adecuada es de 0 a 8ºC, mientras que en las industrias es de entre 0 a 5°C. La desventaja es que los alimentos pueden durar solo algunos días. [9, 16]

b) Congelación (Frío negativo): Consiste en conservar un alimento a largo plazo utilizando temperaturas inferiores a los 0°C, consiguiendo que el agua de los alimentos se congele. Es importante que la congelación se lleve a cabo en el menor tiempo posible y a una temperatura optima de -18°C o menor. [9, 16]

c) Ultracongelación: Consiste en descender la temperatura del alimento a -40°C, esto se logra a través de diferentes procesos como lo son el aire frio, uso de placas, inmersión en líquido a bajas temperaturas, entre otras técnicas. Este tipo de congelación ocurre en menos de dos horas. [9, 16]

1.1.2. Conservación por Calor

Se utilizan altas temperaturas para ralentizar reacciones químicas, ya que el calor inactiva las enzimas a través de la desnaturalización de proteínas. Las variables temperatura y tiempo juegan un papel esencial en la durabilidad del producto. Algunos métodos que utilizan esta técnica son el escaldado, la pasteurización y la esterilización. [9, 16]

a) Escaldado: Las verduras limpias son sumergidas en agua hirviendo, al cabo de unos minutos se retiran y se colocan en agua fría para que dejen de cocerse, posteriormente se envasan en bolsas de congelación al vacío y se indica la fecha de congelación inicial de manera que el consumidor puede calcular el tiempo de conservación del alimento. [16]
b) Pasteurización: Esta técnica consiste en la aplicación de calor a los alimentos durante un tiempo determinado (el tiempo varía según el alimento), a temperaturas que rondan los 80°C, inmediatamente después el alimento debe enfriarse rápidamente. Este tratamiento regula y destruye los microorganismos patógenos del alimento, pero no inactiva sus esporas, por este motivo, el producto se debe guardar en frío después de abierto, por ejemplo, la leche una vez abierta se debe conservar en el refrigerador y si no se consume en 3-4 días se debe desechar. La gran ventaja de esta técnica es que no hay perdidas de nutrientes. [9, 16]
c) Esterilización: Este proceso elimina gérmenes y esporas, se expone el alimento a temperaturas que rodean los 115ºC. Este tratamiento afecta las cualidades organolépticas de los alimentos y provoca que pierdan algunos nutrientes. [9, 16]

1.1.3. Conservación por reducción de humedad

Los microorganismos y bacterias se reproducen por medio del agua, por lo tanto, si se controla la humedad contenida en los alimentos, se disminuye la probabilidad de contaminación, es decir, mientras menor sea el contenido de humedad asimismo será la

capacidad de reacción de las enzimas y el desarrollo de microorganismos. Los principales métodos que utilizan esta técnica son la deshidratación, liofilización y la desecación. [9]

a) Deshidratación: Se lleva a cabo exponiendo el alimento directamente al sol o utilizando un horno deshidratador, para que se evapore el agua con el fin de inhibir el desarrollo de bacterias al disminuir la actividad del agua. Es utilizada comúnmente en granos y cereales, frutas y vegetales, entre otros. [9, 16]
b) Liofilización: Se basa en una desecación en la que se produce el paso de sólido a gas sin pasar por la fase líquida. Consiste en congelar el alimento a -30°C para luego extraer el agua al vacío, de manera que se transforma el hielo en vapor de agua directamente. El valor nutricional apenas se ve afectado, sin embargo, el costo para aplicar esta técnica es alto, por lo que se aplica solo a productos específicos como el café. [9, 16]
c) Desecación: Se aplica una extracción de la humedad de los alimentos en condiciones ambientales normales, con la intención de destruir las enzimas que afectan el color, sabor y contenido vitamínico del producto, pero ablandan los alimentos. Posteriormente se utiliza la congelación [9, 16]

1.1.4. Conservación química

Esta técnica se basa en la adición de sustancias químicas que prolongan la resistencia y vida útil de los alimentos, modificando químicamente el producto. Es muy usada en la industria alimentaria ya que incrementa considerablemente la durabilidad de los alimentos. Algunas técnicas son la salazón, el ahumado, la acidificación, la adición de azúcares y los aditivos alimentarios de origen industrial.

a) Salazón: Se basa en la adición de sal común (Cloruro sódico), la cual capta el agua del alimento y lo deshidrata, de esta forma se evita la proliferación de microorganismos. Se puede llevar a cabo por inmersión del producto en una solución salina o por difusión directa de la sal sobre su superficie. [9, 16]
b) Ahumado: Este procedimiento es la combinación de desecación y salazón. Se emplea el humo obtenido de la combustión de ciertas sustancias con la intención de darle al elemento un efecto esterilizante y antioxidante. Además, se le confiere al producto un aroma peculiar y una excelente textura. Esta técnica es usada, por lo general, en pescados, carnes de res y carnes de cerdo. [9, 16]
c) Acidificación: Esta técnica se basa en la disminución del pH del alimento a través de la adición de sustancias ácida, como el vinagre, con el fin de evita el desarrollo de microorganismos. [9]

d) Adición de azúcar: Al añadir azúcar a elevadas concentraciones se favorece la protección de los alimentos contra la proliferación de microorganismos, algunos ejemplos son la leche condensada y la mermelada. [16]
e) Aditivos alimentarios de origen industrial: Son sustancias que se añaden a los alimentos con el fin de recuperar, mantener y potenciar sus cualidades organolépticas (sabor, color, textura y volumen) o prolongar sus tiempos de conservación. [9]

1.1.5. Métodos emergentes

El interés creciente por una alimentación orgánica conservada sin aditivo ni conservantes ha llamado mucho la atención de la industria tecnológica. Actualmente se han desarrollado técnicas de conservación mucho más sofisticadas como la irradiación, los envasados al vacío y los envasados con atmósferas protectoras, las cuales aportan considerablemente al aumento de la vida útil como también a la conservación de la calidad de los alimentos.

El método de irradiación consiste en exponer al alimento a radiaciones controlada, con el fin principal de prevenir la reproducción de microorganismos (bacterias u hongos). Conserva las propiedades organolépticas del productos y gran parte de los nutrientes. [9]

1.2. Empaquetados con atmósferas protectoras

Los métodos más empleados industrialmente son las atmósferas protectoras, las cuales son el envasado al vacío, el almacenamiento por atmósferas controladas (AC) y el empaquetamiento bajo atmósferas modificadas (EAM).

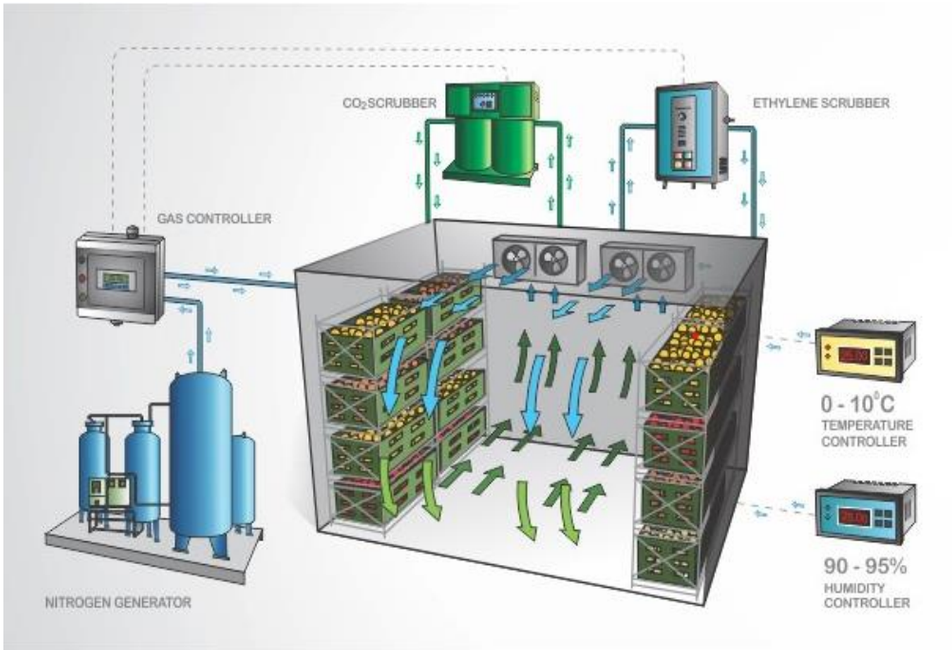
1.2.1. Envasado al vacío

El alimento es empaquetado en envases plásticos, luego se extrae la mayor cantidad de aire atmosférico que se encuentre en el interior. El envase queda al vacío y posteriormente se refrigera o congela para potenciar el efecto de la conservación. Si se realiza el proceso adecuadamente la cantidad de oxígeno residual puede llegar a ser menor al 1%. Esta técnica es muy utilizada en carnes, vienesas y verduras. [16]

1.2.2. Almacenamiento por atmósferas controladas (AC)

Esta técnica consiste en mantener un control sobre la composición de concentración de distintos gases, que en conjunto forman una atmósfera deseada. Los gases que se utilizan en su mayoría son el Oxigeno (O_2), el Dióxido de Carbono (CO_2) y el nitrógeno (N_2) **.** La proporción de los gases de la atmósfera controlada está compuesta por una baja concentración de O_2, con el fin de disminuir la velocidad de respiración ,y una alta

concentración de CO_2, principalmente para disminuir la proliferación de microorganismos.



Fuente: Almacenamiento en atmosfera controlada. [7]

Figura 1-1: Esquema de una cámara de atmósfera controlada.

Esta técnica se realiza en habitaciones de almacenamiento de alimentos, en los que también se lleva un control sobre la regulación de todas las variables físicas que la afectan, como lo son la temperatura, el contenido de humedad y la velocidad del flujo del aire. Lo más común es acompañar la habitación con refrigeradores y transformarla en una cámara frigorífica, ya que la técnica de refrigeración retarda la actividad vital de los tejidos, evitando el desgaste fisiológico y la podredumbre del alimento, por lo que acentúa el efecto de conservación provocada por la AC. Debido a esta razón se utilizan acopladas ambas técnicas. [1, 7]

La principal característica de esta técnica es que la composición de la atmósfera controlada, en una cámara frigorífica, se mantiene inalterada y monitoreada constantemente durante todo el proceso de distribución y almacenamiento. Debido a sus altos costos de operación es que se utiliza en grandes lotes de alimentos y por largos tiempos de almacenaje. [5, 7]

Este método prolonga el periodo óptimo de conservación entre un 40 y 60% en comparación a la conservación en una atmosfera normal, además permite una refrigeración que potencia la conservación solamente alcanzando temperaturas entre 0-5°C, sin la necesidad de temperaturas extremas bajo el punto de congelación, evitando el daño por frio. [7]

La AC otorga grandes mejorar en la conservación y calidad de diversos productos vegetales, pero a escala industrial es utilizada mayoritariamente en manzanas y peras, debido a la especial adaptación que tienen estas frutas con las condiciones de almacenamiento en atmosfera controlada, logrando su conservación por hasta un periodo de 9 meses en algunas variedades de estas frutas. [22]

Los beneficios que derivan de la aplicación de AC en manzanas y peras son: aumento en el período de almacenamiento, menor pérdida de peso del producto, incidencia de alteraciones por frio e incidencia de podredumbres, mejora de la retención de atributos de calidad como son la textura, contenido de ácidos y azucares, color de epidermis, etc. [22]

Por otra parte, si se aplica de forma errónea la técnica de AC, el alimento puede presentar inconvenientes como alteraciones en el sabor, pardeamiento externo o interno, involución de coloración de epidermis y el desarrollo de aromas. [22]

1.3. Empaquetamiento con atmósferas modificadas (EAM)

En este método los alimentos son empaquetados en envases plásticos y se modifica la atmósfera del interior, con el fin de proporcionar un medio adecuado para la preservación de los alimentos. [5]

La primera etapa consiste en la eliminación total del aire que se encuentra en el interior del empaque plástico, luego en la segunda etapa, se añade un solo gas o una mezcla de distintos gases que corresponden a la nueva atmósfera. Al igual que en el almacenamiento por AC, la atmósfera modificada se basa en una composición definida, que consiste en una alta concentración de CO_2 y una baja concentración de O_2, con el fin de evitar el deterioro de los alimentos. Al llevarlo a un nivel cuantitativo, las proporciones de las concentraciones de los gases variarán según el alimento a envasar. [5]

La principal característica de esta técnica, y que la diferencia del almacenamiento por AC, es que la composición inicial de la atmósfera no permanece constante en el tiempo, sino que varía de forma continua durante el almacenamiento y vida útil del producto, esto debido a factores internos como la respiración de los alimentos, y factores externos como la permeabilidad de los empaquetados plásticos, que permiten un constante cambio en los equilibrios de concentración y proporción de los gases, ya que constantemente ingresa O_2 y sale vapor de agua y CO_2 del empaquetado, creando un sistema dinámico entre estos gases. Existen modelos matemáticos basados en los balances de masas entre el O_2 y CO_2, que describen los cambios en las concentraciones a medida que pasa el tiempo, permitiendo tener un estudio sobre la atmósfera óptima de empaquetamiento que se desea para un cierto alimento, evitando de esta forma lograr la atmosfera a prueba y error, por lo que se abaratan costos. [1, 5]

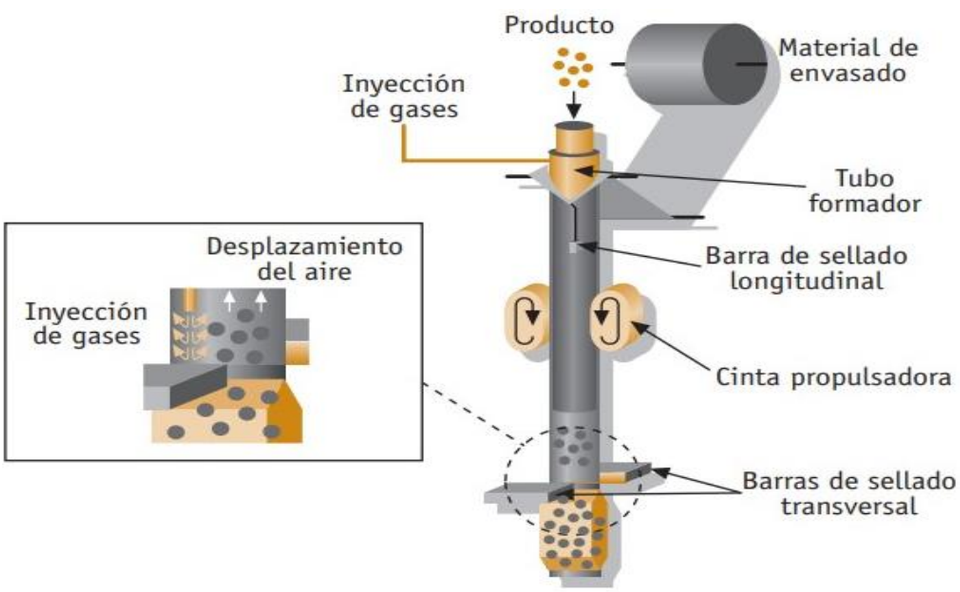
Existen dos estrategias para modificar la atmósfera del envase, las cuales son la modificación activa y la pasiva.

1.4. Atmósfera con modificación activa

En el envasado de modificación activa, se elimina el aire presente en el interior del envase y luego se inyecta una mezcla de gases adecuada para el alimento. Esto se puede llevar a cabo a través de dos mecánicas distintas, que son el arrastre con gas y el vacío compensado: [5]

1.4.1. Arrastre con gas

Se inyecta una corriente continua de gas en el interior del envase, la cual desplaza y reemplaza el aire contenido en el espacio de cabeza, una vez que se haya desplazado la mayor cantidad de aire hacia el exterior se sella el empaquetado. El contenido de oxígeno residual que se mantiene dentro del envase es de un 2-5% aproximadamente, por lo que no es adecuado para ciertos alimentos como por ejemplo los sensibles al deterioro por O_2 como los compuestos con un alto contenido de lípido. La gran ventaja del arrastre con gas es la velocidad del proceso, ya que es una operación continua. Las maquinas más típicas que utilizan este mecanismo son las de formado-llenado-sellado. [5]



Fuente: Tecnologías de envasado en atmosfera protectora. [18]

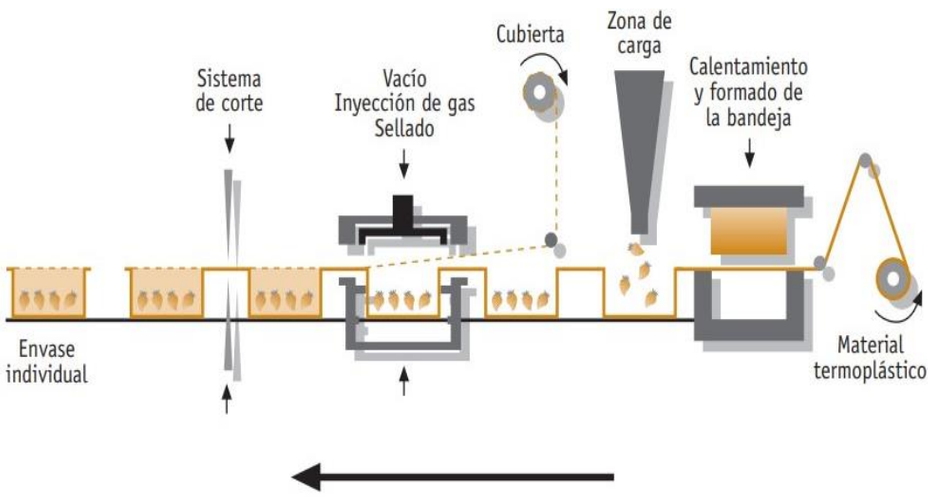
Figura 1-2: Equipo de formado-llenado-sellado vertical

Contiene dos cilindros concéntricos, la más externa guía al material de envasado para moldear el recipiente con forma de tubo y el alimento se introduce dentro del equipo desde una tolva de carga a través del cilindro interno, luego el aire se purga utilizando un flujo continuo del gas que se desea. Finalmente, se utilizan unos rodillos calientes o una barra

térmica para soldar los bordes del empaquetado y unas mordazas que lo separa del resto del material.

