

CURSO TECNOLOGÍA POSTCOSECHA DE
CÍTRICOS Y OTROS CULTIVOS ALTERNATIVOS EN
LA COMUNIDAD VALENCIANA. AÑO 2018

RECUBRIMIENTOS DE CÍTRICOS

Enrique Gómez
WW Technical Manager
Decco WW Postharvest

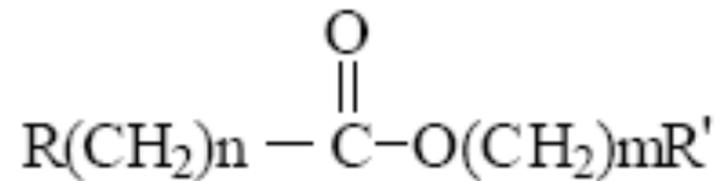
1.- INTRODUCCIÓN

- **Existen actualmente dos tipos fundamentales de recubrimientos de frutas:**
 - **Ceras.** Recubrimientos realizados a partir de diferentes familias de ceras y resinas (*food grade*)
 - **Edible coatings.** Recubrimientos comestibles, formulados a base de polisacáridos, proteínas, y otras combinaciones, en ocasiones también con ceras de abejas.

Los segundos están mucho menos desarrollados y hoy por hoy son minoritarios por lo que nos centraremos en los recubrimientos “ceras”

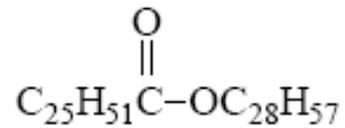
2.- LAS CERAS. QUÍMICA DE LAS CERAS

- Las ceras son consideradas mezclas de ésteres de alta masa molecular formadas por ácidos grasos y alcoholes monohidroxilados, donde n y m representan el número de veces que se repite el grupo CH₂, entonces los valores más frecuentes son: n = 8-18 y m =16-36.

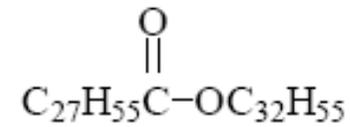


estructura general de una cera.

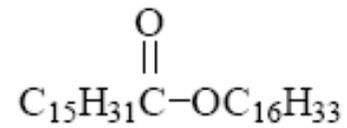
2.- LAS CERAS. QUÍMICA DE LAS CERAS



cera de oveja.



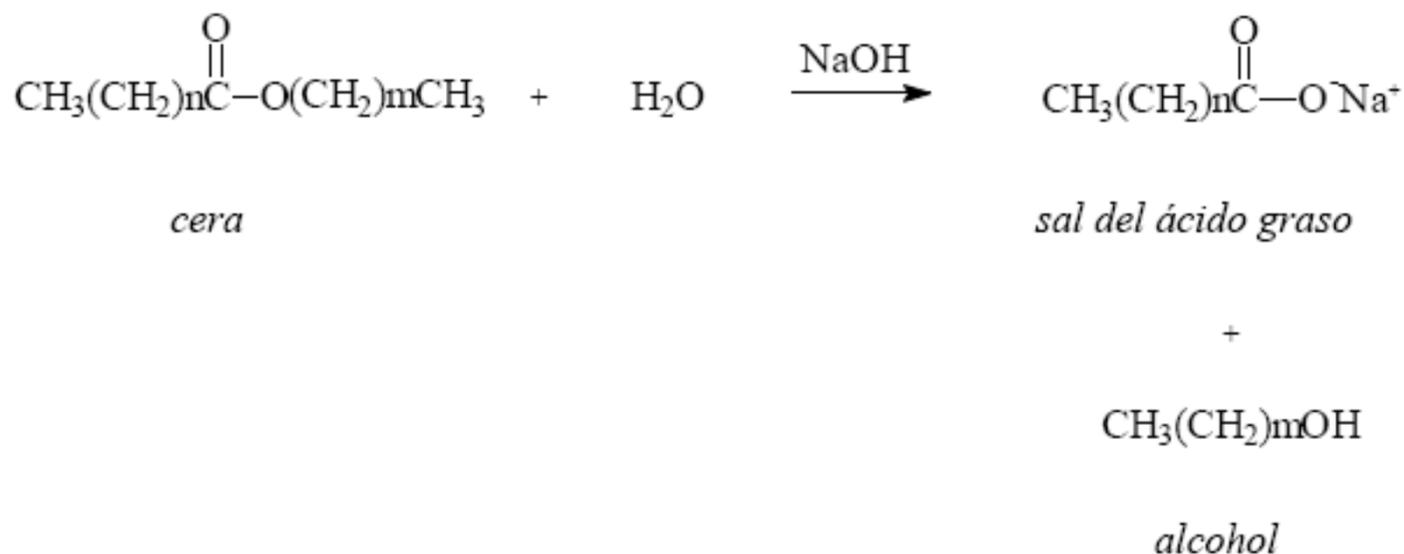
cera de carnauba.



cera de plantas.

