

**CONSERVACION DE ALIMENTOS CONGELADOS
ESTUDIO DE COSTOS ENERGETICOS Y
CALIDAD DE PRODUCTOS ALMACENADOS**

Autora: Ing. Nilia Ana Dalmendray Gómez

Director: Dr. Rodolfo H. Mascheroni
Codirectora: Dra. Viviana O. Salvadori

Tesis para la obtención del grado de Magister en Ingeniería.

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería, U N L P

2000

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rodolfo H. Mascheroni, por haberme dado la posibilidad de iniciarme en la investigación bajo su dirección y por su experiencia y respaldo para hacer posible este trabajo que tiene como objetivo el que obtenga el grado de Magister en Ingeniería.

A la Dra. Viviana O. Salvadori, por su apoyo constante durante todas las etapas del trabajo, sin el cual no hubiera podido llegar a feliz término el mismo.

A la Dra. Amelia Rubiolo y a la Master Soledad Bolumen, por su dedicación en la revisión del trabajo y por sus importantes orientaciones técnicas y humanas.

A mis compañeros del proyecto de Rody, por su solidaridad.

A la Dra. María Cristina Añón y Noemí Zaritzky, por el apoyo recibido de ellas durante todo el período de realización del trabajo en el centro que dirigen.

A los Drs. Sergio Giner, Alicia Chaves, Graciela de Antoni, Jorge Wagner, Leda, Cachito, Sara Molina, Adriana Pinotti, Alejandra García, Miriam Martino, Nora Bértola, Cristina Ferrero y todos los colegas del CIDCA por su ayuda técnica y solidaria, por su amabilidad, calidez y buen trato que hicieron más placentera mi larga estancia en el centro y los cuales no dudaron en transmitirme su experiencia y conocimientos.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería, UNLP, por su colaboración y apoyo.

A todos mis amigos argentinos, Silvia, Laura, Ana, Burbuja, Angela, Rolando y muchos más, por su amistad.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, en Cuba, porque me apoyaron en mi superación y en especial a la Dra. Odette Hernández.

A mi esposo e hijos, por sus sacrificios personales para que pudiera desarrollarme y superarme.

A mis padres, por la formación que me brindaron a lo largo de mi vida.

A mi país y la revolución cubana, por el legado cultural que me han dado y por las ideas humanitarias en las que me han formado, que tanta importancia tienen en la investigación científica.

Parte de los resultados de este trabajo de tesis han dado origen a los siguientes trabajos:

-Efecto de las oscilaciones de la temperatura de almacenamiento en la calidad de alimentos congelados. Fernando Campagnale, Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. *II Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos.* (1998). Bahía Blanca, Argentina.

-Oscilaciones de la temperatura del ambiente de almacenamiento y su influencia en algunos parámetros de calidad y en el comportamiento térmico de los alimentos conservados congelados. Nilia Ana Dalmendray Gómez, Fernando Campagnale, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. *6 Conferencia Internacional sobre Ciencia y Tecnología de los Alimentos.* (1998). La Habana, Cuba.

-Storage of frozen foods. Effect of operation conditions of the cold store on food quality and energy costs. Viviana O. Salvadori, Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche y Rodolfo H. Mascheroni. *Symposium "Hygiene, quality and security in cold chain and air conditioning".* (1998). Nantes: 189-196.

-Efecto de las oscilaciones de la temperatura de almacenamiento en la pérdida de calidad de algunos alimentos congelados. Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. *II Congreso Nacional y I Congreso del Caribe de Alimentación y Nutrición.* (1999). La Habana, Cuba.

-Use of transfer functions for the characterization of temperature and quality of frozen foods. Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. *Proceedings 20th International Congress of Refrigeration IIR/ IIF.* (1999). Sydney, Vol. IV: 1556-1563..

-Comparación entre las determinaciones objetivas y subjetivas de textura de los dados de zanahoria congelados, como índice de la pérdida de calidad durante el almacenamiento a – 18°C. Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. *7 Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos.* (2000). La Habana, Cuba.

-Uso de las funciones de transferencia para la predicción de la temperatura y la calidad de los alimentos almacenados congelados. Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. (2000). *Revista La Alimentación Latinoamericana:* No. 232, p.: 48-54.

-Comparación entre las determinaciones objetivas y subjetivas de color de los dados de papa congelados, como índice de la pérdida de calidad durante el almacenamiento a – 18°C. Nilia Ana Dalmendray Gómez, Luis A. Roche, Viviana O. Salvadori y Rodolfo H. Mascheroni. *IV Encuentro Iberoamericano Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias.* (2000). La Habana, Cuba. *Revista Cubana de Farmacia:* vol. 34, suplemento especial, p.: 452-453.