1.4.2. Vacío compensado

Este proceso consta de dos etapas, en la primera se aplica un vacío sobre el producto ya envasado, con el fin de eliminar el aire contenido dentro, luego viene la segunda etapa donde se introduce el gas o la mezcla de gases mediante el uso de lanzas o contrapuertas. La velocidad de operación es menor a la del método de arrastre con gas, debido a que presenta dos etapas independientes, pero la eficacia al eliminar el contenido de O_2 residual es mayor logrando niveles menores al 1% debido a la aplicación de vacío. Las maquinas típicas usadas con esta función son las termoformadoras. [5]



Fuente: Tecnologías de envasado en atmosfera protectora [18]

Figura 1-3: Equipo de termoformado para envasado de alimentos en atmósfera protectora. [18]

Una bobina conduce al material termoplástico hacia la sección de formado de la bandeja, donde se utiliza un molde que transforma el recipiente con la acción del calor. Luego se carga el envase con el producto de forma manual o mecánica para después pasar al módulo de vacío y sellado, en donde primero se extrae todo el aire. Seguido de esto, se inyecta la nueva atmósfera y se cierra con una lámina que procede de otra bobina. Por último, pasa por un sistema de corte que separa a las bandejas listas. [18]

1.4.3. Generadores y absorbentes de gases

Los envasados de modificación activa utilizan generadores y absorbedores para los distintos tipos de gases, que son el O_2, CO_2, etileno y también se utilizan absorbentes de humedad. Estos pueden incorporarse directamente en la atmósfera o formar parte del envase (dentro del polímero) con el fin de reducir la migración del compuesto químico

hacia el alimento ya que no hay contacto directo entre ambos. La utilización de alguno de estos generadores o absorbentes van a depender del alimento a envasar [18, 23, 24]

Los absorbedores de O_2 disminuyen hasta diez veces más los niveles de oxígeno que un envasado al vacío. Los absorbentes utilizados son el ácido ascórbico, enzimas (glucosa-oxidasa y etanol-oxidasa), sustancias fotosensibles, ácidos grasos insaturados (ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico) y sales ferrosas, aunque este último, en ocasiones, confiere un sabor metálico al alimento al formar óxido de hierro cuando reacciona con el oxígeno. Entregan protección frente a las alteraciones oxidativas e inhiben el crecimiento de microorganismos aerobios patógenos. [18]

Los generadores de CO_2 utilizan como principio activo al bicarbonato de sodio. Su función es mantener la concentración de este gas de manera continua dentro del empaque para inhibir la proliferación de microorganismos. Se utilizan debido a que el dióxido de carbono difunde entre 2 y 6 veces más rápido que otros gases protectores, pero se limitan a ciertos alimentos como carnes frescas, pescados y quesos, ya que altas concentraciones de CO_2 pueden causar alteraciones en el sabor y textura, problemas de exudado y daños fisiológicos en vegetales.[18]

Por otra parte, los absorbedores de CO_2 utilizan hidróxido cálcico o carbón activado para captar este gas. Es utilizado en café molido recién tostado para evitar el estallido del envase. [18]

Para el etileno los principales absorbentes son el permanganato de potasio sobre un sustrato mineral inerte (gel de sílice, carbón activo, zeolita, perlita), y catalizadores metálicos inmovilizados sobre carbón activo. [18, 24]

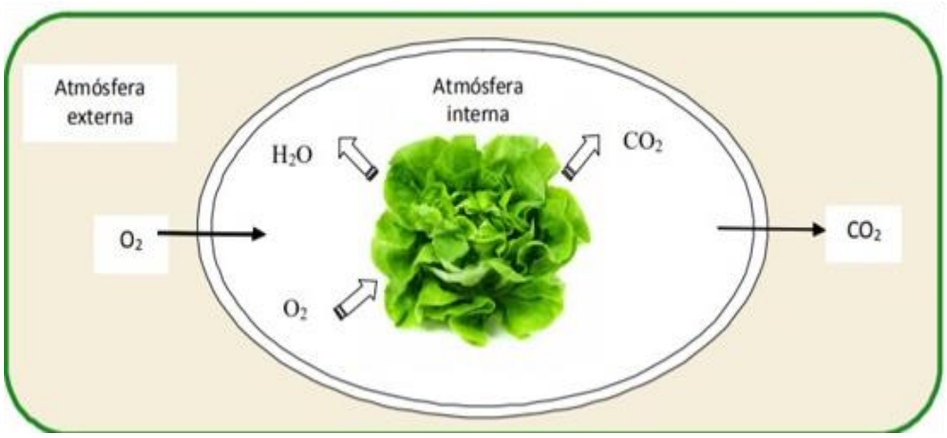
La humedad se retira con polímeros absorbentes y plásticos con aditivos antivaho o con plásticos semipermeable que permitan el paso del vapor de agua. [24]

Para la eliminación de olores y sabores indeseables (debido a la formación de aldehídos, cetonas, limonina) se utilizan sales ferrosas, ascorbato, ácidos cítricos y triacetato de celulosa, pero el uso de estos compuestos está muy limitado debido a que por normativa no se puede enmascarar un olor o sabor desagradable, ya que son signos de que un alimento se encuentra en mal estado y se debe resguardar la seguridad de los consumidores. [24]

1.5. Atmósfera con modificación pasiva

La modificación pasiva consiste en generar una atmósfera modificada dentro del envase a través de la acción metabólica del alimento empaquetado, ya que estos siguen

consumiendo oxígeno y liberan CO_2, el cual queda atrapado en la atmósfera, por otra parte, está la permeabilidad de las películas plásticas que permite el paso y salida de los gases, provocando un constante cambio en las concentraciones y equilibrios [5]



Fuente: Magali, P. Tecnologías para la Industria Alimentaria. [5]

Figura 1-4: Transferencia de gases que se producen en un EAM pasivo en vegetales

La permeabilidad de las películas de plástico debe ser intermedia para que se genere un balance entre los niveles de O_2 y CO_2 provocando que el alimento perdure por más tiempo. [1]

Por otra parte, si el empaquetado es impermeable, se generarán condiciones de anaerobiosis, debido a que no podrán entrar moléculas de O_2, provocando el deterioro fisiológico del alimento debido a la formación de etanol, acetaldehídos u otros compuestos orgánicos que se asocian a malos olores o a la baja calidad del alimento, este es el caso para la mayor parte de frutas y hortalizas frescas por lo que es necesario que se almacenen con al menos 5% de O_2. [1]

En el caso contrario, si la película es muy permeable se generarán condiciones de aerobiosis, entrará mucho oxigeno provocando deshidratación y pérdida de peso en el alimento. [1]

1.6. Ventajas y desventajas en el uso de AM en alimentos

El empaquetamiento por atmósfera modificada presenta una gran cantidad de ventajas, pero la principal es que permite alargar la vida útil de los alimentos sin que pierdan su calidad en cuanto a sabor, color, olores, etc. Por otra parte, presenta muy pocas desventajas, las cuales tienen que ver con los altos costos de la inversión inicial y una mala utilización de la técnica al adicionar mayor o menor cantidad de gases, lo que se remedia simplemente con un estudio completo y detallado de la metodología. [1, 2, 10]

1.6.1. Ventajas de la técnica de atmósfera modificada [1, 2, 10]

- Prolonga el periodo óptimo de conservación entre un 40-60% con respecto de la conservación en atmósfera común.
- Mantiene a los alimentos con alta calidad, ya que mejora la presentación y visibilidad clara del producto, además disminuye o elimina la necesidad de utilizar conservadores químicos.
- Reducción de fisionarías, el alimento adquiere mayor resistencia al reinicio del metabolismo luego de la conservación.
- Reduce el flujo de respiración del fruto debido a la mínima intensidad respiratoria, provocado por el bajo porcentaje de O_2 en la atmósfera y la elevada concentración de CO_2.
- La elevada concentración de CO_2 también aporta al retardo del desarrollo de microorganismos y mantiene las características organolépticas durante la comercialización.
- En algunas frutas y verduras reduce la producción y la sensibilidad al etileno, que es la hormona encargada de la maduración.

1.6.2. Desventajas de la técnica de atmósfera modificada [1, 2, 10]

- La inversión inicial es elevada debido al gran número de equipos que se requieren, además aumentan los costos de material de envasado y de los gases.
- Emplea control de temperatura y requiere formulaciones de gases específicas para cada producto.
- El volumen del empaque aumenta, y una vez abierto se pierden los beneficios.
- En frutas y hortalizas, si los niveles de CO_2 son más altos que los que el producto tolera, puede tener un daño fisiológico.
- En frutas y hortalizas, si los niveles de O_2 son bajos puede provocar una respiración anaeróbica y producirse malos olores debido a la acumulación de etanol y acetaldehído de la fermentación.

1.6.3. Tipos de atmósferas

Según la proporción de los gases se puede establecer al menos 5 tipos diferentes de atmósferas (la diferencia hasta 100% es de nitrógeno). [7]

Tipo 1: Se logra con elevadas concentraciones de O_2 y CO_2, de tal manera que la suma sea 21% (ej: 13% O_2 y 8%CO_2). Se utiliza una simple aireación de los locales, pero ya están completamente en desuso.

Tipo 2: Elevada concentración de O_2 (10-12%) y bajas de CO_2 (0-5%). Se utilizan para la conservación de naranjas, mandarinas, toronjas y limones

Tipo 3: Atmósferas con concentraciones moderadamente elevadas de O_2 (5-10%) y CO_2 (12-20%). Son idóneas para la conservación de frutos muy tolerantes al CO_2, como lo son las cerezas o frutos blandos como fresas, frambuesas, Moras, zarzamoras y grosellas.

Tipo 4: Atmósferas con muy bajas concentraciones de O_2 y CO_2 (ejemplo: 1-3% O_2 y 3-5% CO_2). Se utiliza para la conservación de manzanas, peras, kiwi, melocotón, como también para verduras cómo la col blanca, col de Bruselas, cebollas y tomates.

Tipo 5: Atmósferas con baja o muy baja concentración es de O_2 y CO_2 (ej: 1-3% de O_2 y 0-1% CO_2). Se utiliza en algunas variedades de manzanas y peras sensibles al CO_2, así como para diversas hortalizas también sensibles como papa, lechuga y pepino

1.7. Gases en una atmósfera modificada

Los gases que se utilizan en la técnica de atmósferas modificadas son el Dióxido de Carbono (CO_2), Oxígeno (O_2) y Nitrógeno (N_2), en diferentes concentraciones, cada uno de estos gases cumple una función distinta sobre el alimento, haciendo que el conjunto de condiciones alargue la vida útil del producto. La composición y cantidades de los gases a utilizar dependerán especialmente de dos cosas:

- El tipo de producto, ya que cada alimento tiene un contenido de humedad, de grasas, características microbiológicas y velocidad de respiración diferentes, por lo que se requiere un estudio previo del alimento antes de empacar. [6]
- El espacio de cabeza, debido a que actúa como reservorio de CO_2 para conservar el gas que se pierde a través de la bolsa o que es absorbido por el alimento. El espacio debe ser adecuado para la cantidad que se quiere incorporar de gas, ya que puede afirmarse que mientras mayor sea la vida útil que se desea lograr tanto mayor será el espacio de cabeza que se proporcione. Este dependerá del material de envase y la temperatura de almacenamiento. [6]

1.7.1. Oxígeno

El oxígeno es un gas incoloro, inodoro e insípido, es altamente reactivo y comburente [18]

Es uno de los principales agentes que alteran los alimentos, ya que provoca varios tipos de reacciones de deterioro como la oxidación de grasas, reacciones de pardeamiento, oxidación de pigmento, entre otros, que causan malos sabores y olores. Además, aporta al crecimiento de microorganismos patógenos y alterantes (bacterias y hongos) que necesitan de este gas para su actividad metabólica. Por esta razón en la mayoría de atmósfera protectora se busca principalmente eliminar o reducir su concentración lo más baja posible. [1, 18]

Al disminuir o anular los niveles de O_2 en las atmosferas protectoras se frena la maduración de los alimentos, debido a que se frena la actividad respiratoria y se disminuye la síntesis de etileno y otros compuestos aromáticos, por consecuencia, aumenta la duración de la conservación y la vida útil de los alimentos. También frena la degradación de la clorofila evitando la pérdida de color e inhibe el metabolismo de azucares, proteínas, lípidos, ácidos, vitaminas, pectinas. Etc. Finalmente a muy baja concentración inhibe el desarrollo de algunos géneros fúngicos. [1,2,3]

Hay que tener en consideración que una concentración demasiado baja de oxígeno puede provocar problemas de calidad y seguridad en algunos alimentos, como por ejemplo cambios indeseables de color en los pigmentos de las carnes rojas, crecimiento de bacterias patógenas, maduración anormal, fermentación propia que altera sabor y aroma, transpiración, formación de cavernas internas y pardeamientos superficiales e internos. [10]

1.7.2. Dióxido de Carbono

Es un gas incoloro e inodoro con un ligero sabor ácido y es el único gas que se aplica a atmósferas protectoras que producen un efecto bacteriostático, fungicida e insecticida. Para lograr estos efectos la concentración debe ser entre 20-60%. [18]

Es un compuesto muy soluble en agua y grasas, que solubiliza aún más a baja temperaturas, por lo que su eficacia aumenta al estar el alimento refrigerado. Pero si se produce una disolución excesiva del CO_2 en el alimento se puede producir el colapso del envase debido al descenso de la presión que ejerce el CO_2 en el interior del empaquetado y la formación de exudado. [18]

Se disuelve fácilmente en agua produciendo ácido carbónico (H_2CO_3), que aumenta la acidez del medio, lo que conlleva a la desnaturalización de las proteínas y la pérdida de la capacidad de retener el agua por parte de las proteínas de los alimentos. Este problema de exudado es común en pescados y carnes, en este último se hace notorio con la pérdida del color rojo brillante. [10, 18]

En alta concentración tiene un efecto bacteriostático, prolongando la fase de latencia microbiana, en microorganismos aerobios como Gram negativas (Salmonella, Pseudomonas sp y Escherichia coli) y mohos. En menor medida afecta a bacterias Gram positivas como Staphylococcus aureus y levaduras. Por otra parte, favorece el desarrollo de otros microorganismos como las bacterias ácido-lácticas. [1, 18]

Frena la respiración de frutas y verduras, e inhibe la producción de etileno como también enzimas con el fin de disminuir la velocidad de reacciones. [1]

Evita que los alimentos se ablanden inhibiendo la hidrólisis de las pectinas, ya que esta molécula presente en frutas es un espesante natural que unido a azúcar o ácidos forma geles. [6]

Acidifica el líquido tisular, que es un líquido que se encuentra en los espacios que rodean a las células que ayuda a traer oxígeno y nutrientes. [1]

Reduce el daño por frio de los tejidos vegetales. [6]

Debido a la acción antimicrobiana de este gas, las atmósferas que lo contienen reciben el nombre de atmósferas activas o semiactivas. Una atmósfera activa se logra cuando la composición es de 100% de CO_2, o combinado con oxígeno, pero el dióxido de carbono en mayor proporción. Mientras que una atmósfera semiactiva presenta una mezcla de gases de dióxido de carbono con nitrógeno y en algunos casos oxigeno (CO_2- N_2 o CO_2-N_2-O_2) [18]

Cuando la concentración de CO_2 es menor al límite mínimo tolerable por los alimentos se desarrollan alteraciones específicas que afectan a la maduración, al aspecto y sabor, los cuales serán anormales. El aspecto se vuelve acuoso, se desarrolla una textura harinosa y blanda, además se forma un pardeamiento interno y superficial. Se sensibilizan los tejidos frente a golpes o daños físicos que pueda sufrir el alimento, en los cuales también ocurre un desarrollo de alteraciones fúngicas secundarias. La alteración del sabor y aroma es debido a la formación de etanol, acetaldehídos y otros compuestos. [1]

1.7.3. Nitrógeno

El nitrógeno (N_2) es un gas incoloro, inodoro e insípido. Además, es un compuesto inerte, debido a que no reacciona químicamente con otras sustancias y su solubilidad es muy baja frente al agua y otros componentes de los alimentos. [18]

Su presencia ayuda a inhibir el crecimiento de organismos aerobios de forma indirecta al desplazar el aire, pero no afecta a los organismos anaerobios, ya que no tienen efecto sobre las propiedades químicas o bioquímica de los alimentos. Se emplea principalmente para equilibrar la presión gaseosa en el interior de los envases, evitando que se rompan cuando los alimentos contienen mucha humedad o grasas, como por ejemplo la carne. La baja solubilidad del nitrógeno en los alimentos ayuda a contrarrestar los efectos de la solubilidad del CO_2 en agua y grasas de la atmósfera al interior del envase. [10]

Las atmósferas que se constituyen exclusivamente de nitrógeno se denominan atmósferas inertes, debido a que no inhiben de forma directa la proliferación de microorganismos. Este tipo de atmósfera son muy comunes de ver en snacks (por ejemplo, papas fritas) .

Inhibe algunas enzimas como la proteasa, que se encarga de fragmentar las proteínas, la lipasa, que causa enranciamiento en los alimentos y la descarboxilasa que es una enzima respiratoria, aportando a la disminución en la velocidad de respiración. [1]

Desplaza el oxígeno previniendo la oxidación y mantiene el volumen del interior evitando que se aplaste o deforme [11]

1.7.4. Otros gases investigados para su aplicación a la modificación de atmósfera

Monóxido de carbono (CO)

Es uno de los gases más importantes debido a que estabiliza la coloración rojiza de las carnes, y, además, a bajas concentraciones tiene la capacidad de evitar el pardeamiento de los vegetales. [18]

Al introducir monóxido de carbono en un empaquetado con una atmósfera modificada, es factible prescindir del oxígeno e incrementar la concentración de CO2 a una proporción de entre 60-100%, consiguiendo los mismos resultados frente a los problemas de oxidación y el crecimiento de microorganismos. [18]

Pero su inconveniente es que es un gas altamente tóxico e inflamable, por lo que en la Unión Europea no está autorizado su uso por el riesgo que implica para los operarios. Mientras que en Noruega se permite su uso temporal en carnes envasadas en atmósferas protectoras hasta un máximo de concentración de 0,5%. [18]

Otra característica es que es capaz de enmascarar un mal estado o calidad del producto, debido a que no se aprecia la decoloración que indica el deterioro de las carnes, por lo que se podría utilizar con fines fraudulentos. [18]

Gases Nobles

Se caracterizan porque no son inflamable ni explosivos y por su nula reactividad con otros compuestos. Se utilizan como sustituyentes del nitrógeno en envasados con atmósferas protectoras de carnes, frutas y hortalizas mínimamente procesadas, bebidas, pastas frescas, frutos secos y snacks. De los gases nobles se utilizan el Argón y el Helio. [18]

Argón (Ar)

El argón en envasados de vino es utilizado para reemplazar al N_2 con el fin de generar atmósferas inertes, debido a que se demora menor tiempo en desplazar todo el aire desde el espacio de cabeza hacia fuera de la botella, esto debido a que la densidad del Ar es mayor a la del aire. [18]

Además, se utiliza para reemplazar al nitrógeno en cámaras con atmósferas controladas para frutas y verduras, ya que favorece a la difusión del oxígeno, el dióxido de carbono y el etileno desde los tejidos de los vegetales hacia el ambiente, con el fin de retrasar la senescencia de los alimentos. [18]

Helio (He)

Es el gas noble con menor tamaño molecular y es extremadamente ligero. Se utiliza como un gas trazador para la detección y control de micro fugas en envases con AM, debido a que sus pequeñas moléculas le permiten difundir por diminutos orificios de las estructuras poliméricas de las películas de plástico.

Hidrogeno (H)

Debido a su pequeño tamaño molecular, al igual que el Helio, su uso es netamente para el control de micro fugas de envases plásticos. Su desventaja es que es altamente inflamable y presenta una alta reactividad con otros compuestos químico, por lo que su manipulación en las plantas de envasados se dificulta.