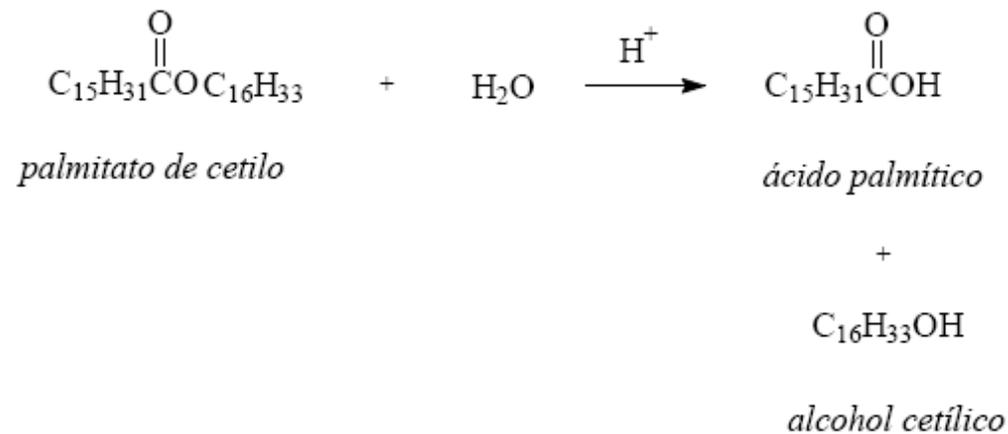
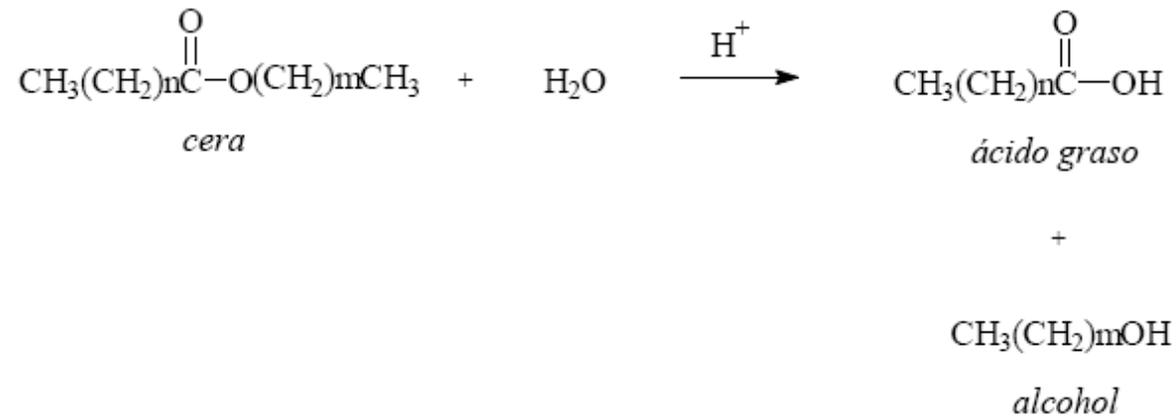
2.- LAS CERAS. QUÍMICA DE LAS CERAS

- La hidrólisis en medio alcalino produce sales de ácidos grasos y alcoholes monohidroxilados y en un medio ácido origina ácidos grasos y alcoholes de la misma naturaleza (monohidroxilados).
- La ecuación general que representa la hidrólisis alcalina de una cera se muestra a continuación:



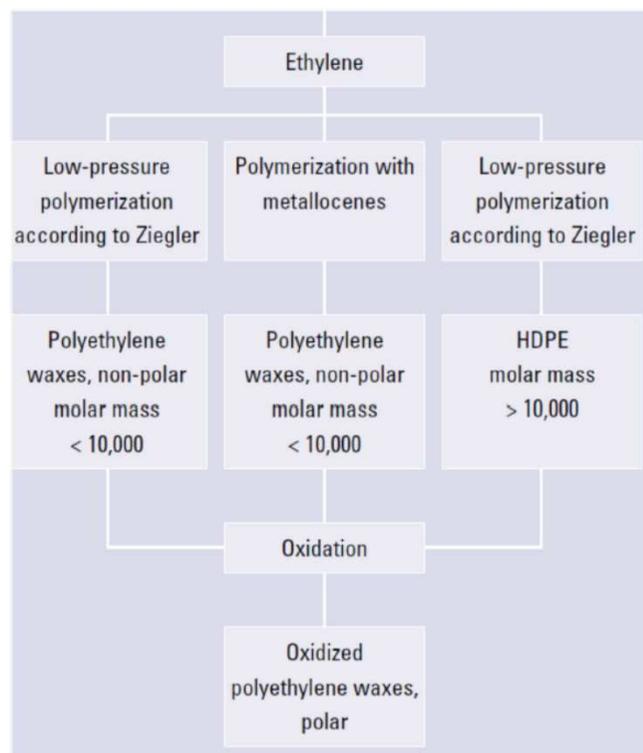
2.- LAS CERAS. QUÍMICA DE LAS CERAS

- La hidrólisis de las ceras :



CERAS DE POLIETILENO OXIDADO

- ES LA CERA MÁS EMPLEADA EN ESPAÑA.
- SE REALIZA UNA OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL POLIETILENO PARA HACERLO POLAR Y EMULSIONABLE (FUENTE: CLARIANT):



CERAS DE POLIETILENO OXIDADO

- LOS POLIETILENOS SE DISTINGUEN POR SU NÚMERO DE ÁCIDO Y POR SU ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN, RELACIONADO CON SU BALANCE BLH (BALANCE LIPÓFILO LIPÓFILO) O HLB EN INGLÉS.
- ESTE VALOR ES FUNDAMENTAL PARA DISEÑAR UNA EMULSION. ESTE BALANCE INDICA LA HIDROFILIA-LIPOFILIA DE UNA SUSTANCIA CONCRETA. CUANTO MÁS ALTO ES EL HLB, MÁS ALTA ES LA POLARIDAD LUEGO MÁS ALTA ES LA HIDROFILIA. Y AL CONTRARIO, CUANTO MÁS BAJO, MÁS LIPÓFILO ES.
- EJEMPLOS DE HLB PARA LAS CERAS DE CLARIANT:

Polyolefin wax	Licowax PED 521	12
	Licowax PED 121	12
	Licowax PED 522	13
	Licowax PED 153	13