RESUMEN

La congelación representa para muchos alimentos el mejor medio de conservación a largo plazo. Esto hace que los productos congelados sean de gran aceptación por los consumidores por considerarse, después del producto fresco, de una calidad nutritiva superior. Esta industria va en rápido crecimiento en muchos países, debido a la escasez de tiempo con que se cuenta en la actualidad para utilizar los alimentos frescos, la rapidez de la preparación de las comidas congeladas y la preferencia de ingerir los productos de la forma más cercana a lo natural, o sea, evitando la adición de sustancias preservadoras que puedan ser perjudiciales para la salud.

Los alimentos congelados pueden permanecer almacenados por tiempos prolongados antes de ser consumidos. La etapa de almacenamiento, dentro del concepto de conservación por congelación, tiene gran importancia en la calidad final del producto. La calidad está muy relacionada con la temperatura de almacenamiento.

Una mala manipulación de las cámaras que constituyen los almacenes de los alimentos trae como consecuencia que los mismos estén sometidos a grandes fluctuaciones de la temperatura ambiente siendo ésta una de las violaciones más frecuentes de la cadena de frío.

En el presente trabajo se realiza una predicción de la historia térmica y de la pérdida de calidad de algunos productos congelados: dados de zanahoria, dados de papa, repollitos de Bruselas y carne de vaca picada, sometidos a fluctuaciones marcadas de la temperatura del ambiente de almacenamiento. Para ello, se efectúa un registro de historias térmicas y de algunos índices de calidad para estos alimentos sometidos a condiciones experimentales de temperatura oscilante en las cámaras de almacenamiento.

La descripción del proceso mediante un modelo analítico o numérico es de gran complejidad (heterogeneidad de la estiba y de la composición del alimento). Por ello, en este trabajo se utiliza una metodología de cálculo sencilla: La de las funciones de transferencia "z" que permite predecir la temperatura de diferentes estibas de alimentos congelados cuando varía la temperatura del ambiente de almacenamiento.

Se concluye que aunque la temperatura del ambiente de almacenamiento oscile considerablemente, la variación de la temperatura de los alimentos es menor. Se obtiene experimentalmente la función de transferencia z de los dados de papa, de los repollitos de Bruselas y de la carne de vaca picada y las temperaturas predichas usando estas funciones tienen muy buena precisión si se comparan con las historias térmicas reales.

Además, para obtener los parámetros cinéticos que caracterizan el deterioro de la calidad de los productos, éstos se someten a dos condiciones de almacenamiento a temperatura constante y, durante la frecuencia establecida, se realizan evaluaciones físico químicas y sensoriales, lo cual se muestra en gráficos y tablas.

En otra serie de experimentos, el consumo de potencia eléctrica (costos energéticos) y la respuesta térmica de la estiba se determinan para tres políticas de operación implementadas: operación normal, operación intermedia y operación económica. Se concluye que la alternativa de menor consumo energético es la económica, coincidiendo con la de menor costo de energía eléctrica. Además, se compara la variación de la

calidad de las tres alternativas y se concluye que se pueden obtener importantes ahorros en el costo de almacenamiento sin reducirse la vida útil de los productos almacenados.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 ALMACENAMIENTO DE PRODUCTOS CONGELADOS: CONSIDERACIONES GENERALES.	9
1.1.1 <i>Temperaturas de almacenamiento.</i>	10
1.1.2 <i>Influencia de las oscilaciones de la temperatura sobre la calidad.</i>	11
1.1.3 <i>Influencia de otros factores.</i>	11
1.1.4 <i>Cadena de frío.</i>	11
1.1.5 <i>VARIABLES GENERALES DEL PROCESO</i>	12
1.2. SELECCION DE LOS ALIMENTOS A EMPLEAR EN ESTE ESTUDIO.....	12
1.3. OBJETIVO DEL TRABAJO REALIZADO.	14
2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	16
2.1. OSCILACIONES PROGRAMADAS DE LA TEMPERATURA DEL AMBIENTE DE ALMACENAMIENTO	16
2.1.1 <i>Cámara experimental de almacenamiento.</i>	17
2.1.2 <i>Estiba.</i>	18
2.1.3 <i>Preparación de las muestras.</i>	18
2.1.4 <i>Masa de las muestras.</i>	19
2.1.5 <i>Almacenamiento.</i>	20
2.1.6 <i>Medición y control de la temperatura.</i>	20
2.1.7 <i>Medición del exudado y de la textura (fuerza máxima).</i>	21
2.2. CARACTERIZACION CINETICA Y EVALUACION DEL DETERIORO DE LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS CONGELADOS	22
2.2.1 <i>Equipo experimental.</i>	22
2.2.2 <i>Preparación de las muestras.</i>	22
2.2.3 <i>Masa de las muestras.</i>	23
2.2.4 <i>Almacenamiento.</i>	23
2.2.5 <i>Medición de la temperatura.</i>	23
2.2.6 <i>Determinación del exudado.</i>	23
2.2.7 <i>Determinación del color.</i>	24
2.2.8 <i>Determinación de la textura (fuerza máxima).</i>	26
2.2.9 <i>Evaluación sensorial del color, textura y sabor.</i>	26
2.2.10 <i>Contenido de vitamina C de la papa y de los repollitos de Bruselas.</i>	27
2.3. ANALISIS ESTADISTICO.....	27
3. FUNDAMENTOS Y METODOS TEORICOS	28
3.1. ASPECTOS TEORICOS SOBRE CALIDAD DE ALIMENTOS CONGELADOS	28
3.1.1 <i>Concepto de calidad.</i>	28
3.1.2 <i>Congelación y almacenamiento.</i>	28
3.1.3 <i>Deterioro de la calidad.</i>	29
3.1.4 <i>Otros conceptos relacionados con la calidad.</i>	32
3.2. METODO DE CARACTERIZACION CINETICA Y CALCULO DEL DETERIORO DE LA CALIDAD.....	33
3.2.1 <i>Consideraciones cinéticas.</i>	33
3.2.2 <i>Cálculo del deterioro de la calidad.</i>	34
3.3. OBTENCION DEL MODELO PREDICTIVO DE LA HISTORIA TERMICA	36
3.3.1 <i>Fundamentos del uso de las funciones de transferencia.</i>	36
3.3.2 <i>Formulación matemática.</i>	37
3.3.3 <i>Utilización de las funciones de transferencia para la predicción de la pérdida de calidad.</i>	38
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	40
4.1. TEMPERATURA DEL AMBIENTE DE ALMACENAMIENTO VARIABLE.....	40
4.1.1 <i>Análisis de las curvas T – t registradas.</i>	40
4.1.2 <i>Textura (fuerza máxima) contra tiempo de almacenamiento.</i>	41
4.1.3 <i>Textura (fuerza máxima) contra oscilación de la condición térmica (T_{air}) de almacenamiento.</i>	42
4.1.4 <i>Exudado contra tiempo de almacenamiento.</i>	43
4.1.5 <i>Exudado contra oscilación de la condición térmica (T_{air}) de almacenamiento.</i>	44