Óxido nitroso (N_2O)

Inhibe el crecimiento de ciertos microorganismos en envasados con atmósferas protectoras. Además, se ha comprobado que inhibe la producción de etileno produciendo el retraso de la senescencia de diversos vegetales.

Dióxido de azufre (SO_2)

Evita las reacciones de pardeamiento e inhibe el desarrollo de mohos, por lo que es aplicado en cámaras de almacenamiento de algunas hortalizas y frutas, como las uvas y ciertos cítricos.

Cloro (Cl)

Es un agente desinfectante utilizado para inhibir el crecimiento de mohos (Botrytis cinerea) por lo que se utiliza como sustituto del dióxido de azufre en el almacenamiento en AC de uvas de mesa.

Ozono (O_3)

Se utiliza agua ozonizada para la desinfección de distintos productos alimenticios, superficies y recintos. En forma gaseosa se utiliza para higienizar las salas de almacenamiento de canales de carne, productos cárnicos y vegetales. Esto debido a su fuerte capacidad para destruir bacterias, virus, mohos e insectos.

Por esta razón también se puede introducir en las cámaras con AC para evitar el desarrollo de enfermedades en frutas y hortalizas, y elimina el etileno ya que reacciona con el rápidamente. Además, al descomponerse forma oxigeno por lo que no deja residuos en los productos tratados. Su inconveniente es que una sobreexposición de O_3 en algunos alimentos puede causar reacciones de oxidación.

1.7.5. Naturaleza de los gases permeantes

El grado de permeabilidad que presenta un gas, está dado por la forma de la estructura molecular que la constituye, como por ejemplo la polaridad, el tamaño y forma de la molécula. También influyen características físicas como son la temperatura y presión.

- Tamaño de la molécula: Si el diámetro de la molécula del gas es alto disminuye la difusión y permeación debido a que se dificulta el paso por los poros. [1]
- Forma de la molécula: Las moléculas lineales presentan mayor difusión y permeación, mientras que una mínima variación en la estructura varia significativamente la permeación. [1]
- Polaridad: Las moléculas no polares se difunden a través de los materiales poliméricos no polares y viceversa. Las moléculas difunden a través de materiales poliméricos de polaridad similar. [1]
- Condensación y solubilidad: Los gases más solubles son aquellos que se condensan a menor temperatura, lo que es el caso para moléculas como N_2, O_2,

CO_2 y vapor de agua. Las permeabilidades de los gases, por lo tanto, dependerán de su temperatura y presión de condensación. [1]

- Temperatura: Mientras mayor es el punto de ebullición mayor será la permeabilidad del gas. [1]
- Presión: Una vez alcanzado el equilibrio, la permeabilidad es independiente de diferencias entre presiones. [1]
- Espesor: Mientras más espesa la película más lenta la velocidad de transferencia del gas. [1]

1.8 Empaquetados plásticos

Los empaquetados plásticos son los encargados de separar el alimento del exterior, conteniendo la atmósfera deseada en su interior, con el fin de mantener el alimento limpio y fresco. Existen una gran variedad de polímeros que se utilizan para empacar, los cuales se deben elegir dependiendo del alimento a trabajar.

Al momento de elegir un empaquetado hay que tener en consideración varios factores los que están relacionados con el producto a empacar, con condiciones ambientales y condiciones sanitarias.

1.8.1. Condiciones relacionadas con el producto a empacar

Existen condiciones propias de los alimentos que se deben considerar al momento de elegir una película plástica, debido a que afectarán directamente a la atmósfera modificada o a la calidad del alimento.

Todos los alimentos poseen características anatómicas y bioquímicas propias, por lo que se requiere un estudio específico de los gases a utilizar y en que concentración, ya que los alimentos poseen diferentes niveles de resistencias a la difusión frente a los gases de O_2, CO_2, C_2H_4 y vapor de agua. Si se superan los límites de tolerancia puede ser perjudicial para la calidad de los productos. Por ejemplo, las frutas y hortalizas toleran de entre un 1-5% de O_2 y un 5-10% de CO_2. [1]

Velocidad de respiración

Una de las condiciones críticas para considerar es la velocidad de respiración de frutas y hortalizas debido a que una mayor velocidad conlleva a una maduración más rápida del fruto, y por consecuencia, provocaría la senescencia en menor tiempo. Por esta razón se busca disminuir la velocidad de respiración, lo que se logra ralentizando el metabolismo del producto eliminando o reduciendo al mínimo la concentración de oxígeno. Al

encontrarse el alimento sin O_2, este no podrá realizar el proceso de respiración y por consecuencia, madurará lentamente y se alargará su vida útil.

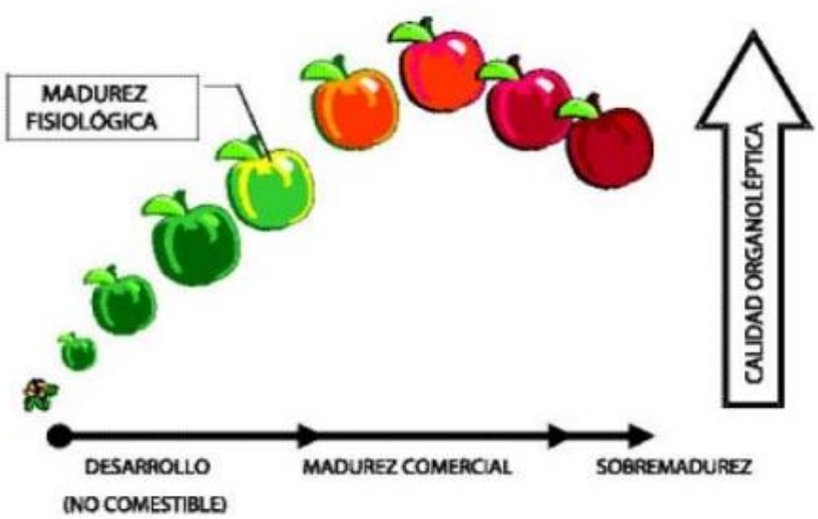
Por esto la velocidad de respiración de un producto empacado va a depender del tipo de producto y la cantidad, el estado de madurez, condiciones físicas, las concentraciones de la atmosfera modificada dentro del empaque, temperatura y luz solar. [1]

La respiración es la descomposición por oxidación de moléculas de sustratos complejos presentes normalmente en las células de las plantas, tales como almidón, azúcar y ácidos orgánicos a moléculas más simples como él CO_2 y H_2O. Con esta reacción catabólica se da la producción de energía y de moléculas intermedias que se requieren para sostener la gran cantidad de reacciones anabólicas esenciales para el mantenimiento de la organización celular y la integridad de la membrana de las células vivas. El propósito principal de la respiración es mantener un suministro adecuado de adenosina trifosfato (ATP). el proceso global de la respiración aeróbica implica la regeneración de ATP a partir de ADP (adenosina difosfato) y Pi (fosfato inorgánico) con la liberación de CO_2 y H_2O, Si se utiliza una azúcar hexosa como sustrato, la ecuación seria: [12]

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 38\ ADP + 38Pi \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 38\ ATP + 686\ kcal \quad (1.1)$$

La respiración aumenta si el etileno junto al oxígeno produce Dióxido de Carbono y agua, por los que productos hortofrutícolas maduran más rápido.

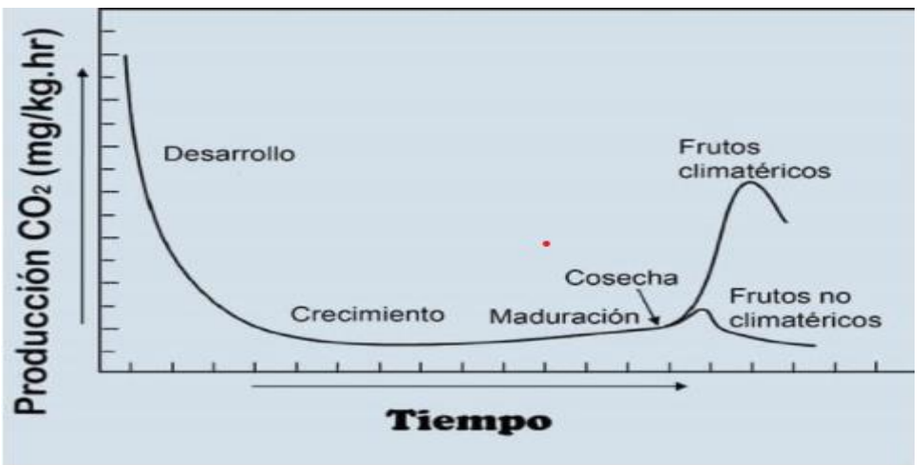
Por otra parte, la maduración es el conjunto de procesos de desarrollo y cambios observados en las frutas y verduras, dependiendo de la serie de características fisicoquímicas que se observan se pueden clasificar en distintos estados de madurez, tales como madurez fisiológica, madurez hortícola y madurez de consumo u organoléptica. [12]



Fuente: Bioestimulación de la maduración de cultivos hortofrutícolas. [12]

Figura 1-5: Madurez de frutas y verduras

- Madurez fisiológica: Cuando la fruta ha logrado un estado de desarrollo adecuado para su cosecha, y luego de cosechada sigue madurando normalmente, esta es una característica de frutas climatéricas y de frutas que se cosechan verde-maduras y que maduran en postcosecha. En cambio, las frutas no climatéricas se deben cosechar en su punto de madurez comercial, porque una vez cortadas de la planta maduran muy poco. [12]
- Madurez hortícola: Es el estado de desarrollo en que la fruta se encuentra apta para su consumo u otro fin comercial. Puede coincidir o no con la madurez fisiológica.
- Madurez de consumo u organoléptica: estado de desarrollo en que la fruta reúne las características deseables para su consumo (color, sabor, aroma, textura y composición interna).



Fuente: Frutos climatéricos y no climatéricos [25]

Figura 1-6: Velocidad de respiración de frutos climatéricos y no climatéricos

La velocidad respiratoria de los frutos no climaterios al inicio de su desarrollo es alta, pero con el tiempo disminuye de manera constante hasta que comienza la maduración, al momento de ser cosechado el fruto, la respiración aumenta levemente para finalmente seguir cayendo hasta la senescencia y muerte, este tipo de alimento maduran muy lentamente y no presentan cambios sustanciales durante la maduración a excepción de cambios en la coloración y firmeza. Una vez cosechados no siguen madurando, por lo que se deben cosechar justo en su etapa de consumo. Algunos ejemplos son el limón, naranja, uva, piña, aceituna, pimiento, pepino, etc.

Por otra parte, los frutos climatéricos tienen una alta velocidad respiratoria al inicio de su desarrollo que disminuye hasta que el pico de respiración coincide con el inicio de la etapa maduración y cosecha. La producción de etileno vuelve a aumentar la respiración hasta que llega a un máximo el pic (tiempo climaterio), en la etapa del climaterio para luego disminuir hasta que ocurre la senescencia esta característica los hace alimentos

altamente perecederos. Estos siguen madurando luego de ser recolectados, por lo que se deben cosechar en su etapa previa a la maduración. Algunos ejemplos son la manzana, pera, plátano, kiwi, melón, aguacate, higo, etc. [10, 12]

Luego de un tiempo de estar almacenado un producto, la respiración puede aumentar debido al deterioro por acción de microorganismos; Pero los tiempos de almacenamiento son cortos por lo que este daño a la vida de los frutos es insignificante. [1]

El factor externo que más afecta a la velocidad de respiración es la temperatura, ya que un aumento de 10°C acelera al doble o triple las reacciones biológicas, respaldado por la ecuación de Arrhenius. [1]

Producción y sensibilidad al etileno

El etileno es un gas natural (fitohormona) responsable de la maduración de frutas y verduras. Algunos alimentos producen esta hormona como por ejemplo las manzanas, mango, melón, el plátano, el aguacate, las ciruelas, uvas, tomates, cebollas. Mientras que otros alimentos son sensibles al etileno, como lo son el brócoli, la lechuga, los espárragos, las patatas, las zanahorias, entre otros. [1]

Tabla 1-1: Clasificación de frutas según la producción de etileno

Etileno	(ml/kg/h a 20°C)	Producto
Muy bajo	<0,1	Cítricos
Bajo	0,1 – 1,0	Piña, melón casaba, sandía
Moderado	1,0 – 10,0	Mango, melón, plátano
Alto	10,0 – 100,0	Melón reticulado, palta, papaya
Muy alto	>100,0	Maracuyá

Fuente: Tabla original extraída de Bioestimulación de la maduración de cultivos hortofrutícolas [12]

Simplemente se necesitan niveles de concentraciones menores a una parte por millón (ppm) para que el etileno actúe sobre los alimentos, por lo que ejerce gran influencia sobre los procesos de maduración y senescencia de la fruta, influyendo de esta manera en la calidad del producto. [12]

Para reducir la producción del etileno se disminuye el O_2 para reducir la actividad metabólica o se aumenta el CO_2 para inhibir la producción de etileno. [1]

Las bajas concentraciones de O_2, menores a un 8%, inhiben la acción de la enzima formadora de etileno (EFE), por consecuencia, se disminuye la transformación del ácido 1-aminociclopropano-1-carboxilico (ACC) a etileno.

Por otra parte, los altos niveles de CO_2, superior al 1%, reducen la sensibilidad de vegetales al etileno. [1]

Temperatura óptima

Una temperatura óptima de almacenamiento puede disminuir la senescencia del producto como también mantiene su calidad. Los productos tropicales son sensibles a bajas temperaturas, por lo que no se deben almacenar a menos de 13°C mientras que los que no son sensibles puede almacenarse hasta del 0°C. [1]

Humedad optima

Si la humedad es muy baja aumenta la transpiración y el producto se seca. Mientras que, si es muy alta, aumenta la actividad del agua y los microorganismos proliferan degradando el alimento. [1]

Concentración de O_2 y CO_2 optimas

Una atmosfera optima será aquella en la que la relación CO_2-O_2 aumente la vida del alimento sin provocar un daño metabólico. [1]

1.8.2. Factores Ambientales

Son las condiciones ambientales propias de una región geográfica que afectan al alimento cuando ya se encuentra empacado.

Temperatura

Cuando el producto está empacado la temperatura varía lentamente en comparación a cuando no está empacado. La permeabilidad de la película se incrementa con el aumento de temperatura, permitiendo el paso en mayor proporción de CO_2 que O_2. [1]

Humedad optima

La humedad tiene un efecto ligero en la permeabilidad de la película excepto si hay condensación de vapor de agua, las películas tienen una alta barrera contra este gas. [1]

Luz

Afecta principalmente a frutas y hortalizas verdes ya que provoca el proceso de fotosíntesis en donde consumen CO_2, y producen glucosa y oxigeno (O_2) desbalanceando las concentraciones modificadas de la atmosfera. La reacción de la fotosíntesis es la siguiente:

$$6CO_2 + 6H_2O + energía \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad (1.2)$$

1.8.3. Factores de sanidad

El empacado de frutas y hortalizas en empaques plásticos favorece a crear una atmósfera de alta humedad y baja en oxigeno favoreciendo el crecimiento de microorganismos como Botrytis y Geotrichum. [1]

La técnica de AM no es tan eficaz para inhibir la acción de microorganismos patógenos, debido a que los niveles de O_2 y CO_2 necesarios para afectar el metabolismo de éstos también son tóxicos para las células de frutas y hortalizas, por esta razón la aplicación de esta técnica se emplea en productos deshidratados como nueces, cereales y otros alimentos a granel, o para transportar o almacenar por un corto periodo de tiempo productos resistentes a altas concentraciones de CO_2 como las moras, frambuesas, cerezas, higos y uvas. [1]

Las bajas concentraciones de O_2 afectan al metabolismo de patógenos aeróbicos, por otro lado, las altas concentraciones de CO_2 han demostrado tener un efecto fungistáticas y bacteriostáticas. También el CO_2 en grandes concentraciones, mayores al 80%, disminuye el pH internos de los tejidos de los alimentos. Este dato es importante ya que en vegetales con pH mayor a 4,5 las condiciones de O_2 y alta de CO_2 puede promover el crecimiento y generación de toxinas de clostridium botulinum.

Para controlar insectos se requieren altas temperaturas, bajas humedades relativas y concentraciones de gas extrema por varios días, esto hace poco viable su uso para control cuarentenario de plagas en frutas y hortalizas frescas, en cambio para alimentos de baja humedad si es posible su uso como tratamiento de fumigación rápida y para almacenamiento prolongado. [1]

1.9. Diseño de un empaque para AM

Es de suma importancia el diseño del empaque ya que este es el encargado de proteger los productos de daños mecánicos, químicos y biológicos durante el almacenamiento, transporte y comercialización, para esto es importante minimizar perdidas por rotura, fuga o mal sellado. Las barreras plásticas semipermeables se utilizan para proporcionar resistencia al paso de gases, vapores y olores.

La elección de la película plástica para el empaquetamiento a utilizar va relacionada con el tiempo que se desea mantener empaquetada una fruta u hortaliza y la temperatura del sitio donde se va a conservar. También es importante saber la permeabilidad de los gases, y la velocidad de transmisión, mientras que del plástico conocer las propiedades mecánicas, tipo de envase, transparencia, fiabilidad de la soldadura y adaptación al proceso de microondas. [2]

Una de las características más importantes de los materiales plásticos es la permeabilidad que presentan ante los diversos gases que componen la atmósfera modificada, ya que, si no se hace una correcta selección del polímero, puede derivar a la perdida de atmósfera que introducimos inicialmente. [10]

Es difícil que un único material polimérico presente todas las características de protección, técnicas y comerciales necesarias para envasar alimento con una atmósfera protectora, por lo que se suelen fabricar envase con estructuras multicapas. Estas estructuras se obtienen a partir de la combinación de dos a cinco películas plásticas o laminas, cada una con distintas propiedades que en conjunto aportan todas las características deseadas. [10, 18]

Fuente: Envases plásticos en el envasado en atmosfera modificada [10]

Figura 1-7: Ejemplos de estructuras multicapas

Una estructura base de una multicapa consiste en un material situado en la parte externa con propiedades estructurales, la capa central con propiedades barrera frente a gases y un tercer material en la capa interna que facilite y permita el sellado del empacado. Por lo general estos materiales no son compatibles por lo que se unen por capas de adhesivos. [10]

Principales materiales usados en la capa estructural
Polietilentereftalato (PET) Poliamida (PA) Polipropileno (PP)
Principales materiales utilizados como barrera
Lámina de Aluminio Metalizados PVDC (saran) PVDF (Surlyn) Copolímeros de etileno: EVOH Recubrimientos: Óxidos de Al y Si
Principales materiales usados para el sellado
Polietileno (PE) Copolímeros de etileno: EVA Copolímeros de etileno: Ionómeros Copolímeros de etileno: Acrílicos Polietilenos metalocénicos Barnices o recubrimeintos acrílicos

Fuente: Envases plásticos en el envasado en atmosfera modificada. [10]

Figura 1-8: Ejemplos de plásticos según su función

Si la caducidad del alimento es muy corta, es posible que con materiales monocapa con propiedades barreras aceptable como el polietilentereftalato (PET) O la poliamida (PA) puede ser suficiente. para esto primero se debe verificar su comportamiento en base ensayo de permeabilidad y estudios de vida útil del alimento envasado.