OTRAS CERAS EMPLEADAS EN CÍTRICOS

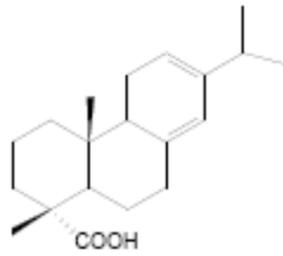
- ADEMÁS DE LA CERA DE POLIETILENO, LA **CERA VEGETAL CARNAÚBA** ES OTRA DE LAS CERAS MÁS EMPLEADAS. EL HLB ES EL MISMO QUE EN EL CASO DEL POLIETILENO, 12.
- EN EL PASADO (DESDE LOS AÑOS 40 DEL PASADO SIGLO) TAMBIÉN SE EMPLEARON EN CÍTRICOS (Y SIGUEN AUTORIZADAS Y AUN SE EMPLEAN MINORITARIAMENTE) OTRAS CERAS VEGETALES, COMO LA **CERA CANDELILLA**.
- TAMBIÉN HAY CERAS DE ORIGEN ANIMAL, COMO LA **CERA DE ABEJA**.
- LA **CERA MINERAL MONTANA** TAMBIÉN SE EMPLEÓ EN EL RECUBRIMIENTO DE CÍTRICOS PERO ACTUALMENTE YA NO ESTÁ AUTORIZADA.
- LA **CERAS PARAFÍNICAS**, PROCEDENTES DEL PETRÓLEO TAMBIÉN ESTÁN AUTORIZADAS EN CÍTRICOS
- EN LOS AÑOS 70-80-90 DEL PASADO SIGLO, DEBIDO AL ESPECTACULAR AUMENTO DEL COSTE DEL PETRÓLEO, SE EVALUARON OTRAS CERAS, COMO LA **CERA DE ARROZ**, LA **CACHAZA DE CAÑA**, ENTRE OTRAS, PERO **NUNCA SE INCLUYERON EN LA LISTA POSITIVA DE ADITIVOS ALIMENTARIOS**.

3.-RESINAS. COLOFONIA Y SHELLAC

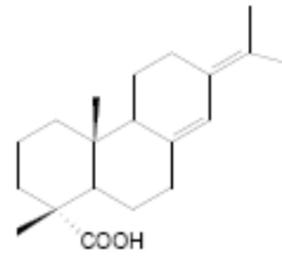
- La colofonia obtenida como residuo sólido de la destilación de la resina es una mezcla de ácidos diterpenoicos tales como: ácido abiético, ácido neobiético, ácido dehidroabiético, ácido pimárico, dextropimárico, levopimárico y ácido palústrico.
- La colofonia contiene ácido abiético (15-20 %), ácido neoabiético (15-20 %), ácido levopimárico (30-35 %) y ácido pimárico (16 %) (ácidos diterpenoicos) disueltos en una mezcla de hidrocarburos terpénicos:

Especies de pinos	Contenido de α- pino
Pinus tropicalis	93,2 - 96,9 %
Pinus occidentalis	87,1 – 94,1 %
Pinus cubensis	76,6 – 88,6 %
Pinus caribaea	67,3 – 91,0 %

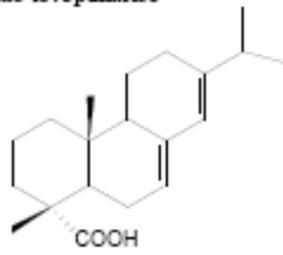
3.- RESINAS. COLOFONIA Y SHELLAC



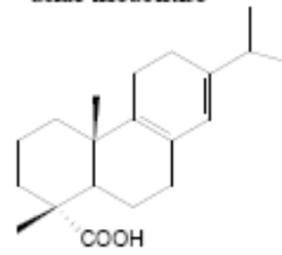
ácido levopimarico



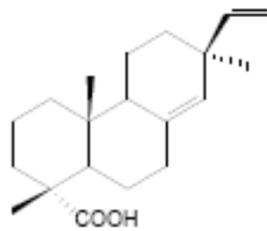
ácido neoabiético



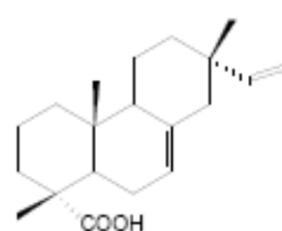
ácido abiético



ácido palústrico



ácido pimarico



ácido isopimarico

3.- RESINAS. COLOFONIA Y SHELLAC

SHELLAC

- La goma laca es una resina segregada por el insecto lac que crece en los árboles en los bosques de la india y tailandia.
- Se procesa y se vende como escamas secas, que se disuelven en alcohol desnaturalizado para hacer laca líquida.
- Posee buenas cualidades de aislamiento de la humedad.

4.- LEGISLACION APLICABLE

- La legislación aplicable en la **UE** es el Reglamento CE 1333/2008 de aditivos alimentarios diferentes a colorantes y edulcorantes.
 - Anejo II: agentes de recubrimiento
 - Anejo III: Portadores de agentes de recubrimiento (carriers)
- **USA:** en general se admiten todos los aditivos alimentarios en todos los cultivos excepto polietileno y colofonia, con usos más restrictivos.

5.-FORMULACION CERAS

- Las ceras pueden estar compuestas:
 1. De una emulsión de ceras.
 2. De una disolución de resinas (Colofonia + Shellac, Shellac)
 3. De un combinación de una emulsión de ceras + una disolución de resinas.
- Estas combinaciones también necesitan otros aditivos (plastificantes, antiespumantes....) que son añadidos para obtener una formulación final equilibrada.

5.1.- EMULSIÓN DE CERAS

- Las ceras necesitan ser emulsionadas.
- Realmente son dispersiones de partículas sólidas de material céreo en agua con ayuda de algún emulgente, bien sea jabón de ácido graso o un tensioactivo no iónico.
- Emulsiones anionicas, no iónicas o combinación. Catiónicas no se usan

5.1.-EMULSIÓN DE CERAS.

Los emulgentes:

1. Tensioactivos aniónicos, jabones alcalinos de ácidos grasos (sales de ácidos grasos y cationes monovalentes, nh_4^+ , k^+). Acido oleico / palmítico (carnaúba).
 - El ácido graso más empleado es el ácido oleico debido a la tendencia a la descamación que presentan los saturados.
2. No iónicos.

5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

Emulsiones iónicas

- Las emulsiones iónicas (o aniónicas) son formadas por un jabón de ácido graso, formado por la saponificación de un ácido graso de cadena larga, como el ácido palmítico u oleico, aunque usualmente se emplea oleína, que es en su mayor parte ácido oleico, pero que también está formado por otros ácidos, como palmítico.
- Como álcali para la saponificación, se suele emplear hidróxido sódico, potásico, amoníaco, y donde están autorizado, morfolina. Para una mejor resistencia al agua del film, interesaría que el álcali fuera volátil (como es el caso de las aminas) de manera que al evaporarse el jabón soluble en agua se convierte en un ácido graso insoluble

5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

Emulsiones aniónicas

- Como álcali para la saponificación, se suele emplear hidróxido sódico, potásico, amoníaco, y donde están autorizado, morfolina.
- Para una mejor resistencia al agua del film, interesaría que el álcali fuera volátil (como es el caso de las aminas) de manera que al evaporarse el jabón soluble en agua se convierte en un ácido graso insoluble

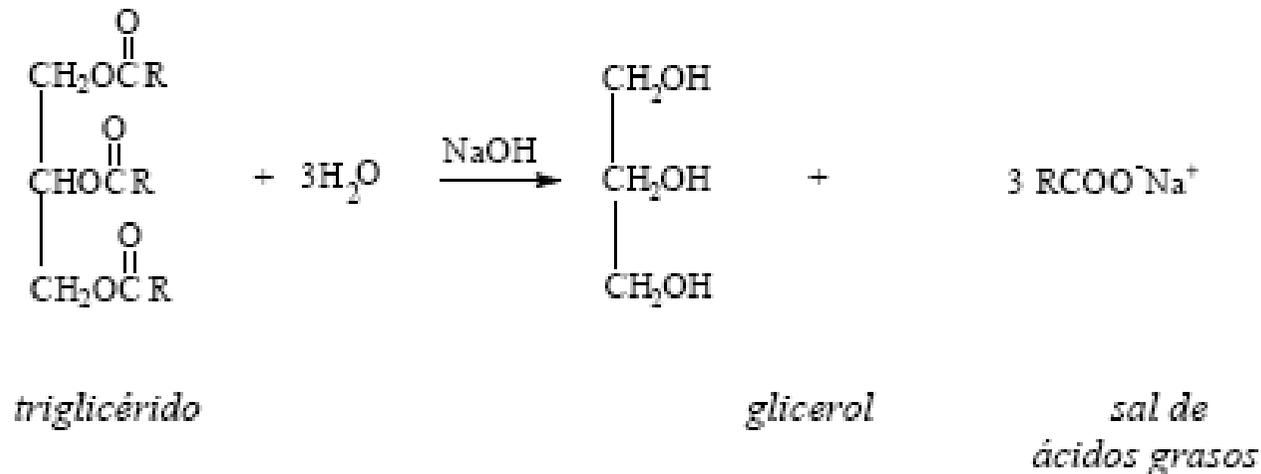
5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

- **SAPONIFICACIÓN. JABONES**

- Jabón: mezcla de sales de metales alcalinos con ácidos grasos de 16 a 18 átomos de carbono.

- También es posible con sales de sodio de ácidos carboxílicos de baja masa molecular.

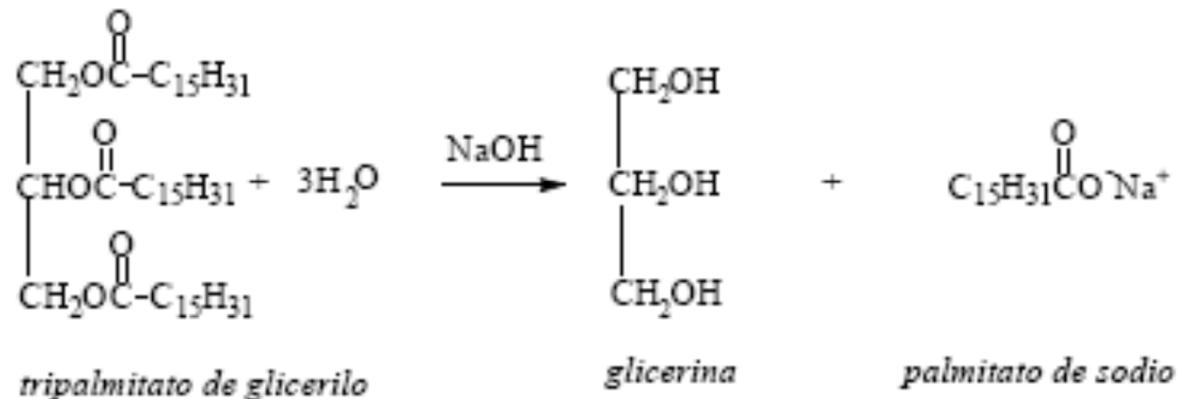
- En la saponificación de un triglicérido se produce glicerol y sal de ácidos grasos.



5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

- Para actuar como emulsionante se prepara el jabón in situ.
- Se trata el ácido graso con una disolución de álcali:
- **Saponificación:**
 - Se produce la hidrólisis de los triglicéridos formando ácidos grasos y glicerina.
 - Los ácidos grasos se convierten en sales con las bases.