A nivel de tipo de envases, es conveniente indicar que actualmente se consiguen estructura multicapas en todos los formatos conocidos films, bandejas, en bases, inyectados, botellas, entre otros. Los principales procesos de fabricación para lograr las estructuras multicapa, son la co-extrusión, el recubrimiento por extrusión, la laminación y coinyección [10]

1. Laminación: Se obtiene un envase de varias capas que se unen mediante adhesivos. Este método dificulta la entrada de gases por lo que se recomienda utilizar en alimentos de media o baja actividad metabólica, además de que su costo es elevado. [18]
2. Recubrimiento por extrusión: Se une un material base con una película delgada que aporte otras propiedades, por acción del calor sin necesidad del uso de adhesivos. Este proceso es rápido porque la estructura multicapa se obtiene en un solo paso [18]

3. Coextrusión: Distintas películas son extrusionadas simultáneamente para formar una sola lamina. En esta técnica solo se utilizan compuestos adhesivos y se utiliza para productos con una alta tasa de respiración ya que los gases pasan a través de ellos con mayor facilidad que en los laminados. La mayor desventaja es su baja aptitud para el sellado. [18]

1.9.1. Tipos del polímero

Las películas más utilizadas en AM para productos hortofrutícolas están constituidas por polímeros orgánicos de alto peso molecular junto a aditivos plastificantes (glicerol y ftalato de dimetoxietilo). Tienen un grosor menor a 0,254mm y flexibilidad adecuada. [1]

Los polímeros más utilizados son los termoplásticos como el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), etileno-vinil acetato (EVA), nylon y polietileno de baja (LDPE), media (MDPE) y alta densidad (HDPE). [1]

Polietileno (PE)

Son los polímeros más utilizados, se clasifica industrialmente por su densidad y la impermeabilidad creciente frente al vapor de agua en alta, media, baja y ultra baja. Tiene una buena resistencia a la degradación química y al rasgado, pero no a la rotura y su alta permeabilidad a los gases. [3]

Polietileno de baja densidad (LPDE)

Su permeabilidad es baja para el vapor de agua, pero alta para el O2 por lo que la oxidación podría ser un problema. Tiene un efecto barrera reducido frente a olores y los aceites esenciales, los que pasan con rapidez a través de este tipo de películas. Presentan una excelente soldabilidad y bajo costos en comparación con otras películas. [2]

Polietileno de baja densidad (HPDE)

Posee las mismas propiedades que el polietileno de baja densidad, pero es de mayor densidad y dureza. Se utiliza para producir botellas rígidas. [19]

Etileno acetato de vinilo (EVA)

Es un copolímero de etileno y acetato de vinilo con características similares a los LPDE, pero tienen mejores cualidades de soldadura ya que necesita menor umbral de temperatura para sellar y es más permeable al vapor de agua y gases. [2, 19]

Polipropileno (PP)

Es químicamente similar al polietileno, pero extruido con un monómero para proporcionar características de sellado por calor, aunque proporciona una mayor barrera contra los gases y una excelente resistencia a las grasas y solventes. Es más rígido, fuerte

y luminoso que el polietileno, tiene una baja permeabilidad para el vapor de agua y es estable a altas temperaturas por lo que puede soportar temperaturas de esterilización. [2, 19]

Poliestireno (PS)

Es un plástico a base de petróleo, se produce por polimerización del estireno. Es transparente, muy permeable al vapor de agua y gases. Su desventaja es su baja resistencia al impacto por lo que es recubierto con caucho sintético o butadieno para darle una mayor resistencia. [19]

Cloruro de polivinilo (PVC)

Se utiliza en su forma no plastificada, es la lámina base termo formable más ampliamente utilizada para AM. Buena capacidad barrera frente a gases y moderada al vapor de agua. Posee una excelente resistencia frente a grasas y aceites. Está en progresivo desuso debido a que no se recicla fácilmente y porque contiene abundantes cantidades de cloro en su molécula que al descomponerse aportar a la destrucción de la capa de ozono. [2, 3]

Poliamida

Es utilizada en envases multicapas, especialmente en envases al vacío, como capa estructural debido a su excelente resistencia mecánica y al calor. Un ejemplo es el Nylon que soporta temperaturas de esterilización y es una buena barrera para los olores. [19]

1.9.2. Características químicas de los polímeros

Para escoger el polímero adecuado para la película permeable se deben tener en cuenta varios aspectos:

a) Estructura química: Para cada grupo funcional en un polímero existe una diferente permeabilidad por lo que influyen en la solubilidad del gas permeante. [1]
b) Cristalinidad: La permeabilidad varia de manera inversa al grado de cristalinidad del polímero, debido a que mientras mayor es la cristalinidad del polímero, menos es el tamaño de los poros, por lo que al gas se le dificultará el paso por la película reduciendo también el movimiento de las moléculas. [1]
c) Densidad: disminuye la densidad se incrementa la permeabilidad. [1]
d) Orientación molecular: Se refiere a un alteración mecánica y realineamiento de la estructura molecular de un plástico, Una mayor orientación molecular puede aumentar la cristalinidad, y por consecuencia disminuye la permeabilidad mejorando las propiedades de barrera [1, 19]
e) Dobles enlaces: Incrementan la permeabilidad de los polímeros. [1]
f) Aditivos y plastificantes: En ocasiones a algunos plásticos se le añaden otros monómeros o polímeros con la finalidad de incrementar la permeabilidad. Otros

aditivos utilizados ayudan a retener el agua en materiales hidrofílicos, para de esta forma provocar la plastificación del polímero de manera que incremente el tamaño de los poros para que le gas difunda más rápido. [1]

g) Reticulación: La reticulación es la formación de puntos inter y/o intramoleculares entre las cadenas de un polímero. El efecto sobre la permeabilidad es mínimo. [1]

1.9.3. Permeabilidad de los gases a través de películas plásticas

Los gases se transmiten a través de solidos porosos rigiéndose por procesos de solubilidad y mecanismos de difusión. Un gas al entrar en contacto con una película es absorbido y se solubiliza en ella. Luego ocurre una desorción de las moléculas por el otro lado de la película hacia el exterior [1, 19]

La difusión (D) describe el movimiento de las partículas permeantes a través del polímero. La velocidad en la que ocurre la difusión va a depender de las propiedades específicas de la película, del gas y del grado de interacción entre la película y el gas. [1]

Las cadenas de polímeros de las películas están arregladas de tal forma que generen poros de distintos tamaños por los que ingresen los gases. Una red polimérica será más o menos rígida dependiendo de la vibración de los átomos de las moléculas que la forman. Por lo tanto, membranas rígidas permitirán la permeabilidad de moléculas pequeñas, mientras que las membranas flexibles permiten el paso de moléculas más grande debido al movimiento. [1]

En una barrera polimérica las cadenas se arreglan en redes quasi-cristalinas. Por encima del punto de transición vítrea, que establece la zona en la cual el arreglo cristalino se pierde para dar origen a una estructura amorfa, los poros estarán en continua formación-desaparición debido al movimiento térmico, la difusión de las moléculas ocurrirá por la existencia de gradientes de concentración. La energía de activación será entonces la energía necesaria para formar un poro que contrarresta las fuerzas que mantienen las cadenas juntas. [1]

1.10. Medición de gases en empaquetamientos con atmósferas modificadas

La medición de los gases de CO_2 y O_2 en los empaquetados protectores es muy importante para la comprobación de una correcta proporción de estos gases en una atmósfera modificada ya que permite saber si los equipos de envasado funcionan correctamente. Además, conociendo los valores en la proporción se puede realizar un análisis sobre la vida útil que tendrá dicho alimento.

Para la medición de los gases se describirán dos metodologías. La primera es utilizando la técnica instrumental de cromatografía de gases, mientras que la segunda es con el uso de medidores de gases.

1.10.1. Cromatografía de gases

El análisis para cuantificar CO_2 de la atmósfera en alimentos se puede realizar a través de Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica que separa compuestos volátiles que son transportados por una fase móvil hacia una fase estacionaria donde por la afinidad polar que tengan, son separados por adsorción o absorción.

La cromatografía es de tipo gas – solido (GSC), en la que la fase estacionaria es un sólido de piedra de diatomita depositada sobre las paredes internas de la columna, la cual permite la separación de compuesto por adsorción debido a los grupos OH de los silanoles le da características polares, mientras que la fase móvil es un gas inerte a alta presión, el cual no interfiere en la separación, solo transporta al analito, los gases utilizados son Nitrógeno, Argón, Helio e Hidrogeno.

Los detectores ponen evidencia que está pasando analito por el equipo, para posteriormente, dibujar la señal en el cromatograma. Existen distintos tipos de detectores que utilizan diversos mecanismos para realizar la detección, como por ejemplo los detectores por conductividad térmica (DCT) o por ionización por llama (FID), entre muchos otros más.

Detector de conductividad térmica

El funcionamiento del DCT está basado en el hecho que la velocidad de pérdida de calor de un cuerpo caliente para un cuerpo más frío es proporcional. El detector tiene un filamento metálico caliente dentro de un bloque metálico por donde pasa el gas de arrastre, la proporción de perdida de calor se vuelve constaste y la temperatura del filamento no varía formándose la línea base, luego viene el gas de arrastre con el analito desde la columna produciendo una variación de temperatura. El calentamiento del filamento causa una variación en la resistencia eléctrica que es transformada en una variación de voltaje debido a un puente de Wheatstone para luego ser recolectada en un registrador y generar la señal. La gran ventaja de este detector es que es universal.

Detector de ionización por llama

Se basa en la formación de iones cuando un compuesto es quemado con una llama de Hidrogeno + Oxigeno. Los iones formados conducen electricidad los cuales quedan

contenido entre dos electrones formando un diferencial de potencial y finalmente registra la señal.

Cuando no hay ningún compuesto, la línea base es dibujada por la quema de la llama de Hidrogeno + Oxigeno.

Para realizar la medición se debe contar con un metanizador, el cual permite al detector FID detectar niveles bajos de CO y CO_2. Este debe calentarse a 380°C. Cuando el efluente de columna se mezcla con el suministro de hidrogeno del FID, pasa a través del metanizador, donde el CO y CO_2 se convierten en metano para luego pasar por el detector y finalmente entregar la lectura. Dado que la conversión ocurre luego de que los compuestos pasan a través de la columna los tiempos de retención no cambian. [20]

Si se utiliza esta vía, el pico de lectura que aparecerá será del metanol y a través de estequiometria y relaciones de masas se puede calcular la concentración de CO_2 en la muestra.

El metanizador en su interior está repleto de un catalizador de níquel en polvo. [20]

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + O_2 \qquad (1.3)$$

$$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow 2CH_3 + O_2 \qquad (1.4)$$

Como se muestra en las ecuaciones (1.2-3), Los dióxidos de carbonos pueden ser reducidos usando un catalizador de níquel para formar metano.

El catalizador puede ser envenenado por grandes cantidades de azufre provocando la desactivación inmediata y completa del catalizador. [20]

1.10.2. Medidores de gases para atmósferas modificadas

Existen medidores de gases de CO_2 y O_2 que han sido creados específicamente para atmósferas modificadas, los que permiten cuantificar la concentración total de un gas o la mezcla de estos. [26]

Si se quiere determinar la concentración de O_2, ésta es la única vía. En cambio, para la determinación de CO_2 se puede realizar a través de cromatografía de gases o con un medidor de gases para atmósfera modificada. Ahora, para saber que metodología es mejor se debe realizar un estudio estadístico para determinar cual es más preciso y exacto.

Los principales medidores de los gases para alimentos empaquetados con atmósfera modificada presentan una pantalla, un detector y una jeringa. [26]

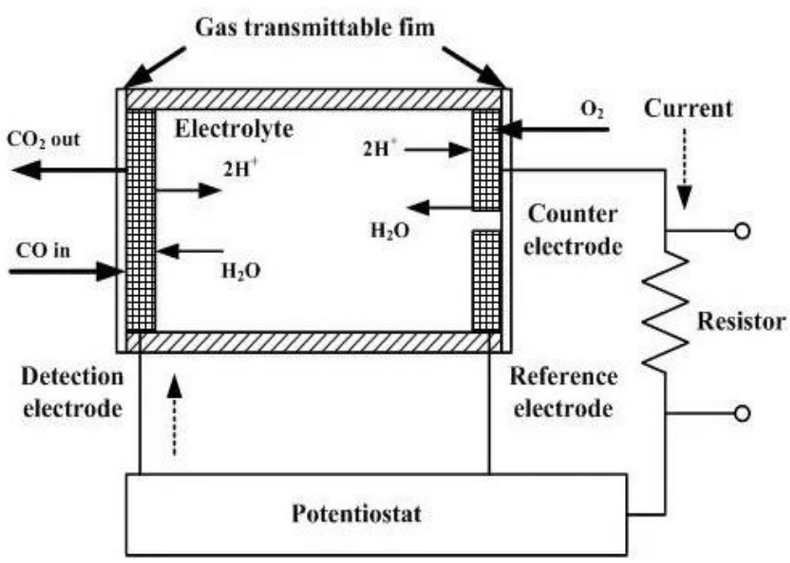
La pantalla indica las proporciones de los gases de CO_2/O_2, la batería, la hora y fecha de la medición. Además, permiten guardar datos de varios alimentos envasados. [26]

La jeringa tiene una forma de lápiz y se utiliza para introducir los gases al equipo. Se le coloca un sello al empacado y sobre él se inyecta y se toma la muestra. Una vez retirada la jeringa el empaque queda sellado gracias al sello. [26]

Presentan un detector que permite convertir la señal en concentración debido a que las variables son directamente proporcionales (señal $^{v}/_{s}$ concentración). Las señales se dan debido a alguna característica fisicoquímica propia de los gases, como por ejemplo la absorción, reacciones químicas y de contacto con el gas, y las longitudes de ondas como la infrarrojas o ultrasónicas. Por esta razón existen distintos tipos de sensores que funcionan con una de estas características.

Los sensores más utilizados en los equipos para analizar gases son los sensores electroquímicos y los sensores infrarrojo.

Sensor electroquímico



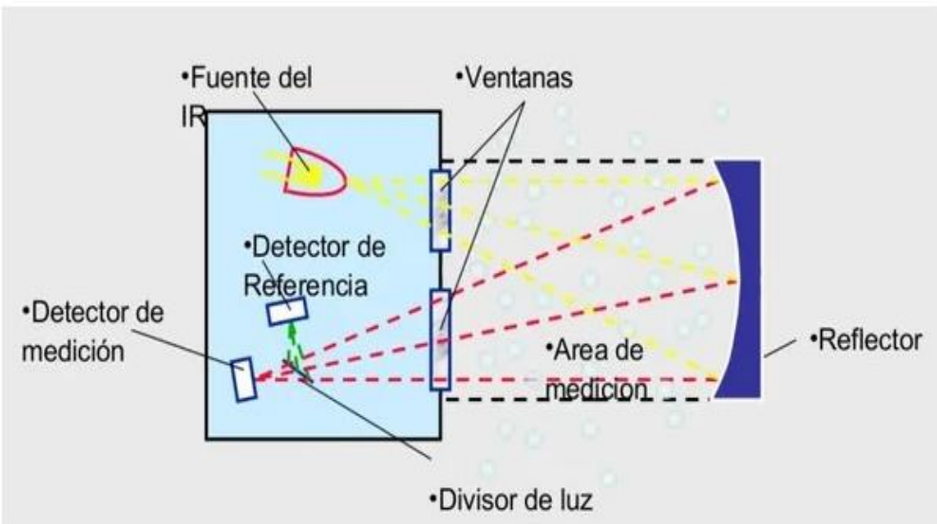
Fuente: Funcionamiento de los medidores de gas [26]

Figura 1-9: Sensor electroquímico para medir gases.

Este tipo de sensores poseen dos electrodos que se dividen por una capa de electrolitos, la que puede ser líquida, solida o en forma de gel. El gas se introduce al sensor a través de una membrana y la tensión de polarización está aplicada a los electrodos, luego ocurre una reacción redox (oxidación-reducción) que provoca una corriente eléctrica, la cual, es proporcional a la concentración del gas. De modo que la concentración del gas aumenta según cuan alta es la corriente eléctrica. [26]

Sensores infrarrojos

El gas absorbe energía proveniente de la emisión de la longitud de onda infrarroja.



Fuente: Funcionamiento de los medidores de gas [26]

Figura 1-10: Sensor de absorción de longitud de onda infrarroja.

Los principales medidores de CO_2 utilizan sensores de Absorción de luz infrarroja, la cual es seleccionada con unos filtros ópticos. La radiación se dirige a una celda, donde la mezcla de gases es medida con un detector. La concentración del gas detectado es proporcional a la cantidad de luz infrarroja absorbida. [26, 27]

Existen un gran número de analizadores de gases de distintas marcas, se describirá un medidor CheckPoint de la compañía PCE Ibérica.

Fuente: Analizador de gas para atmósferas modificadas CheckPoint [20]

Figura 1-11: Analizador de gases O_2/CO_2 para empaques de alimentos CheckPoint

El analizador de gases CheckPoint específico para atmósfera modificada es un medidor utilizado para controlar y verificar concentraciones en alimentos envasados. Posee un sensor electroquímico para cuantificar oxígeno y se puede equipar un sensor infrarrojo para el dióxido de carbono. Al ser sensores de alto nivel se requieren cantidades pequeñas de gas y el periodo de medición es bastante corto. [20]

Tabla 1-2: Especificaciones técnicas del medidor

Especificaciones Técnicas		
Gas para analizar	Oxigeno	Dióxido de Carbono
Tipo de sensor	Electroquímico	Infrarrojo
Rango de medición	0 – 100%	0 – 100%
Límite mínimo de detección	0,1% de O_2	0,1% de CO_2
Precisión	0,25% absoluto + 2% relativo cuando CO_2 <25% 0,5% absoluto + 2% relativo cuando CO_2 ≥25%	2% en un rango de 0-20% 3% en un rango de 20-100%

Fuente: Tabla basada en especificaciones de analizador de gas para atmósferas modificadas CheckPoint [20]

1.10.3. Método matemático con la ley de los gases ideales

El método matemático se utilizará para hacer un estudio estadístico. En este caso solo es aplicable cuando se tiene un gas puro, ya que toda la presión corresponderá a dicho gas, lo que permite determinar los moles y la masa del gas. En cambio, cuando se tiene una mezcla de gases la presión obtenida corresponderá a la presión total de toda la mezcla, por ende, no es aplicable ya que para utilizar la fórmula se necesita conocer las concentraciones. de igual manera se explicará la aplicación de las ecuaciones.

Al obtener la temperatura, volumen y presión de la celda que contiene al gas podemos cuantificar el número de moles del analito con la ley de los gases ideales que es la siguiente:

$$PV = nRT \quad (1.5)$$

Donde:

P: Presión

V: Volumen del contenedor

n: Número de moles

R: Constante de los gases ideales

T: temperatura expresada en grados Kelvin.