Ecuación general de saponificación de un triglicérido

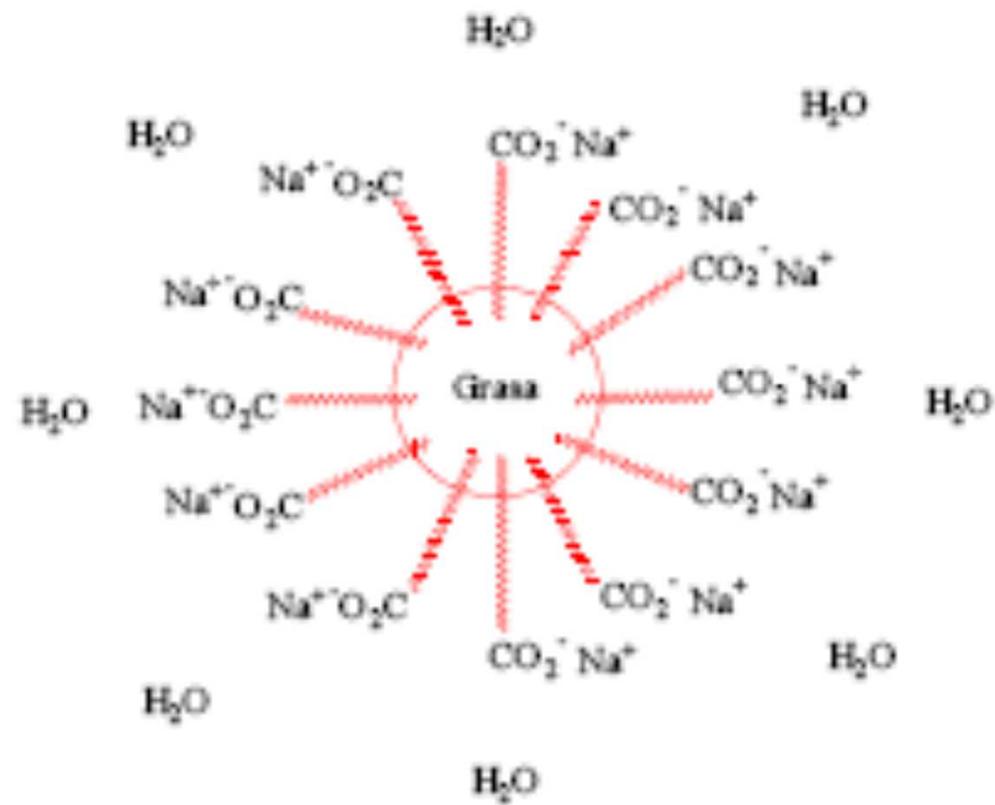


5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

Jabón como emulgente

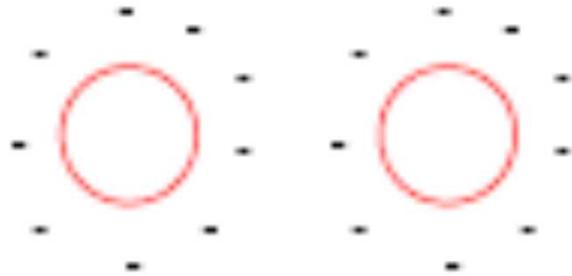
- La parte hidrófila del jabón se “une” al agua.
- La parte lipófila se “une” a la cera.
- Forma una cadena que permite la dispersión estable de la cera en el seno de agua
- Emulsión de aceite en agua, EW

5.1.-EMULSIÓN DE CERAS



5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

Jabón como emulgente



- El jabón actúa como un surfactante con la parte iónica de la molécula atraída por el agua.
- Se produce una repulsión entre estos agregados moleculares, debido a la presencia de cargas iguales: las partículas de jabón no colapsan y se encuentran suspendidas en la disolución.

5.1.-EMULSIÓN DE CERAS

- **EMULSIONES NO IÓNICAS**
- En este caso se emplean emulsionantes no iónicos para emulsionar la cera.
- Emulsionantes de las familias de aditivos alimentarios, con número E,
- No se pueden emplear otros surfactantes no iónicos de otras familias químicas.
- En el caso de las emulsiones no iónicas, el sistema HLB se ajusta muy bien.
- Ejemplo: 70% Tween 80 HLB 15, con 30% de Span 80 HLB 4.3

Tween 80 70% x 15.0 = 10.5

+

Span 80 30% x 4.3 = 1.3

HLB final 11.8

MÉTODO DEL BALANCE HIDRÓFILO LIPÓFILO

▪ MÉTODO DEL BALANCE HIDRÓFILO LIPÓFILO (HLB)

- El método del HLB es un técnica empleada fundamentalmente en emulsiones no iónicas, partiendo del HLB de la cera a emulsionar. Una vez se obtienen las proporciones teóricas, se trabaja con el método de prueba y error para un mejor ajuste de las proporciones o de los tensioactivos empleados
- El método básico que se emplea ahora fue desarrollado por ICI en las años 50 del pasado siglo (The HLB System, ICI Américas, 1980), en el cuál se nos indica como calcular las mezclas.
- Veamos el ejemplo anterior. Se quiere emulsionar una cera de HLB 12, y se tienen los emulgentes aditivo alimentario Tween 80 que llamamos A, HLB 15 y Span 80, que llamamos B, HLB 4.3
- La fórmula general es la siguiente:

$$\% (A) = \frac{100(X-HLB_{(B)})}{HLB_{(A)} - HLB_{(B)}}$$
$$\% (B) = 100 - \% (A)$$

MÉTODO DEL BALANCE HIDRÓFILO LIPÓFILO (HLB)

Sustituyendo:

$$\%(\text{Tween 80}) = \frac{100(12.0-4.3)}{15.0-4.3} = 72\%$$

$$\%(\text{Span 80}) = 100 - 72 = 28\%$$

Luego la proporción será 72 partes de Tween 80 con 28 partes de Span 80.

MÉTODO DEL BALANCE HIDRÓFILO LIPÓFILO (HLB)

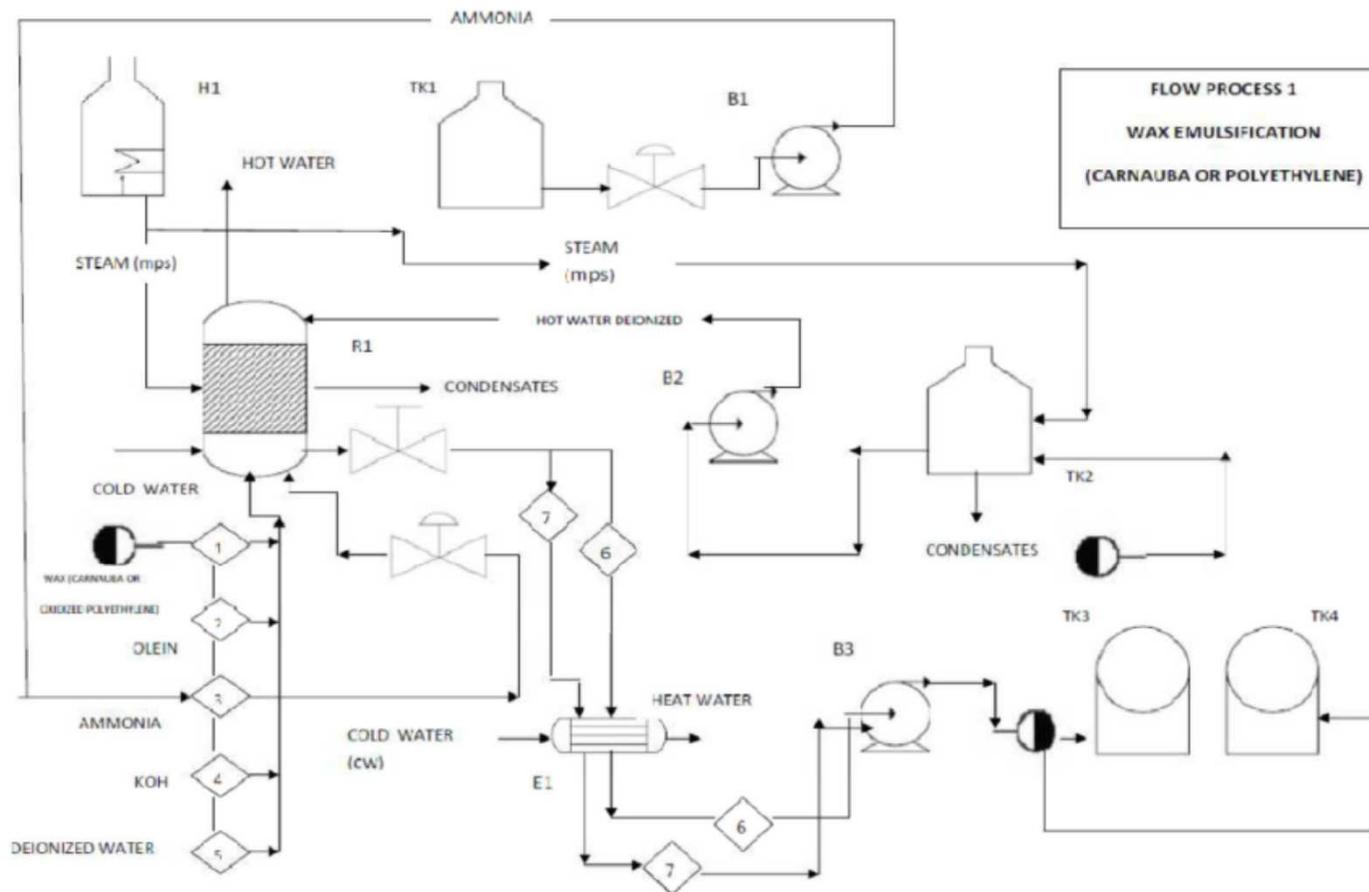
A continuación se presenta una figura representando los HLB (BHL) de los diferentes emulsionantes no iónicos grado alimentario, familias Tween (Polisorbato) y Span. (The HLB System. ICI Americas, 1980):

HLB VALUES OF SOME SURFACTANTS	
Surfactant	HLB
Sorbitan trioleate (Span® 85)	1.8
Sorbitan tristearate (Span® 65)	2.1
Sorbitan sesquioleate (Arlacel 83)	3.7
Glyceryl monostearate, N.F.	3.8
Sorbitan monooleate, N.F., (Span® 80)	4.3
Sorbitan monostearate, N.F., (Span® 60)	4.7
Sorbitan monopalmitate, N.F., (Span® 40)	6.7
Sorbitan monolaurate, N.F., (Span® 20)	8.6
Polyoxyethylene sorbitan tristearate (Tween® 65)	10.5
Polyoxyethylene sorbitan trioleate (Tween® 85)	11.0
Polyethylene glycol 400 monostearate	11.6
Polysorbate 60, N.F., (Tween® 60)	14.9
Polyoxyethylene monostearate (Myrj 49)	15.0
Polysorbate 80, N.F., (Tween® 80)	15.0
Polysorbate 40, N.F., (Tween® 40)	15.6
Polysorbate 20, N.F., (Tween® 20)	16.7

5.2.-DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE EMULSIÓN

Se adjunta un diagrama general de un proceso de emulsión de ceras

(Gómez, 2015):



5.3.- SOLUCIONES DE RESINAS

- Las soluciones están formadas por una o más resinas solubles en medio alcalino.
- La resina que se emplea más usualmente es el shellac, y donde está admitida (no en la UE), la resina de colofonia modificada.
- Se pueden emplear solas, combinadas o mezcladas con emulsiones de ceras.

5.4.-TIPOS DE CERAS

- Ceras formuladas con "sólo ceras"
- Ceras formuladas con ceras y resinas (las más habituales)
- Ceras formuladas sólo con resinas

5.4.-TIPOS DE CERAS

Según las ceras aplicadas, diversos investigadores han evaluado las propiedades aportadas a los frutos cítricos (Fuente IVIA):