Despejando el número de moles la ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (1.6)$$

Obteniendo el número de moles podemos calcular la masa, la ecuación se expresa como:

$$m = n * PM \quad (1.7)$$

Donde:

m: masa (g)

PM: Peso molecular (g/n)

En el caso de una mezcla de gases de CO_2, O_2 y N_2, las incógnitas son la presión total y las presiones parciales, pero se deben conocer los moles de los gases, la temperatura, volumen y la constante de los gases ideales.

El valor de presión corresponderá a la presión total, que es la suma de todas las presiones parciales de los gases presentes en la mezcla:

$$P_{total} = P_{CO_2} + P_{O_2} + P_{N_2} \qquad (1.8)$$

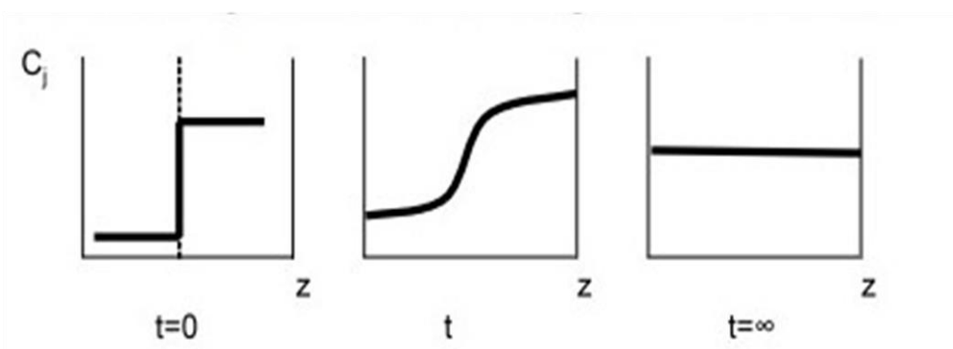
Al reemplazar la ecuación 1.5, en cada una de las presiones se obtiene que:

$$P_{total} = n_{CO_2} * \frac{RT}{V} + n_{O_2} * \frac{RT}{V} + n_{N_2} * \frac{RT}{V} \qquad (1.9)$$

De esta manera se puede calcular la presión total y las presiones parciales.

1.11. Difusión y la Ley de Fick

La difusión es el movimiento aleatorio de partículas individuales o de una mezcla. La causa principal es la existencia de un gradiente de concentración del componente que difunde, que provoca que la concentración se iguale en todo el sistema de manera que se anula el gradiente. [17]



Fuente: R, Bird., W, Stewart., E, Lightfoot. Fenómenos de transporte. México. [17]

Figura 1-12: Difusión en distintos tiempos

En la figura 1-12 se puede observar que en un comienzo (t=0)**,** Se tienen dos fases separadas cada una con una sustancia distinta y aun no comienza la difusión.. La primera sustancia se encuentra con una baja concentración y la segunda sustancia tiene una alta concentración.

Cuando el tiempo comienza a correr, las sustancias empiezan a difundir y mezclarse , la zona de mayor concentración se moverá a la zona de menor concentración y se empezarán a homogeneizar las moléculas.

Finalmente, el sistema alcanza el estado estacionario cuando se homogenizan las concentraciones de las sustancias (t=∞).

La difusión se modela mediante la ley de Fick, la cual plantea que las partículas se mueven desde un sistema de alta concentración hacia uno de baja concentración hasta que se distribuyen aleatoriamente por todo el sistema, alcanzando un equilibrio, que es la constante de proporción, en este punto se dice que el sistema es estacionario. Es lo que ocurre con el CO_2 y O_2 que entran y salen a través de la película semipermeable hasta quedar en equilibrio. [17]

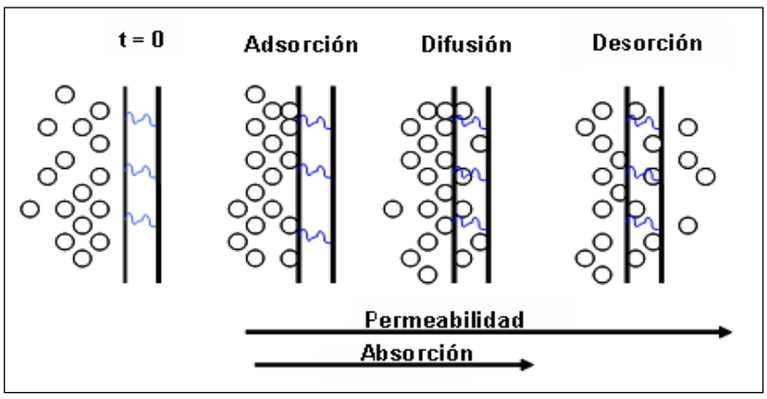
1.11.1. Mecanismos de difusión

Desde el punto de vista atómico, la difusión es la migración de átomos de un sitio a otro, para que ocurra este fenómeno debe haber un sitio adyacente vacío y el átomo debe tener la suficiente energía necesaria para romper los enlaces de los átomos vecinos. Existen dos modelos que predominan al explicar este movimiento atómico, los cuales son: [21]

a) Difusión por vacantes: Se basa en el intercambio de átomos desde una posición normal en la red hacia un lugar vacante donde no hay átomos. [21]
b) Difusión intersticial: Se basa en la migración de átomos o moléculas a través de una zona intersticial hacia el otro lado sin producir cambios en la red de átomos. Este mecanismo se produce en moléculas como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno. [21]

1.11.2. Mecanismos de permeabilidad.

La permeabilidad es el proceso del paso de moléculas a través de un material poroso, este mecanismo es el que se observa en una difusión intersticial.



Fuente: Imagen extraída de memoria realizada por Cecilia, A. (2007) [28]

Figura 1-13: Permeabilidad de moléculas a través de un material poroso

La difusión intersticial es el proceso resultante de tres mecanismos:

- Adsorción de las moléculas permeantes hacia el interior de un polímero.

- Difusión de las moléculas permeantes a través del polímero.
- desorción de las moléculas hacia el otro lado del polímero.

El coeficiente de permeabilidad (P) de una molécula a través de un material poroso es el producto entre el coeficiente de solubilidad (S) y el coeficiente de difusión (D). [28]

$$P = D * S \quad (1.10)$$

Donde D y S son independientes de la concentración. [28]

El coeficiente de permeabilidad es una medida que expresa la permeación de un gas a través de una membrana y varia principalmente por la presión. [29]

El coeficiente de difusión va a indicar la velocidad en que las moléculas de gas permeantes son transportadas a través de la membrana. Se verá influenciado por el tamaño y forma de la molécula del gas penetrante. [29]

El coeficiente de solubilidad es una medida de la cantidad máxima de gas que puede ser sorbido por la membrana polimérica a una presión equilibrada. Incrementará dependiendo la condensación del gas penetrante, la cantidad de volumen libre y las interacciones entre polímero y gas permeable. [29]

Para la cuantificación del coeficiente de solubilidad y de difusión se utiliza un equipo de sorción. El equipo también conocido como celda de sorción, mide la cantidad de gas permeable que es difundido y absorbido dentro del polímero en función del decaimiento de la presión. [29]

1.12. Primera Ley de Fick.

La primera ley de Fick postula que el flujo va desde una región de alta concentración a una de baja concentración hasta que se igualan y se alcanza un estado estacionario. Hallar el flujo difusivo (J) tal que satisface a la siguiente ecuación:

$$J = -D\frac{\Delta C}{\Delta z} \qquad (1.11)$$

Donde:

J = Velocidad de flujo o Flujo difusivo: Mide la cantidad de sustancia que fluye a través de una sustancia de área durante un intervalo de tiempo. Las unidades de medidas pueden expresarse como: $\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$, $\left[\frac{g}{cm^2 s}\right]$ o $\left[\frac{kg}{m^2 s}\right]$

D = Coeficiente de difusividad de A en B. Se expresa como $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ o $\left[\frac{cm^2}{s}\right]$

Δ_C = Variación de concentración. Cantidad de sustancia por unidad de volumen, se puede expresar como $\left[\frac{mol}{cm^3}\right]$, $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ o $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

Δ_Z = Variación de posición, dado en dimensiones de longitud $[cm]$

1.12.1. Ley de Fick en una difusión intersticial

Cuando las partículas difunden a través de los poros de una membrana se debe considerar el área efectiva y el espesor del material frente al compuesto, la ley de Fick queda como:

$$J = -D * A * \frac{\Delta C}{e} \quad (1.12)$$

Donde:

A = Área efectiva de la película permeable $[m^2]$ o $[cm^2]$

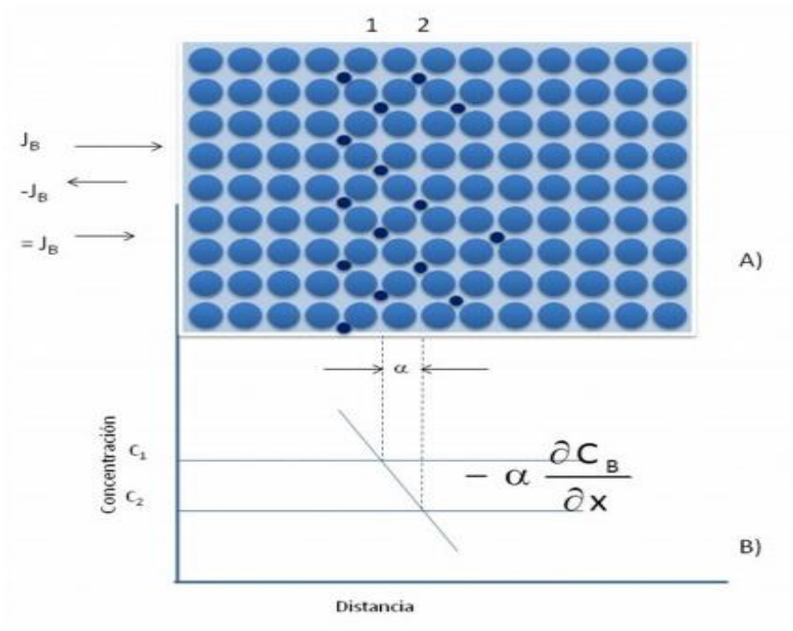
e = Espesor de la película permeable $[mm]$ o $[cm]$

ΔC = Variación de concentración (g)

1.12.2. Deducción de la primera ley de Fick.

A continuación, se tiene un modelo que se utilizará para explicar la obtención de la primera ley de Fick (Figura 1-14). El sistema consiste en una disolución sólida intersticial, en este fenómeno se observa que los átomos o moléculas de un sólido se introducen a través de una red cristalina y ocupan el espacio vacío que queda disponible entre la estructura del disolvente.

En otras palabras, los átomos del metal base (disolvente), están dispuestos de tal manera que forman una red cúbica y los átomos del soluto (C_B) encajan entre los intersticios sin producir ninguna distorsión en la red. Los átomos comenzarán a difundir a través del solido hasta igualar la concentración en todo el espacio. Hay que considerar también que la solución diluida se encuentra rodeada de seis huecos por los que se puede mover.



Fuente: Diagramas y transportaciones de fase [21]

Figura 1-14: Sistema de difusión intersticial

A) Posición de los átomos intersticiales en los planos 1 y 2.

B) Gradientes de concentración en esos planos. La concentración de C_B en el plano 1 es mayor que en el plano 2

El problema se limita en averiguar cómo se relaciona esta difusión con el movimiento al azar característicos de los átomos intersticiales. Se considera que el número medio de saltos de los átomos intersticiales por segundo es M_B y que cada salto es en una dirección al azar, ósea una probabilidad de que el átomo salte en uno de los seis sitios adyacentes. Si el plano 1 contiene n_1 átomos de B por m^2, por lo tanto, el número de átomos que saltarán del plano 1 al 2 en un segundo vendrá dado por:

$$J_B = \frac{1}{6} M_B n_1 \left[\frac{átomos}{m^2 * s}\right] \qquad (1.13)$$

Durante el mismo intervalo de tiempo el número de átomos que saltan desde el plano 2 al 1, estará dado por

$$J_B = \frac{1}{6} M_B n_2 \left[\frac{átomos}{m^2 * s}\right] \qquad (1.14)$$

Al tener el plano 2, menor número de átomos que el plano 1 ($n_1 > n_2$), el flujo neto será desde la izquierda hacia la derecha, lo que se traduce a $J_B = J_{B(1)} - J_{B(2)}$ o visto de otra manera:

$$J_B = \frac{1}{6} M_B (n_1 - n_2) \qquad (1.15)$$

Donde n_1 y n_2 se relacionan con la concentración de B en la red. Si la separación de los planos 1 y 2 es α, la concentración de B en la posición del plano 1 y la concentración de B en la posición del plano 2 será:

$$C_{B(1)} = \frac{n_1}{\alpha} \frac{atomos}{m^3} \qquad (1.16)$$

$$C_{B(2)} = \frac{n_2}{\alpha} \frac{atomos}{m^3} \qquad (1.17)$$

Por lo tanto, la ecuación quedará como:

$$(n_1 - n_2) = \alpha \left[C_{B(1)} - C_{B(2)}\right] \quad (1.18)$$

En la figura puede verse que $\left(C_{B(1)} - C_{B(2)}\right) = -\alpha \left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right)$, en la que el signo negativo se debe a que la materia se mueve de una alta concentración a una baja concentración, en otras palabras, indica que la difusión siempre tiende a disminuir la concentración del compuesto que la transfiere. Al reemplazarla en la ecuación 1.18 obtenemos que:

$$J_B = -\left(\frac{1}{6} M_B * \alpha^2\right) * \frac{\partial C_B}{\partial x} \qquad (1.19)$$

La derivada parcial $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ se utiliza para indicar que el gradiente de concentración varia con el tiempo. En presencia de un gradiente de concentración el salto al azar de un átomo individual produce un flujo neto de átomos que disminuye el gradiente al llegar al estado estacionario. Al sustituir $D_B = \frac{1}{6} M_B \alpha^2$ se obtiene que:

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \qquad (1.20)$$

La cual corresponde a la primera ley de Fick. Aunque esta se deduce a partir de una red cubica simple, es igualmente aplicable a cualquier red cubica y a cualquier átomo. [21]

1.13. Segunda ley de Fick

Predice la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo (t) en un estado no estacionario, en otras palabras, la concentración de soluto variará dependiendo la posición en un tiempo determinado. [13]

Hallar el coeficiente de difusión (D) tal que satisface a la siguiente ecuación diferencial parcial.

$$\frac{dC}{dt} = D\left[\frac{d^2C}{dz^2}\right] \qquad (1.21)$$

Donde:

D = Coeficiente de difusión

dC = Derivada de la variación de concentración

dt = Derivada de la variación de tiempos

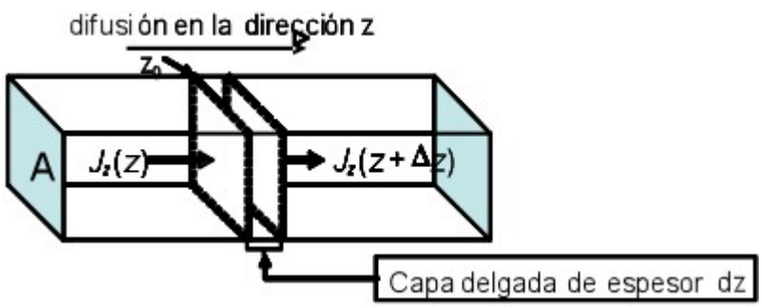
d^2C = Segunda derivada de la variación de concentraciones

dz^2 = Segunda derivada de la variación de posiciones

1.13.1. Derivación de la segunda ley de Fick

En ejercicios de difusión es común encontrarse con estados no estacionarios en los que la concentración cambia según la posición y el tiempo. Para realizar el cálculo de la concentración en función a la posición y tiempo C(r,t), considerar lo siguiente:

Se tiene un sistema con una capa permeable, con un área A y un espesor dz, situada en una posición Z_0, por donde difunden las moléculas. La difusión ocurre en dirección Z como se muestra en la figura 1-10. [13]



Fuente: Fenómenos de transporte [13]

Figura 1-15: Sistema de difusión con una capa permeable.

En la figura 1-15 se observa lo siguiente:

$J_z(Z)$ = Corresponde al número de moles de la sustancia

J_z $(z+\Delta z)$ = Corresponden al número de moles de la sustancia que han abandonado la capa hacia el otro lado.

El número de moles de la sustancia que difunde ($J_z(Z)$), que entra por Z_0 por una unidad de tiempo se puede expresar como densidad de flujo por el área: $J_z(Z_0)$ *A.

Por el otro lado, el número de moles difundidos que abandonan la capa por unidad de tiempo es: J_z $(z_0+\Delta z)$*A.

Por lo tanto, la variación que ocurre con el número de moles de la sustancia que se difunde por unidad de tiempo en la capa es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (\mathrm{Jz}(Z_0) * \mathrm{A}) - (\mathrm{Jz}\,(Z_0 + \Delta\mathrm{z}) * \mathrm{A}) \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = A\big[\big(\mathrm{Jz}\,(Z_0)\big) - (\mathrm{Jz}\,(Z_0 + \Delta\mathrm{z}))\big] \quad (1.23)$$

Si se divide ambos lados de la expresión por el volumen de la capa (V= A*Δz), se obtiene que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\mathrm{Jz}(Z_0) - \mathrm{Jz}(Z_0 + \Delta\mathrm{z})}{\Delta\mathrm{z}} \quad (1.24)$$

En el límite cuando Δz tiende a cero (dz), la parte derecha se convierte en la definición de derivada (cambiada de signo);

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\mathrm{Jz}(Z_0) - \mathrm{Jz}(Z_0 + \Delta\mathrm{z})}{\partial\mathrm{z}} \quad (1.25)$$

Lo que se resume a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (1.26)$$

Esta es una ecuación de continuidad ya que equivale a decir que la velocidad de cambio en la concentración es la diferencia entre lo que entra y lo que sale. Al sustituir la densidad de flujo por el valor dado por la primera ley de Fick se obtiene la ecuación diferencial parcial no lineal, la cual es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left[-D\frac{\partial C}{\partial z}\right] \quad (1.27)$$

Si el coeficiente de difusión no depende de la composición, pero sí de la posición, se puede sacar de la derivada, quedando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right] \quad (1.28)$$

1.14. Coeficiente de Difusión.

El coeficiente de difusión se mide en m^2/s en el SII y en cm^2/s en el cegesimal. el coeficiente de difusión de los gases depende sólo ligeramente la composición, es mayor al aumentar la temperatura y desciende cuando aumenta la presión. [13]

En líquidos, el coeficiente de difusión depende de la composición (debido a las interacciones intermoleculares) y aumenta al incrementar la temperatura, mientras que es prácticamente independiente de la presión. [13]

En sólidos, el coeficiente de difusión depende de la concentración y aumenta rápidamente con la temperatura. [13]

Las órdenes de magnitud de los coeficientes de difusión son muy distintos en gases, líquidos y sólidos.

Todas las moléculas viajan con mayor o menor facilidad dependiendo del medio en el que se propagan cada molécula en cada medio tiene una constante de difusión específica.

La Difusividad es la constante de proporcionalidad que aparece en la ley de Fick de la difusión, relaciona la densidad de flujo molar J, con el gradiente de concentración $\nabla\phi$. [14]

La difusividad es una propiedad de una mezcla ya que no se puede hablar de transferencia de masa en sustancias puras. Generalmente se tiene que D_{AB} es distinto a D_{BA} excepto en el caso de gases a baja presión.