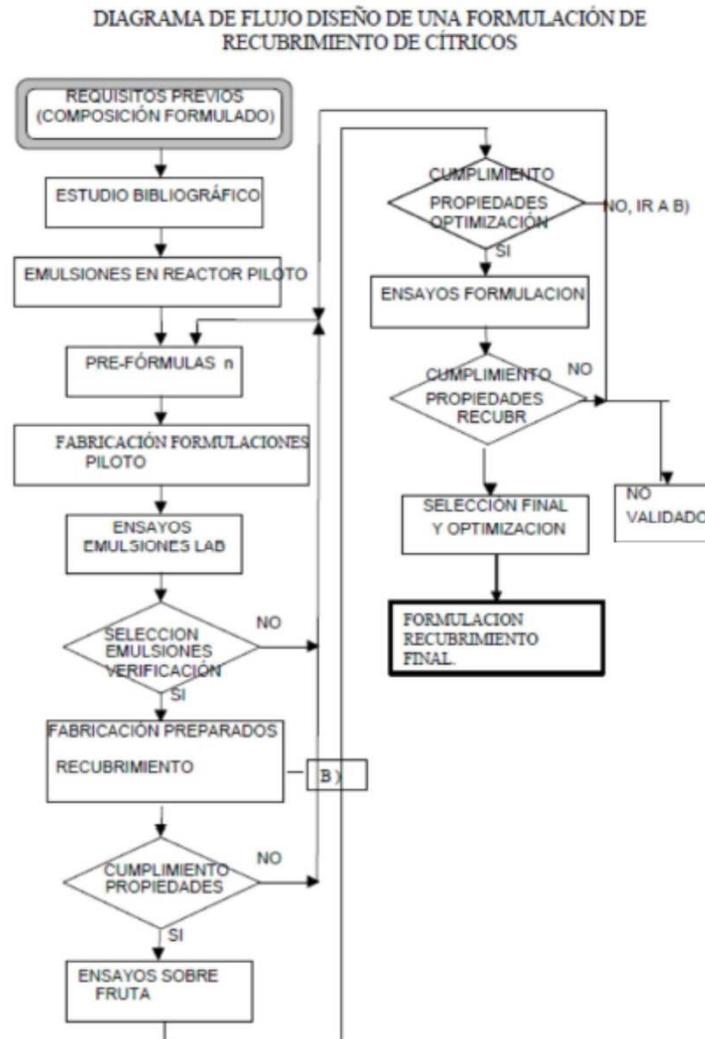
Características film	Ceras	Resinas	Referencias
Menor Permeabilidad al vapor de agua	1	2	Hagenmaier y Shaw 1992
Mayor Permeabilidad al O ₂	1	2	Hagenmaier y Shaw 1992 Hagenmaier 2002
Mayor Permeabilidad al CO ₂	1	2	Hagenmaier y Shaw 1992
Mayor Permeabilidad al etileno	1	2	Hagenmaier y Shaw 1992
Mayor Brillo	2	1	Hagenmaier y Baker 1994a

Efectos sobre el fruto	Ceras	Resinas	Referencias
Mejor control deshidratación	1	2	Peeples 1999 Hagenmaier y Baker 1994b
Mayor Brillo inicial	2	1	Hagenmaier 2002 Hagenmaier y Baker 1994a,b
Mejor permanencia del brillo	1	2	Hagenmaier y Baker 1994a,b
Menor blanqueo/descamación	1	2	Hagenmaier y Baker 1994a,b
Menor alteración atmósfera interna	1	2	Hagenmaier y Baker 1994b Peeples 1999
Menor acumulación acetaldehído	1	2	Hagenmaier y Baker 1994b Peeples 1999
Mejor evaluación sensorial	1	2	Hagenmaier 2002 Peeples 1999

En cada fila se ordenan de mejor (1) a peor (2) las características de los diferentes tipos de recubrimientos. Cuando alguno resulta ser significativamente mejor los números aparecen en negrita.

5.5.-DIAGRAMA DE FLUJO DISEÑO DE UNA FORMULACIÓN CÉREA

■



6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

- Introducción de la fruta en la línea de confección



6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

- Volcado fruta



6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

- Lavado de la fruta



6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS



6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

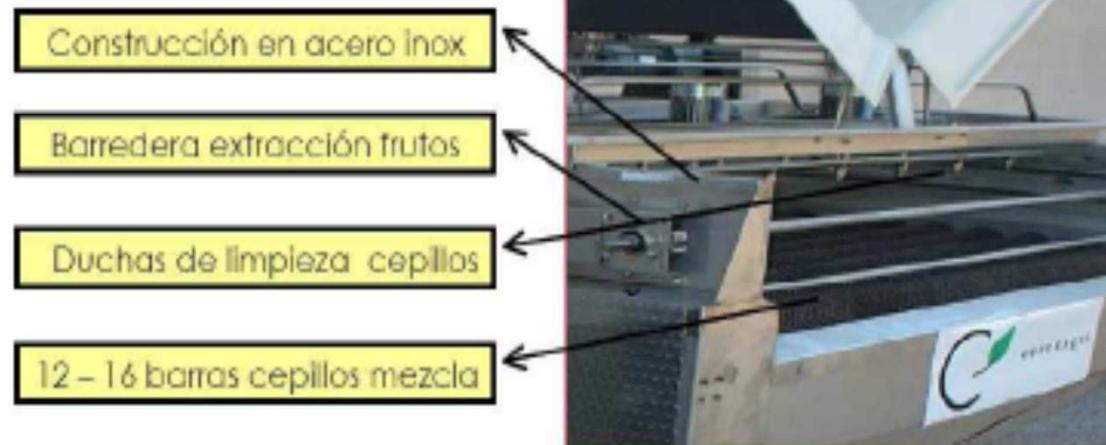
- Presecado (secado)



6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

- Encerado

Parte inferior del aplicador de cera



DECCO IBERICA Forr Conda S.A.U.

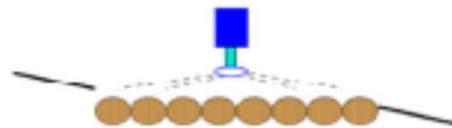
6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

- Encerado

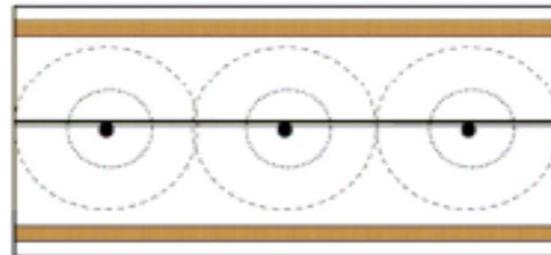
Parte superior del aplicador de cera



Vista en planta



Vista perfil



DECCO IBERICA Post Cosedra S.A.U.

6.-PROCESO ENCERADO CITRICOS

- Frutos encerados



7. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD EN LA CENTRAL

Los parámetros a evaluar en una central, son los siguientes:

1.- Secado de la cera.

El objetivo de una buena formulación es que seque con la temperatura del túnel lo más baja posible. La evaluación del secado se realiza por medio de fijar una velocidad de flujo de fruta en estado estacionario (por ejemplo, 15 toneladas /hora, dependiendo de la línea) o un tiempo de paso de fruta por el túnel (esto es dependiente de la longitud del mismo), por ejemplo 2-3 minutos, y una temperatura de secado. Esta temperatura, de una manera óptima, debería ser siempre inferior a 45°C y cuánto más baja mejor. La dosis teórica de aplicación de las ceras está fijada en un litro por tonelada de fruta.

La manera de evaluarlo es observar si la fruta está seca tras su paso por el túnel, en las condiciones indicadas. No sólo el aspecto debe de ser que está seca, sino también debe de carecer de tacking (pegajosidad). La mejor manera de verificarlo es apoyar el fruto en la mejilla (las manos al final se contaminan con lo que se está tocando y se pierde sensibilidad).

7. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD EN LA CENTRAL

2.- Recubrimiento.

Las ceras son formulaciones de recubrimiento, y por lo tanto deben de cubrir toda la superficie de los frutos. Si el recubrimiento no es completo, se producen dos efectos negativos:

- El primero, cosmético, puesto que se pierde capacidad de brillo
- El segundo, fisiológico, puesto que las zonas no enceradas permiten una mayor respiración y pérdida de agua con lo que se reduce la capacidad de extensión de la vida comercial de la fruta.

3.- Brillo:

El brillo, aunque es un efecto cosmético, tiene mucha importancia comercial, sobre todo en algunos mercados.

La evaluación del brillo en el almacén, comparativa realizada preferentemente frente a otras ceras, no puede realizarse por una única persona. Debe de ser una evaluación “ciega”, esto es, sin saber que recubrimiento se ha empleado en cada fruto, y por lo menos por parte de 5 personas. Se debe de evaluar el brillo desde todos los ángulos, distancias, y con igual luz, comparándose en conjunto y fruto por fruto. Luego se hace una valoración del tipo:

Cera a (más brillo) > Cera b >..... > Cera x (menos brillo).

7. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD EN LA CENTRAL

4.- Control pérdidas de peso:

Se somete a la fruta al proceso que se determine (conservación, transporte, etc) el tiempo requerido y se evalúa el peso comparado con el inicial en los distintos periodos. Se puede comparar frente a un formulado conocido o frente al control sin encerar. Es conveniente pesar fruto por fruto (por si hay pérdidas por pudrición).

5.- Plasticidad:

La plasticidad, es la flexibilidad de un film a los efectos externos producidos durante la comercialización de la fruta y viene determinada por su resistencia a la rotura (shattering, en sus términos en inglés).

Para evaluar la mayor o menor plasticidad de un film, el método de evaluación es frotar frutos entre sí para ver si la película rompe, hecho denotado por la aparición de trozos de película rotos, de color blanquecino.

6.- Resistencia al white spot.

Se introduce fruta en el interior de una bolsa de plástico, y ésta en la nevera. Al día siguiente se abre la bolsa fuera de la nevera, se deja secar la fruta del agua condensada y se evalúa tanto aparición o ausencia de manchas blancas (white spot) como pérdida o no de brillo.

7. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD EN LA CENTRAL

7.- Efectos fermentativos debidos al recubrimiento.

Se analiza la concentración de etanol en zumo, comparativamente con el valor antes del encerado, y frente a fruta sin encerar. El incremento de etanol debería de ser del orden del de la fruta sin encerar.

Valores de etanol (esto es relativo puesto que depende del índice de madurez de la fruta), mayores de 2000ppm se pueden considerar causa de malos sabores.

8. AUTOEVALUACIÓN

a) Ejercicios de autoevaluación

- 1.- Explicar qué es un recubrimiento y que componentes suelen tener los recubrimientos empleados en cítricos.
- 2.- ¿Cuáles son las ceras sintéticas empleadas en recubrimiento de cítricos? ¿Cómo se obtienen?
- 3.- Tipos de emulsiones de ceras. Explicar las características más importantes de cada una de ellas.
- 4.- Componentes de las emulsiones aniónicas.
- 5.- ¿Qué es el HLB? ¿Qué relación tiene con el índice de acidez y/o de saponificación? ¿Qué relación tiene en el caso del polietileno?
- 7.- ¿Qué resinas se pueden emplear en la formulación de ceras? ¿Cómo se preparan dichas resinas para emplearlas en recubrimientos de cítricos?
- 6.- Describir tipos de formulaciones ceras comerciales existentes
- 7.- Describir someramente el proceso de diseño de una formulación de recubrimiento de cítricos y sus fases.
- 8.- ¿Qué es un reactor piloto y para qué sirve?
- 9.- Parámetros para la evaluación (validación) de una formulación de recubrimiento de cítricos en una central
- 10.- ¿Cómo podemos determinar la velocidad de secado? ¿Y las pérdidas de peso?

8. AUTOEVALUACIÓN

b) Ejercicios prácticos:

- 1.- Para emulsionar un polietileno de HLB 13, se tienen los siguientes dos tensioactivos: Span 60 y Tween 40. Calcular la proporción teórica de cada uno para obtener dicho HLB.
- 2.- El oleato potásico tiene un HLB 20. Evaluar de una forma teórica la cantidad de dicho jabón de ácido graso para emulsionar una carnauba de HLB 12. Considerar como base de cálculo un 20 y un 16% de carnauba en la formulación final.
- 3.- Se llevarán a la clase frutos cítricos y distintas formulaciones ceras, se enceraran con ayuda de pipetas a escala de laboratorio y posteriormente simularemos entre todo un panel de evaluación de brillo, para su clasificación de mayor a menor brillo.



GRACIAS

Enrique Gómez

WW Technical Manager

Decco WorldWide Postharvest Holdings NV