Los valores típicos de la Difusividad para los distintos estados de la materia van entre: [14]

- Gases: 0,1 $\frac{cm2}{s}$ (1,7 el más alto para H_2-He).
- Líquidos: la mayoría 10^{-5} $\frac{cm2}{s}$ (excepto solutos de alto peso molecular que pueden ser hasta 10^{-7} $\frac{cm2}{s}$).
- Sólidos: menor o igual a 10^{-10} (hasta 10^{-30} $\frac{cm2}{s}$ para Al en Cu). [14]}

A continuación, se presentarán dos métodos para obtener el coeficiente de difusión, el primero para difusión por vacante de gases y el segundo para una difusión intersticial de un gas frente a una membrana permeable

1.14.1. Teoría cinética de Chapman-Enskog

Esta teoría se puede utilizar cuando se trabaja con presiones bajas de aproximadamente 1 atmósfera, consiste en una fórmula matemática que se utiliza cuando no se cuenta con datos experimentales, por lo que el valor corresponde a una estimación del coeficiente de difusión. Hallar el coeficiente de difusión de A en B (D_{AB}) tal que satisface a la siguiente ecuación: [14, 33]

$$D_{AB} = \frac{0.002662T^{1.5}}{PM_{AB}{}^{0,5}\sigma^2{}_{AB}\,\Omega_D} \qquad (1.29)$$

Donde:

PM_{AB} = Suma de los pesos moleculares de los dos compuestos que difunden (g/mol)

T = Temperatura en grados Kelvin.

σ_{AB} = Diámetros de colisión entre los compuestos que difunden en unidad ángstrom

Ω_D = Integral de colisión

En primer lugar, se deben especificar las variables iniciales que son la presión en bares y temperatura absoluta en Kelvin. Luego se especifican las propiedades de la sustancia A y sustancia B, como por ejemplo sus pesos moleculares, volúmenes molares y temperaturas de ebullición.

Pesos moleculares combinados (PM_{AB})

Para calcular el PM_{AB} se utiliza la siguiente expresión:

$$PM_{AB} = 2\left[\left(\frac{1}{PM_A}\right) + \left(\frac{1}{PM_B}\right)\right]^{-1} \quad (1.30)$$

Donde:

PM_A = Peso molecular del compuesto A

PM_B = Peso molecular del compuesto B

Diámetro de colisión (σ_{AB})

Para el cálculo del diámetro de colisión entre dos compuestos se utiliza la siguiente ecuación:

$$. \sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (1.31)$$

Donde:

σ = Diámetro de colisión para un compuesto específico en ángstrom

Los valores de σ_A y σ_B son valores reportados por Lennard-Jones y se encuentran tabulados en la siguiente tabla:

Tabla 1-3: Parámetros de Lennard – Jones.

sustancia	σ (Å)	ε / κ (K)	sustancia	σ (Å)	ε / κ (K)
H_2	2.827	59.7	UF_6	5.967	236.8
He	2.551	10.22	Hg	2.969	750.0
Ne	2.820	32.8	CH_4	3.758	148.6
Ar	3.542	93.3	C_2H_6	4.443	215.7
Kr	3.655	178.9	C_2H_4	4.163	224.7
Xe	4.047	231.0	C_2H_2	4.033	231.8
Aire	3.711	78.6	C_3H_8	5.118	237.1
N_2	3.798	71.4	$CH_3–CH=CH_2$	4.678	298.9
O_2	3.467	106.7	$CH_3–C≡CH$	4.761	251.8
H_2O	2.649	356	n-C_4H_{10}	4.687	531.4
CO	3.690	91.7	iso-C_4H_{10}	5.278	330.1
CO_2	3.941	195.2	n-C_5H_{12}	5.784	341.1
COS	4.130	336.0	$C(CH_3)_4$	6.464	193.4
CS_2	4.483	467.0	n-C_6H_{14}	5.949	399.3
C_2N_2	4.361	348.6	ciclopropano	4.807	248.9
NH_3	2.900	558.3	ciclohexano	6.182	297.1
NO	3.492	116.7	benceno	5.349	412.3
N_2O	3.828	232.4	$CH_3–OH$	3.626	481.8
SO_2	4.112	335.4	$C_2H_5–OH$	4.530	362.6
F_2	3.357	112.6	$CH_3–CO–CH_3$	4.600	560.2
Cl_2	4.217	316.0	$CH_3–O–CH_3$	4.307	395.0
Br_2	4.296	507.9	$C_2H_5–O–C_2H_5$	5.678	313.8
I_2	5.160	474.2	CH_3Cl	4.182	350.0

Fuente: Metodos de estimación para difusividad [14]

Los valores de σ_A y σ_B se reemplazan en la ecuación 1.31 para obtener el diámetro de colisión entre ambos compuestos.

Integral de colisión (Ω_D)

El integral de colisión se encuentra tabulada en función a la temperatura adimensional T* en la siguiente tabla:

Tabla 1-4: Integral de colisión

$T*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$	$T*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$	$T*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$	$T*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$
0.25	2.8611	1.30	1.2746	2.7	0.9781	4.8	0.8503
0.30	2.6502	1.35	1.2538	2.8	0.9681	4.9	0.8467
0.35	2.4705	1.40	1.2344	2.9	0.9588	5.0	0.8431
0.40	2.3164	1.45	1.2163	3.0	0.9500	6.0	0.8128
0.45	2.1832	1.50	1.1993	3.1	0.9418	7.0	0.7895
0.50	2.0675	1.55	1.1834	3.2	0.9341	8.0	0.7707
0.55	1.9664	1.60	1.1685	3.3	0.9268	9.0	0.7551
0.60	1.8776	1.65	1.1544	3.4	0.9199	10	0.7419
0.65	1.7993	1.70	1.1412	3.5	0.9133	12	0.7201
0.70	1.7299	1.75	1.1287	3.6	0.9071	14	0.7026
0.75	1.6680	1.80	1.1168	3.7	0.9012	16	0.6879
0.80	1.6127	1.85	1.1056	3.8	0.8956	18	0.6753
0.85	1.5630	1.90	1.0950	3.9	0.8902	20	0.6643
0.90	1.5181	1.95	1.0849	4.0	0.8850	25	0.6416
0.95	1.4774	2.00	1.0754	4.1	0.8801	30	0.6236
1.00	1.4405	2.1	1.0576	4.2	0.8753	35	0.6087
1.05	1.4067	2.2	1.0413	4.3	0.8708	40	0.5962
1.10	1.3758	2.3	1.0265	4.4	0.8664	50	0.5758
1.15	1.3474	2.4	1.0129	4.5	0.8622	75	0.5405
1.20	1.3212	2.5	1.0004	4.6	0.8581	100	0.5167
1.25	1.2971	2.6	0.9888	4.7	0.8541	150	0.4850

Fuente: Metodos de estimación para difusividad [14]

Para obtener la integral de colisión se necesita la temperatura adimensional, la cual se obtiene a partir de la ecuación:

$$T* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \quad (1.32)$$

También se puede expresar como:

$$T* = \frac{T}{\frac{\varepsilon_{AB}}{K}} \quad (1.33)$$

Donde:

T= Temperatura en grados Kelvin

$\frac{\varepsilon_{AB}}{K}$ = Energía característica entre A y B en grados Kelvin

Finalmente, para calcular $\frac{\varepsilon_{AB}}{K}$ se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = \left(\frac{\varepsilon_A}{K} * \frac{\varepsilon_B}{K}\right)^{0.5} \quad (1.34)$$

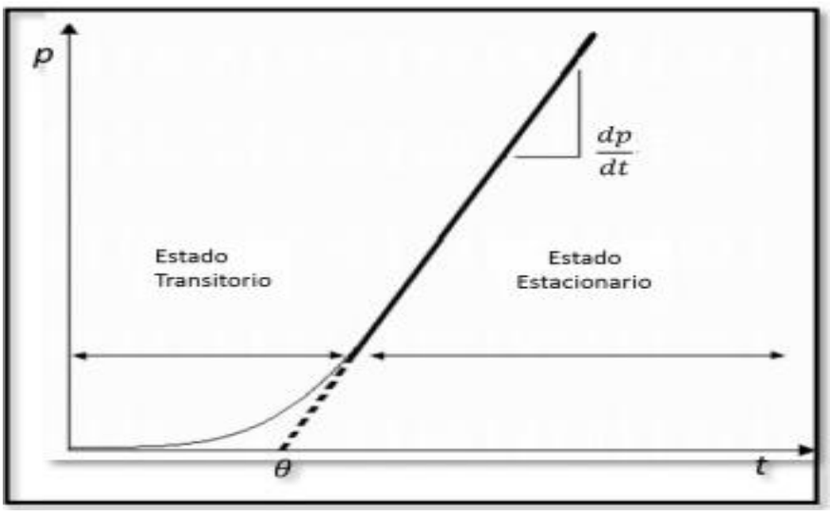
Los valores de $\frac{\varepsilon_A}{K}$ y $\frac{\varepsilon_B}{K}$ se encuentran reportados por Lennard-Jones en la tabla 1-3

1.14.2. Método del tiempo de retardo

El método del time lag o tiempo de retardo para difusiones intersticiales, consiste en utilizar el cambio de presión que ocurre al pasar gas a través dos celdas que se encuentran separadas por una membrana permeable para posteriormente con la utilización de fórmulas determinar los coeficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad. [30]

Las celdas deben ser impermeables y con un volumen conocidos y constante. Por la celda A se hace ingresar el gas (alta presión, p_1), mientras que en la celda B se realiza la medición de cuanto gas difunde a través de la membrana permeable (Baja presión, p_2) en un determinado tiempo (s). Para la medición se utilizan transductores. [30]

Se debe medir el espesor y diámetro del polímero permeable a utilizar.



Fuente: Imagen extraída de tesis: Transporte gaseoso en membranas poliméricas densas de LLDPE [32]

Figura 1-16: Grafica de presión $^{v}/_{s}$ tiempo

Se puede observar en la figura anterior que en t=0 la celda A está a una presión conocida y constante, mientras que la celda B parte registrando una baja presión hasta que en un momento. las presiones se igualan y se alcanza el estado estacionario. El tiempo que demora en pasar de un estado transitorio a un estado estacionario corresponde al tiempo de retardo (θ). Para calcular el coeficiente de difusión se utiliza la siguiente ecuación: [30]

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \qquad (1.35)$$

Donde:

Θ = Tiempo de retardo (s)

l = Espesor de la membrana (cm)

Coeficiente de permeabilidad

Se mide al determinar el volumen de gas que pasa por unidad de tiempo en un estado estacionario en el volumen de la celda A. Se calcula utilizando la siguiente ecuación: [30]

$$P = \frac{V\ l}{A\ T\ \Delta_P} \qquad (1.36)$$

Donde:

T = Temperatura de operación en kelvin.

Δ_p = Diferencia de presiones entre las dos caras de la membrana, debido a que p_2 es cercana a 0 corresponde a la presión del volumen A. (mmHg).

V = Volumen de la celda de permeación 1 (cm^3).

l = Espesor de la membrana (cm).

A = Área efectiva de permeación (cm^2).

Coeficiente de solubilidad

Una vez obtenido estos dos valores se puede calcular el coeficiente de solubilidad, la fórmula es: [30]

$$S = \frac{P}{D} \qquad (1.37)$$

1.15. Estadística de datos

Los parámetros estadísticos sirven para analizar la precisión y exactitud que poseen los datos experimentales que se obtienen al cuantificar la concentración de CO_2 por cromatografía de gases, con el fin de validar el experimento

Precisión: Es el grado de concordancia que hay entre los valores resultantes, mientras menor sea el coeficiente de variación más preciso será la cuantificación, aceptando hasta un máximo de un 5% y se expresa en desviaciones. Para el cálculo se utiliza el coeficiente de variación:

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} * 100 \qquad (1.38)$$

Donde:

S = desviación estándar

$\bar{x}$ = Promedio entre los valores experimentales

La desviación estándar (S) indica que tan alejados se encuentran los valores experimentales con respecto al valor de la media. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \qquad (1.39)$$

Donde:

x = Valor experimental

$\bar{x}$ = Promedio entre los valores experimentales

n = Número total de valores

Exactitud: Mide la cercanía entre un valor experimental y el valor real. Se expresa en error absoluto (E_{abs}) y la ecuación es:

$$E_{abs} = V_{exp} - V_{real} \quad (1.40)$$

Donde:

V_{exp} = Valor experimental

V_{real} = Valor real

Finalmente se mide el error relativo que corresponde a:

$$E_{rel} = \frac{E_{abs}}{V_{real}} * 100 \qquad (1.41)$$

CAPÍULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los protocolos a seguir de dos experimentos que ponen a prueba el fenómeno de difusión de la ley de Fick en alimentos empaquetados, como también los equipos, materiales, reactivos, soluciones y muestras que se necesitan para realizar las experiencias.

2.1 EQUIPO Y MATERIALES

Sistema de difusión

- Recipiente rectangular con volumen conocido, material debe ser 100% impermeable y sellado.
- Tapa para el recipiente con 2 septas en los extremos, 100% impermeable y sellado.
- Separación impermeable para primer experimento.
- Plástico permeable por estudiar para segundo experimento.
- Manómetros de presión.
- Bomba de vacío.

Experimento de validación y difusión por vacante

- Equipo cromatógrafo de gases
- Detector de conductividad térmica (DCT) a 350°C o un detector de ionización de llama (FID) con un metanizador acoplado
- Columna de fase solida porosa, supel-Q PLOT de 30m X 0,32mm X 40um, ya que ésta permite separar gases muy volátiles e inyección directa sin necesidad de enfriamiento criogénico previo.
- Jeringa de gases para cromatografía de gases
- Termómetro ambiental

Experimento de difusión intersticial

- Medidor de CO_2/O_2
- Película permeable.
- Temporizador.

2.2 REACTIVOS Y SOLUCIONES

2.2.1 Reactivos:

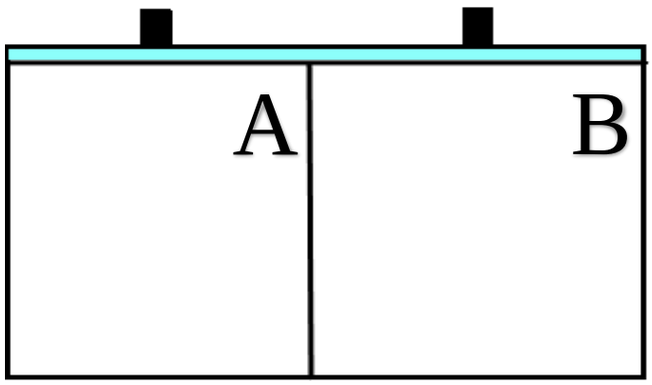
- Patrón de CO_2.
- Fase móvil de Hidrogeno.

2.2.2 Muestra

- Alimento empaquetado con una atmosfera modificada.

2.3. Construcción del sistema de difusión

El sistema permitirá contener los gases en volúmenes conocidos para realizar las mediciones correspondientes al experimento.



Fuente: Elaboración propia, basada en método de time lag [32]

Figura 2-1: Sistema de difusión

Como se observa en la figura 2-1. El sistema de difusión consiste en un recipiente rectangular de vidrio que en medio tiene una separación y una tapa con septas a cada lado. De esta forma se obtienen dos celdas de permeación (celdas A y B), las que tienen un volumen definido. El sistema debe estar completamente sellado e impermeable y en medio debe tener un pequeño compartimiento donde colocar y quitar la separación de celdas.

Se le coloca una bomba de vacío a ambos lados para eliminar gases indeseados que afecten la medición.

La tapa debe contener dos septas ubicadas en los centros de las celdas A y B.

Se le añade un transductor a cada lado para saber las presiones correspondientes en cada celda.

2.4. Validación del experimento

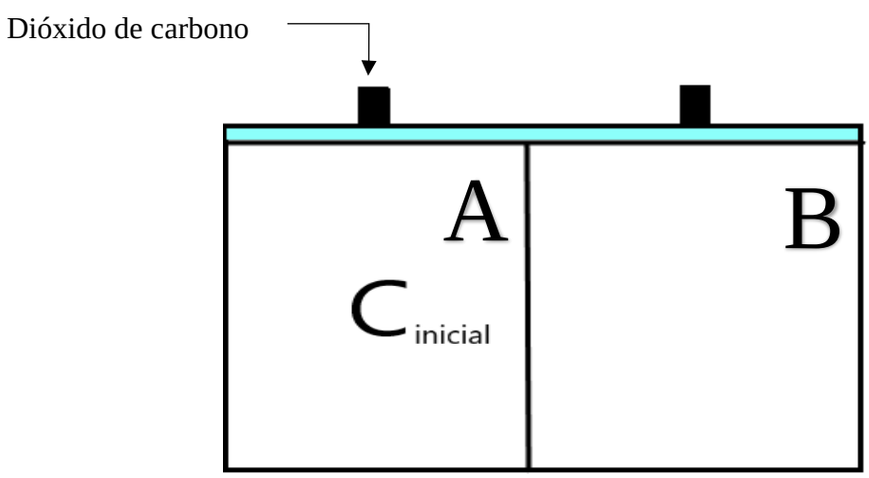
Antes de realizar los experimentos es importante saber si la metodología es aplicable, por lo que se realiza una validación del sistema y a la cuantificación por cromatografía de gases, por lo que se utilizan condiciones y concentraciones conocidas. Primero se construye un sistema de difusión (titulo 2.3), en este caso la separación debe ser una membrana impermeable para separar ambas celdas. A la celda A se realiza un vacío, es importante que el manómetro marque un valor lo más cercano a 0 mmHg, mientras que la celda B contiene aire. Ambas celdas deben tener el mismo volumen y ser constante.

Una vez realizado el vacío a la celda A, se le añade gas CO_2 hasta conseguir una presión de 760 mmHg a temperatura ambiente (20°C). Conociendo la presión, temperatura y volumen del recipiente podemos calcular la concentración de gas que introducimos al sistema utilizando la ecuación de los gases ideales, esa será nuestra concentración teórica. Finalmente, al sistema con CO_2 se analizará la concentración utilizando la técnica de cromatografía de gases, de esta manera obtendremos el valor experimental. Con los datos obtenidos podemos saber si la cuantificación de CO_2 entrega valores precisos y exactos a través de un estudio estadístico.

2.4.1. Protocolo de difusión por vacante para validar sistema de difusión

Se construye un sistema de difusión (titulo 2.3), en este caso la separación debe ser una membrana impermeable para separar ambas celdas

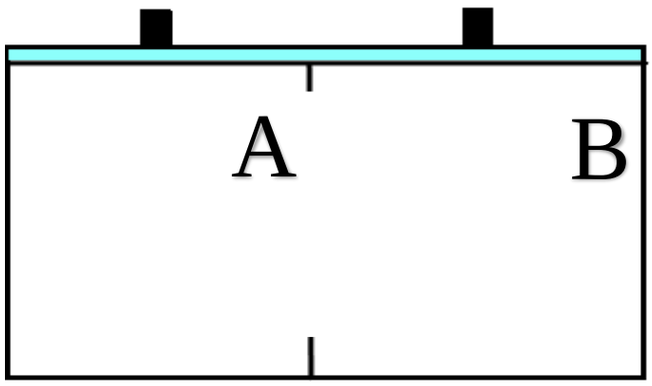
Las mediciones de CO_2 se realiza con la técnica de cromatografía de gases. Las inyecciones se realizan con una jeringa de 5 ml para gases y se hace directamente en el cromatógrafo de gases, el inyector y el horno deben estar a una temperatura de 250°C. Se construye una curva de calibración de 5 niveles de 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm y 5 ppm con un estándar de CO_2 y las lecturas se hacen en duplicado. [4]



´Fuente: Elaboración propia, basada en método de time lag [32]

Figura 2-2: Primera instancia del experimento.

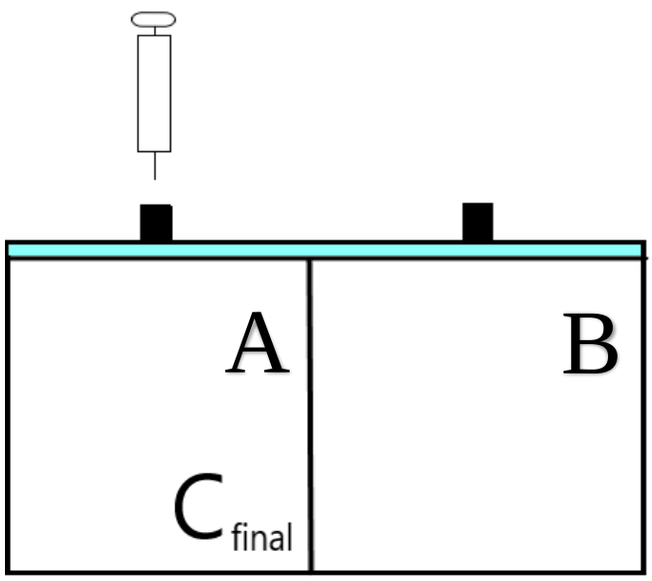
En primer lugar, se realiza un vacío en la celda A, luego se añade el volumen de CO_2 necesario para que se llene la celda. Con el volumen, presión del transductor y la temperatura podemos calcular la concentración inicial de CO_2 a través de la ecuación de los gases ideales, esto debido a que el gas ocupa todo el volumen. Por otro lado, la celda B contiene aire atmosférico.



Elaboración propia, basada en método de time lag [32]

Figura 2-3: Segunda instancia del experimento.

Luego se quita la separación del medio y se espera el tiempo necesario en que demora el sistema en quedar en estado estacionario, esto queda identificado cuando en ambas celda se tiene la misma presión.



Elaboración propia, basada en método de time lag [32]

Figura 2-4: Tercera instancia del experimento.

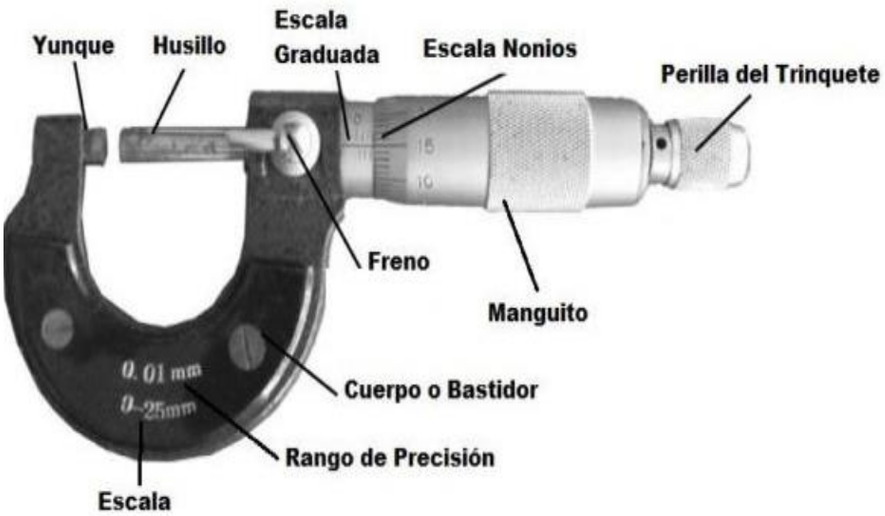
Una vez alcanzado el estado estacionario, se vuelve a colocar la separación y se realiza la segunda medición de CO_2 en el recipiente A, esta vez con la técnica de cromatografía de gases. Para esto se inyecta la jeringa en la septa de la celda A y se lleva directamente la muestra al cromatógrafo, el valor calculado corresponderá a la concentración final.

Obteniendo la diferencia de concentraciones, el largo del sistema y el coeficiente de difusión entre el CO_2 y el aire se puede encontrar el flujo difusivo.

2.5. Protocolo del experimento sobre la difusión intersticial

Obtención del espesor

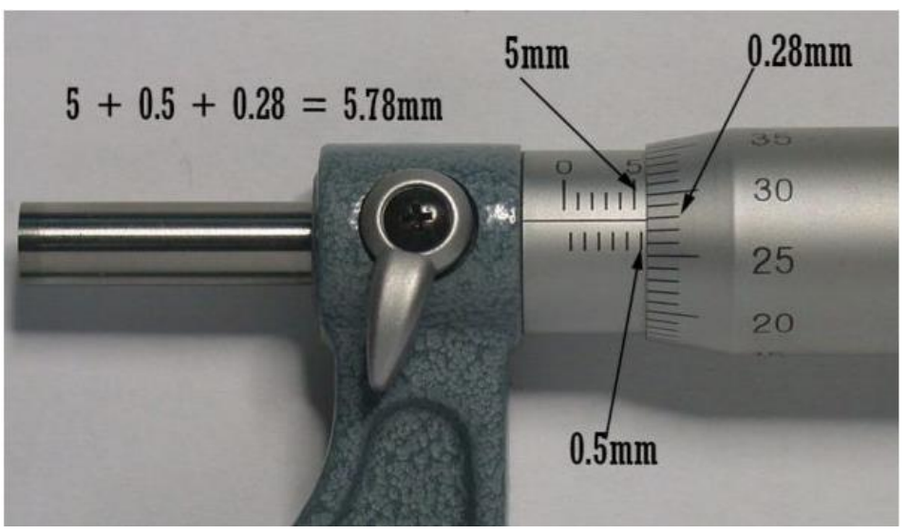
En primer lugar, se mide el espesor del polímero permeable, para esto se utiliza un micrómetro digital de 0-25mm con sensibilidad de 0,001 mm, que sirve para determinar las dimensiones de un objeto con una gran precisión



Fuente: ¿Qué es el micrómetro y para qué sirve? [31]

Figura 2-5: Micrómetro y sus partes

La película se coloca entre el yunque y husillo, luego se comienza a girar el mango hasta que apriete ligeramente la pieza, finalmente se gira 3 veces la perilla del trinquete y se coloca el seguro para poder retirar el polímero y no se mueva la medición. [31]



Fuente: ¿Qué es el micrómetro y para qué sirve? [31]

Figura 2-6: Medición con el micrómetro

La escala graduada nos indica la medida en milímetros de la película mientras que la escala del tambor señala las centésimas de milímetros. [31]

En la figura 2-6, se observa un ejemplo de la medición en donde la escala graduada nos indica 5 mm y un poco más, como no llega a la línea siguiente se suma las centésimas de la línea de abajo. Finalmente se suma el valor con las centésimas que indica la línea de tambor, entregando un valor final de 7,78 mm de espesor. Este mismo procedimiento se realiza para medir la película polimérica. [31]

Obtención del coeficiente de difusión

Para este experimento se utilizó un sistema de difusión, para separar las celdas se utiliza la película polimérica que se desea analizar, a la que se le mide el diámetro y el espesor.

Las celdas poseen el mismo volumen el cual permanece constante e inalterable. En la primera etapa, se realiza un vacío por 24 horas en ambas celdas para eliminar cualquier gas residual que pueda existir en el sistema. Luego, al tiempo t=0, se alimenta a una presión y temperatura especifica en el volumen A, mientras que en el volumen B se mantiene el vacío.

Se utiliza como gas Dióxido de Carbono puro a una presión de 3 atm y a temperatura ambiente (20°C). En el primer volumen se introduce el gas (alta presión, p1), mientras que en el segundo se monitorea la cantidad de gas permeado a través de la membrana (baja presión, p2) utilizando un transductor de presión.

Conocemos la presión inicial de ambas celdas. La celda A tiene una presión de 2280 mmHg, mientras que la celda B tiene una presión cercana a 0 mmHg debido al vacío. Una vez que comienza la difusión, la presión de la celda B empieza a aumentar, mientras que en la celda A disminuye hasta que ambas celdas alcanzan la misma presión, es decir el sistema se vuelve estacionario.

Con un temporizador se debe monitorear el tiempo en que el sistema demora en llegar al estado estacionario desde que comienza la difusión. Obteniendo las dimensiones de la película permeable y el tiempo de retardo se pueden calcular los coeficientes de difusión, permeación y solubilidad.

Una vez obtenido el coeficiente de difusión del dióxido de carbono frente a una película polimérica específica, se puede aplicar la ley de Fick para el cálculo de la velocidad del flujo difusivo de CO_2 de la atmosfera del empaque que difunde hacia el exterior a través de los poros del material permeable.

La medición se realiza directamente en el alimento envasado utilizando un analizador de CO_2, debido a que a través de esta vía no se destruye el empaquetado. Los medidores de

CO_2 tienen un sensor infrarrojo que emite energía, la cual es captada por el gas y genera una señal que es proporcional a la cantidad de concentración del dióxido de carbono.

Fuente: Analizador de gas para atmósferas modificadas CheckPoint [20]

Figura 2-7: Como utilizar un medidor de gases

Primero al envasado se le coloca la septa (autoadhesivo), luego sobre esta se coloca la jeringa, una vez introducida se aprieta el botón medio para realizar la medición. La septa permite que, una vez retirada la jeringa, la atmósfera modificada del empaque permanezca inalterable. [20]

Para esto se le coloca un sello o septa al empaque donde se inyecta la aguja y se aprieta una tecla para comenzar la medición de los gases. La medición toma solamente unos 15 segundos. Permite medir hasta el 100% del CO_2 contenido en la atmósfera.

Se hace una medición de CO_2 inicial y luego se espera un tiempo. Se supondrá esperar un tiempo de 24 horas para asegurar que el sistema se vuelve estacionario. Pasado ese tiempo se realiza la segunda medición que corresponderá a la concentración final. Finalmente se mide el espesor de la película plástica y se ocupa el coeficiente de difusión del gas frente a la película plástica

CAPITULO 3: RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1. Hipotesis de experimentos

El primer experimento está ideado con el fin de validar que la cuantificación por cromatografía de gases sea la correcta al comparar los valores que entrega con los valores teóricos que se obtienen al utilizar la ecuaciones de los gases ideales. Luego se realiza una difusión por vacantes con la finalidad de poner a prueba el equipo de difusión y la ley de Fick que en este caso nos indica el comportamiento del flujo difusivo de dióxido de carbono en el aire.

En el segundo experimento se realiza una difusión intersticial. En primera instancia, se determinan los coeficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad con el método del tiempo de retardo y finalmente se puede conocer el flujo difusivo del dióxido de carbono en la atmosfera modificada del alimento hacia el exterior del empaquetado.

Debido a que ambas experiencias no se realizaron en el laboratorio se van a suponer valores para explicar el desarrollo de las ecuaciones a utilizar.

3.2. Validación de la cuantificación de CO_2

Para validar la cuantificación por cromatografía de gases se realiza un estudio estadístico. Para esto se utilizó un sistema de difusión de 60 cm de largo, por lo que cada celda es de 30 cm de largo, una altura de 15 cm y un ancho de 6 cm, en la celda A añade una cierta cantidad de CO_2 de manera que se alcanza una presión de 1360 mmHg a 20°C.

Primero debemos conocer el volumen de la celda A, debido a que el recipiente tiene forma rectangular, se utiliza la siguiente ecuación:

$$A = largo * alto * ancho \qquad (3.1)$$

$$A = 30\ cm * 15\ cm * 6\ \ cm \qquad (3.2)$$

$$A = 2700\ cm^3 \qquad (3.3)$$

Debido a que el CO_2 utiliza todo el volumen de la celda A, se puede obtener la concentración teórica utilizando la ecuación 1.6 de los gases ideales:

$$n = \frac{1360\ \ mmHg * 2{,}7\ L}{62{,}3636 \frac{mmHg * L}{mol * K} * 293{,}15\ K} \qquad (3.4)$$

$$n = 0{,}2008\ moles \qquad (3.5)$$

Finalmente, para calcular la masa de la concentración final se utiliza la ecuación 1.7:

$$m = 0{,}2008n * 44{,}01\frac{g}{n} \qquad (3.6)$$

$$m = 8{,}8372\ gr\ de\ CO_2 \qquad (3.7)$$

Los 8,8372 gramos de CO_2 corresponden a la concentración teórica.

Suponer que al cuantificar por cromatografía de gases por triplicado se obtienen los siguientes valores: 8,8360 – 8,8373 – 8,8400 gramos

Tabla 3-1: Resumen de cálculos estadísticos

Datos experimentales (g)		E_{abs}	E_{rel}	$(x-\bar{x})$	$(x-\bar{x})^2$
8,8360		-0,0012	-0,014%	-0,0009	$-8{,}1*10^{-7}$
8,8373		0,0001	0,001%	0,0004	$1{,}6*10^{-7}$
8,8400		0,0028	0,032%	0,0022	$4{,}8*10^{-6}$
Promedio	8,8378		0,012%		
Suma	26,5133				$5{,}77*10^{-6}$

Fuente: Tabla propia para resumir cálculos estadísticos

Los cálculos de exactitud se realizaron directamente en la tabla 3-1 debido a su simpleza de calcular, en cambio para la precisión se indica la sumatoria de $(x-\bar{x})^2$ para posterior calculo de varianza y coeficiente de variación:

$$S = \sqrt{\frac{(0{,}00000577)^2}{3-1}} \qquad (3.8)$$

$$S = 4{,}08 * 10^{-6} \qquad (3.9)$$

$$CV = \frac{4{,}08 * 10^{-6}}{8{,}8378} * 100 \qquad (3.10)$$

$$CV = 0{,}00005\% \qquad (3.11)$$

Posibles casos:

1. El coeficiente de variación y el error relativo del conjunto de valores están dentro de los parámetros permitidos, por lo cual, la cuantificación por cromatografía de gases es aplicable para el experimento.
2. El coeficiente de variación y el error relativo son muy alto, por lo que la cuantificación por cromatografía de gases no es aplicable al método o se realizó mal la medición.
3. El error relativo de algunos datos es mayor del 5%, se descartan y se utiliza los datos que sean aceptados.

4. El coeficiente de variación es muy alto. Se calcula el límite de confianza, el que entregará el rango donde se encuentre el valor cercano y los valores fuera del rango son descartados.

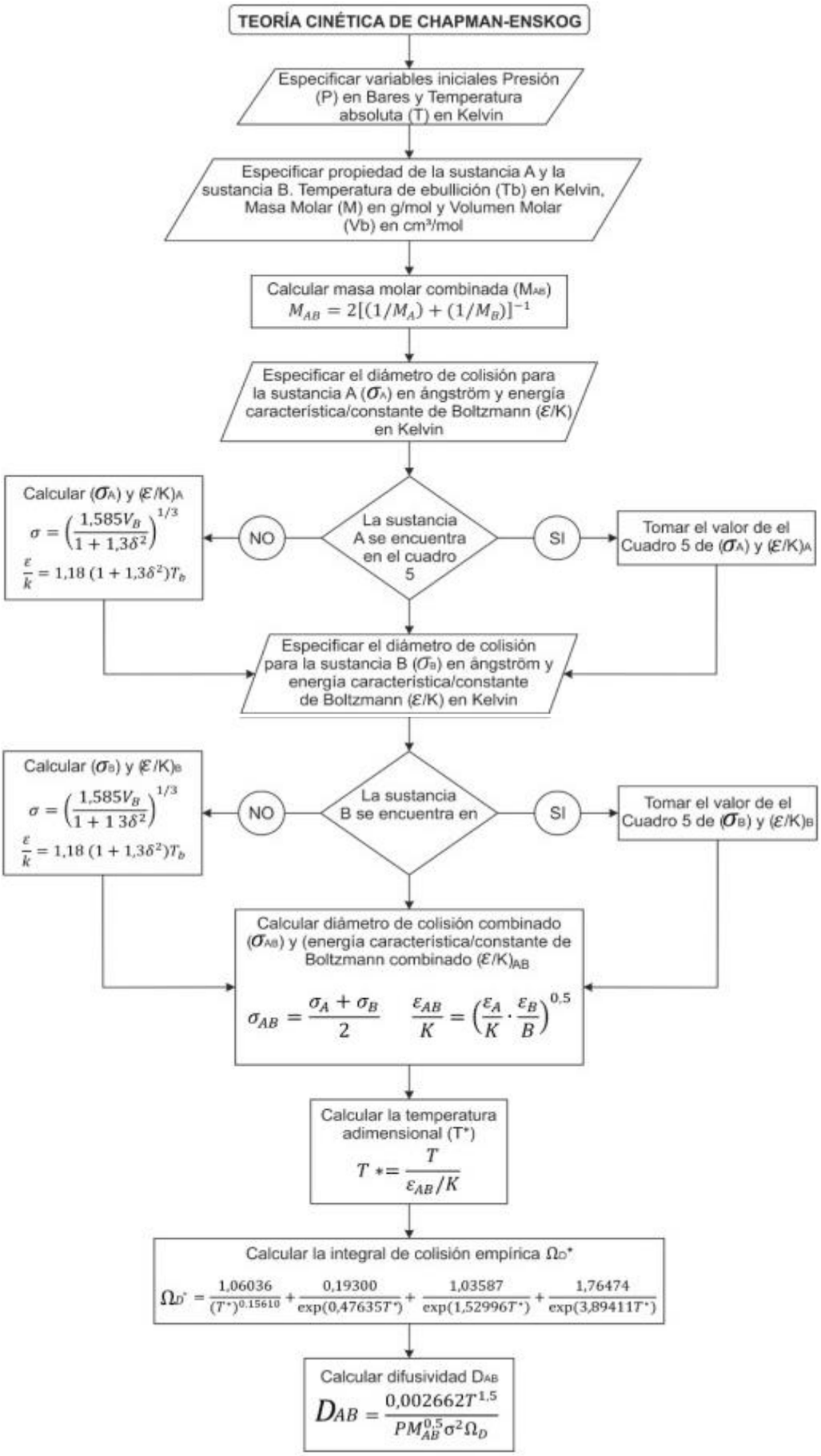
3.2.1. Difusión por vacantes de CO_2 en aire

Una vez que se demuestra que la cuantificación por cromatografía de gases es aplicable, se realiza una difusión por vacante de CO_2 en aire para validar que el sistema funciona correctamente. Para esto primero se debe realizar el cálculo del coeficiente de difusión del Dióxido de Carbono en aire utilizando la ecuación de la teoría cinética de Chapman – Enskog, la que permite realizar el cálculo de forma matemática basado en la energía y movimientos de las moléculas que interactúan cuando se utiliza una presión baja. Para el cálculo del coeficiente de difusión de CO_2 frente al aire se necesitan los siguientes datos:

Tabla 3-2: Datos obtenidos para calcular coeficiente de difusión

Datos	Valores
A	Dióxido de carbono
B	Aire
Temperatura	20°C ; 293,15°K
PM_{CO2}	44 g/mol
PM_{AIRE}	28,96 g/mol
σ_A	3,941
σ_B	3,711
$\frac{\varepsilon_A}{K}$	195,2
$\frac{\varepsilon_B}{K}$	78,6

Fuente: Valores obtenidos según teoría de Chapman – Enskog [33]



Fuente: María, P., Ángela, B. (2017). [33]

Figura 3-1: Resumen cálculo del coeficiente de difusión

Pesos moleculares combinados (PM_{AB})

Para calcular los pesos moleculares combinados, se reemplazan los pesos moleculares en la ecuación 1.30:

$$PM_{AB} = 2\left[\left(\frac{1}{44}\right) + \left(\frac{1}{28}\right)\right]^{-1} \qquad (3.12)$$

$$PM_{AB} = 34{,}22\frac{g}{mol} \qquad (3.13)$$

Cálculo del diámetro de colisión combinado (σ_{AB})

El diámetro de colisión entre los compuestos se calcula con la ecuación 1.31:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(3{,}941 + 3{,}711) \qquad (3.14)$$

$$\sigma_{AB} = 3{,}826 \qquad (3.15)$$

Finalmente se eleva al cuadrado, dando como resultado:

$$\sigma^2{}_{AB} = 14{,}64 \qquad (3.16)$$

Cálculo de la Integral de colisión

Para determinar el diámetro de colisión, primero se calcula la energía característica combinada, utilizando la ecuación 1.34:

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = (195{,}2 * 78{,}6)^{0.5} \qquad (3.17)$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = 123{,}86 \qquad (3.18)$$

Una vez obtenido podemos encontrar la temperatura adimensional (T*) reemplazando en ecuación 1.32:

$$T* = \frac{293{,}15\ K}{123{,}86} \qquad (3.19)$$

$$T* = 2{,}4 \qquad (3.20)$$

Utilizando la tabla 1-4, se obtiene un valor del diámetro de colisión es de 1,0129

Cálculo del coeficiente de difusión

Una vez obtenido todos los datos se reemplazan en la ecuación 1.29:

$$Dab = \frac{0.002662 * (293,15)^{1.5}}{(34,22)^{0,5} * 14,64 * 1,0129} \quad (3.21)$$

$$Dab = 0,1540 \frac{cm^2}{s} \quad (3.22)$$

El coeficiente de Difusión de CO_2 en aire es de: 0,1540 cm^2/s

Determinación del flujo difusivo

Una vez obtenido el coeficiente de difusión de dióxido de carbono en aire (D_{AB}) y teniendo los demás valores provenientes de la experiencia en el laboratorio, se puede calcular el flujo difusivo (J) con la ley de Fick que se describe en la ecuación 1.11:

$$J = -D \frac{CO_2\, final - CO_2\, inicial}{\Delta z} \quad (3.23)$$

Δ_C: Es la diferencia entre la concentración final y la inicial.

Δz: distancia entre los recipientes.

D: El coeficiente de difusión de CO_2 en aire, que en este caso corresponde a 0,1055 cm^2/s

La experiencia en el laboratorio no se realizó, por lo supondré valores a las variables para explicar el desarrollo de la ecuación de la ley de Fick.

Tabla 3-3: Valores experimentales para difusión por vacantes

Datos	Valores
Concentración de CO_2 inicial	5 ppm
Concentración de CO_2 final	2 ppm
Largo del recipiente	30 cm
Coeficiente de difusión	0,1540 cm^2/s

Fuente: Basado en valores propios, en excepción del coeficiente de difusión que se calculó en el titulo 3.2.2.

Las ppm corresponden a los gramos por m^3, por lo que se debe decidir en que unidades se van a trabajar. Al reemplazar los valores de la tabla anterior en la ecuación 3.23 se obtiene que:

$$J = -0,1540 \frac{\text{cm2}}{\text{s}} * \frac{0,002 \frac{mg}{cm^3} - 0,005 \frac{mg}{cm^3}}{30\ cm} \quad (3.24)$$

$$J = 0,0000154 \frac{mg}{cm^2 * s} \quad (3.25)$$

Por lo tanto, el flujo difusivo de CO_2 frente al aire es de 0,0000154 mg/cm^2*s

3.3. Determinación del flujo difusivo en una difusión intersticial

Para el segundo experimento vamos a suponer lo siguiente:

Para el cálculo del coeficiente de difusión se utilizó el método del time lag en el sistema de difusión. Se inició con una presión de 1520 mmHg a una temperatura ambiente (20°C) en la celda A, mientras que en la celda B se aplicó vacío. El estado estacionario se alcanzó a los 5 segundos registrando una presión de equilibrio de 760 mmHg. Previamente se midió el espesor del polímero PET con un micrómetro registrando 3,2 mm de espesor, un largo de 10 cm y una altura de 15 cm.

Para finalizar se midió la concentración inicial de un alimento envasado en un polímero de PET a 20°C entregando un valor de 4,5 ppm de CO_2. Se esperaron 24 horas para realizar la medición final entregando un valor de 3,2 ppm de CO_2.

Tabla 3-4: Valores obtenidos para difusión intersticial

Datos	Valores
presión inicial	1520 mmHg
Presión final	760 mmHg
Tiempo de retardo	5 segundos
Espesor del polímero (l)	3,2 mm
Largo del polímero	10 cm
Altura del polímero	15 cm
Área efectiva de permeación	150 cm^2
Volumen de las celdas	4 L
Concentración inicial	4,5 ppm
Concentración final	3,2 ppm

Fuente: Basado en valores propios asignados

Cálculo del coeficiente de difusión por método del tiempo de retardo

Para el cálculo del coeficiente de difusión del gas CO_2 frente a la película permeable se utiliza la ecuación 1.35, al reemplazar los datos se expresa como:

$$D = \frac{(0{,}32\ cm)^2}{6 * 5\ s} \qquad (3.26)$$

$$D = 0{,}0034 \frac{cm^2}{s} \qquad (3.27)$$

El coeficiente de difusión del CO_2 frente a la película permeable es de 0,0034 cm^2 por segundo.

Flujo difusivo de CO_2 frente a un polímero permeable

Una vez obtenido el coeficiente de difusión a través del método de retardo, se puede calcular el flujo difusivo manteniendo las mismas condiciones. Los datos se reemplazan en la ecuación 1.14:

$$J = 0{,}0034\ \frac{cm^2}{s} * \frac{0{,}0045 \frac{mg}{cm^3} - 0{,}0032 \frac{mg}{cm^3}}{0{,}32\ cm} \qquad (3.32)$$

$$J = 0{,}00001386 \frac{mg}{cm^2 * s} \qquad (3.33)$$

Por lo tanto, el flujo difusivo del CO_2 hacia el exterior del empaquetado es de 0,00001386 mg/cm^2*s

DISCUSIÓN

Gracias a la técnica de cromatografía de gases y los medidores de CO_2/O_2 se puede cuantificar las concentraciones de los gases, por lo que puede ser utilizado para chequear que los equipos utilizados para empaquetar alimentos funcionen correctamente, ya que se puede comparar la cantidad de CO_2 que indican los equipos, con el valor que entregan los analizadores. Además, conociendo la concentración podemos analizar si el alimento se está conservando con una cantidad de gas favorable o desfavorable en caso de ser muy bajo. Existen tablas que recomiendan una cantidad optima de CO_2 dependiendo del tipo de alimento que se está utilizando.

El primer experimento está diseñado para validar que el equipo de cromatografía esté cuantificando correctamente, haciendo un estudio estadístico de la exactitud y precisión de los datos. Se obtuvo un CV de 0,00005%, un valor bastante bajo que indica que la cuantificación de valores es muy precisa, además se obtuvo un error relativo medio de 0,012% por lo que los datos fueron muy exactos con respecto al valor real.

La difusión por vacante se realiza con una concentración inicial conocida de CO_2 con la finalidad de probar el sistema de difusión, ver si funciona correctamente y ver si es que existen fugas en el sistema que afecten la cuantificación.

El segundo experimento permite calcular un coeficiente de difusión de manera experimental para una difusión intersticial entre el gas y un polímero permeable, para finalmente calcular el flujo difusivo. Este experimento es bastante interesante, ya que, en primer lugar, sirve para comparar el comportamiento de difusión de los gases frente a distintas películas poliméricas, y, en segundo lugar, nos permite estimar el tiempo que toma un gas en difundir completamente fuera del empaquetado plástico gracias al valor del flujo difusivo.

Afirmaciones sobre la ley de Fick:

Si ambas celdas tienen la misma concentración $C_A=C_B$, asumiendo que la temperatura y presión es igual, el potencial químico es igual y por lo tanto el flujo difusivo es igual, no existe flujo neto o es igual a cero.

Si $C_A<C_B$, el potencial químico del soluto en C_B es mayor, por lo tanto, el flujo de BA es mayor al de AB, debido a que las concentraciones se mueven de la zona de mayor concentración a la de menor concentración.

El Flujo (J) es directamente proporcional a la diferencia de concentración, mientras mayor diferencia de concentración, mayor es el flujo.

$$J \propto \Delta C$$

Si el Área de la membrana es mayor, el flujo difusivo también lo será, ya que hay más espacio para que las moléculas pasen, por lo que son directamente proporcionales.

$$J \propto A$$

Si tengo una membrana de mayor espesor el flujo será menor, ya que será más largo el camino que deben recorrer las moléculas a través de la membrana. Por lo que el flujo neto es inversamente proporcional al espesor de la membrana de intercambio.

$$J \propto \frac{1}{\Delta X}$$

El flujo para cada soluto es distinto debido al tipo de membrana, medio y área.

El gradiente de concentración mientras más grande, menor distancia y mayor flujo.

Si la única variable que interviene es la variación de concentraciones (todas las otras variables son constantes) se puede dibujar una ecuación lineal J = P * ΔC, Donde P* es la permeabilidad de la pared permeable.

Tomando en cuenta la temperatura, si esta aumenta la difusión ocurrirá más rápido.

En el caso de que el experimento estuviese comprobado, para una persona que no es del área científica y quisiera comprobar que el experimento para cuantificar CO_2 en un alimento es válido debe hacer lo siguiente: Primero revisar una tabla que indique cuanto dióxido de carbono necesita un cierto alimento empaquetado para su conservación (tabla-anexo)y luego elegiría un alimento, por ejemplo, cerezas. Analizaría varias cerezas empaquetadas con atmósfera modificada, las cuales, al ser el mismo alimento deberían contener la misma cantidad de CO_2.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Existen una gran cantidad de técnicas de almacenamiento para los alimentos, destacando el empaquetamiento con atmosfera modificada, ya que es una gran tecnología que cumple con todas las funciones esenciales para conservar un alimento, las cuales son inhibir el crecimiento de organismos, mantener la calidad y frescura del producto y evitar reacciones enzimáticas que apresuren la maduración.

Los empaquetados plásticos son el perfecto envoltorio debido a que no afectan el alimento, contienen atrapada a la atmosfera de gases y se pueden lograr permeabilidades específicas para cada alimento, debido a la mezcla de polímeros se han logrado obtener una gran variedad de películas de distintas cualidades, por lo que hay más opciones a la hora de escoger un envoltorio para un alimento, según las características que se desean obtener. La gran desventaja es que al utilizar plásticos se sigue aportando a la contaminación del medio ambiente, principalmente de mares y ríos, ya que estos se demoran muchos años en degradar.

Se logró describir las leyes de Fick, que provocan el efecto de la difusión de los gases al interior del alimento como también hacia fuera de las películas plásticas que tienen una permeabilidad específica, por lo que éste estudio es muy importante a la hora de analizar la relación de los gases con los alimentos. Además, se describe la deducción de donde nacen las dos leyes junto con su desarrollo matemático.

Es posible cuantificar la concentración de los gases de CO_2 y O_2 gracias a la técnica de cromatografía de gases e instrumentos de medición que son específicos para alimentos empaquetados. Además, con la ayuda de estos es posible verificar cuanta cantidad de gas irá difundiendo fuera del empaque a lo largo del tiempo.

Se ideó un procedimiento para la cuantificación del flujo difusivo utilizando un sistema de difusión, que nos permite generar difusiones por vacantes o intersticiales entre cualquier tipos de compuestos y en los tres estados de la materia, simplemente hay que adecuar las condiciones dependiendo del estudio que se quiera llevar a cabo y calcular el coeficiente de difusión según la metodología correspondiente.

Se recomienda a próximos tesistas llevar a cabo la experiencia en el laboratorio debido a que lamentablemente por la pandemia del Covid-19 no pude realizar la práctica, por lo que no se pudo validar la metodología, lo que puede provocar que existan posibles errores en el procedimiento.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J, Welti., F, Vergara., J, Guerrero., R, García. y R. Villa. (2005). Métodos, criterios y modelación para la selección de películas plásticas en atmósferas modificadas. Montevideo, Uruguay: Segundo Simposio Internacional de Innovación y desarrollo de alimentos, (1) 1-19.

[2] Silvia M. y José C. (2008). La atmósfera modificada: una alternativa para la conservación de los alimentos. *Revista Lasallista de Investigación*, (1*)* 1-13.

[3] Francisco, A. (2006). El envasado en atmosfera modificada mejora la calidad de consumo de los productos hortofrutícolas intactos y mínimamente procesados en fresco. *Revista Iberoamericana de Tecnología.* (1) 71-73.

[4] Romero, H., Acaro, J., Camacho, A., Castillo, A., Vega, C,. Dávila K. y Gadvay, K. (2016). Confiabilidad de un método para la determinación de CO2 por cromatografía de gases. *Revista Cumbres.* 1-6.

[5] Magali,P. Envasado en Atmosfera modificada y controlada. Tecnologías para la Industria Alimentaria.

[6] Enfoquealimentos.com. (2017). Atmosfera modificada y envasado al vacío. Recuperado el 16 de octubre de 2020

[7] Enfoquealimentos.com. (2017). Almacenamiento en atmosfera controlada. Recuperado el 17 de octubre de 2020

[8] Juan, C., Magali, A. y Nicolas, S. (2017). Avances en Tecnología de Atmosferas Controladas y sus Aplicaciones en la Industria. Imbabura, Ecuador. Una Revisión.

[9] Eleonor Fischer (2019), Métodos de conservación de alimentos. Recuperado el 07 de noviembre del 2020

[10] Sergio, G., Pedro, M. (2010). Envases plásticos en el envasado en atmosfera modificada. Recuperado el 2 de noviembre del 2020

[11] Linde (2020), Envasado en atmosfera modificada. Recuperado el 3 de noviembre del 2020,

[12] Intagri. Bioestimulación de la maduración de cultivos hortofrutícolas, recuperado el 3 de noviembre del 2020

[13] OpenCourseWare. (2009-2010). Tema 4: Fenómenos de transporte, recuperado el 4 de noviembre del 2020

[14] Tecno.cruzfierro.com. Algunos métodos de Estimación para difusividad, recuperado el 4 de noviembre del 2020

[15] Elhadi, Y. La tecnología de las atmosferas modificadas y controladas. Querétaro, México. Recuperado el 7 de noviembre del 2020

[16] Innova en salud. La conservación de los alimentos a través de la historia. Recuperado el 7 de noviembre del 2020.

[17] R, Bird., W, Stewart., E, Lightfoot. Fenómenos de transporte. México, recuperado el 8 de noviembre del 2020.

[18] Esther, G., Lara, G., José Luis, F. Tecnologías de envasado en atmosfera protectora, recuperado el 9 de noviembre del 2020.

[19] Rosabel, H. (2013). Determinación de la permeabilidad en empaques plásticos, recuperado el 9 de noviembre del 2020.

[20] Pce-iberica.es. Hoja de datos de Analizador de gas para atmósferas modificadas CheckPoint, recuperado el 9 de noviembre del 2020

[21] M° Concepción Merino Casals. (2012). Diagramas y transportaciones de fase 5. Difusión, recuperado el 9 de noviembre del 2020.

[22] J, Graell., A, Ortiz. (2003). Recomendaciones para almacenamiento en Atmósfera Controlada, recuperado el 26 de diciembre del 2020

[23] Indura. Atmósfera modificada y envases activos, recuperado el 26 de diciembre, recuperado el 26 de diciembre del 2020

[24] Andrés J. (2017). Atmósfera modificada, activa o al vacío, alimentos frescos más tiempo, recuperado el 26 de diciembre del 2020

[25] Intagri.com. Frutos climatéricos y no climatéricos, recuperado el 4 de enero del 2021

[26] 330ohms. (2016). ¿Como funcionan los sensores de gas?. Blog, recuperado el 4 de enero del 2021

[27] Nicolas, P. Juan, V. Magali, C. (2016). Utilización del método de conservación bajo atmósfera controlada en frutas y hortalizas. Ecuador, recuperado el 22 de abril del 2021

[28] Cecilia, A. (2007). Tesis: Determinación de la permeabilidad de aromas a través de films plásticos utilizados para envases de alimentos, recuperado el 25 de abril del 2021

[29] Beatriz, G. (2007). Tesis: Determinación de los coeficientes de solubilidad, difusión y permeabilidad de gases en polímeros mediante la técnica de decaimiento de la presión. México, recuperado el 25 de abril del 2021

[30] Zaritma, M. (2016), Tesis: Membranas de poliimidas aromáticas derivadas de un dianhidrido biciclo tetracarboxilico para la separación de gases CO_2/CH_4 de la corriente de gas natural. México, recuperado el 26 de abril del 2021

[31] Ingmecafenix.com. (2018). ¿Qué es el micrómetro y para qué sirve?, recuperado el 10 de mayo del 2021.

[32] Juan, G. (2003). Tesis: Transporte gaseoso en membranas poliméricas densas de LLDPE. España, recuperado el 13 de mayo del 2021

[33] Maria, P., Ángela, B. (2017). Tesis: Evaluación de un modelo difusivo convectivo del formaldehido en un ambiente de trabajo cerrado. Colombia, recuperado en 13 de mayo del 2021.

ANEXOS

Tabla 3 – 5: Condiciones sugeridas para AM de diversos productos hortícolas

Productos	Temperatura	%O2	%CO2
Arándanos	-0,5	5-10	15-20
Durazno prisco	0 – 5	1-2	3-5
Kiwi	0 – 5	1-2	3-5
Mora	10-5	5-10	15-20
Apio	0 – 5	1-4	3-5
Brócoli	0 – 5	1-2	5-10
Cilantro	0 – 5	8-10	8-10
Espinaca	0-5	7-10	5-10
Tomate	12-20	3-5	2-3
Manzana (Golden delicius)	-0,5 – 2	1-3	1-5

Fuente: Tabla basada en trabajo de J, Welti., F, Vergara., J, Guerrero., R, García. y R. Villa. (2005). [1]