4.2. CARACTERIZACION CINETICA Y EVALUACION DEL DETERIORO DE LA CALIDAD DE ALIMENTOS CONGELADOS.....	46
4.2.1. <i>Textura (fuerza máxima) contra tiempo de almacenamiento a -18°C.....</i>	<i>46</i>
4.2.2. <i>Textura (fuerza máxima) contra tiempo de almacenamiento a -60°C.....</i>	<i>48</i>
4.2.3. <i>Exudado contra tiempo de almacenamiento para -18°C.....</i>	<i>50</i>
4.2.4. <i>Exudado contra tiempo de almacenamiento para -60°C.....</i>	<i>51</i>
4.2.5. <i>Color contra tiempo de almacenamiento a -18°C.....</i>	<i>52</i>
4.2.6. <i>Color contra tiempo de almacenamiento a -60°C.....</i>	<i>57</i>
4.2.7. <i>Vitamina C contra tiempo de almacenamiento a -18°C.....</i>	<i>62</i>
4.2.8. <i>Vitamina C contra tiempo de almacenamiento a -60°C.....</i>	<i>63</i>
4.2.9. <i>Comparación general.....</i>	<i>64</i>
4.2.10. <i>Parámetros cinéticos determinados experimentalmente.....</i>	<i>65</i>
4.2.11. <i>Cálculo del deterioro de la calidad durante el almacenamiento a temperatura constante. ...</i>	<i>68</i>
4.3. OBTENCION DEL MODELO DE PREDICCIÓN DE VARIACION DE TEMPERATURA Y CALIDAD.....	70
4.3.1. <i>Determinación de los coeficientes de la función de transferencia z.....</i>	<i>70</i>
4.3.2. <i>Predicción de las temperaturas del producto.....</i>	<i>70</i>
4.3.3. <i>Predicción de la pérdida de calidad.....</i>	<i>74</i>
5. COSTOS DEL ALMACENAMIENTO, CONSUMO ENERGÉTICO Y PERDIDA DE CALIDAD DE ALIMENTOS CONGELADOS.....	76
5.1. INTRODUCCIÓN.....	76
5.2. TARIFAS DE ENERGÍA ELÉCTRICA.....	77
5.3. ALTERNATIVAS DE OPERACIÓN.....	78
5.4. COSTOS ENERGÉTICOS.....	78
5.4.1. <i>Parte experimental.....</i>	<i>78</i>
5.4.2. <i>Consideraciones para los cálculos.....</i>	<i>79</i>
5.4.3. <i>Cálculos.....</i>	<i>79</i>
5.5. CONSUMO ENERGÉTICO.....	82
5.6. PERDIDA DE CALIDAD, DURANTE EL ALMACENAMIENTO, EN FUNCION DE LAS ALTERNATIVAS DE OPERACION.....	82
6. CONCLUSIONES.....	86
NOMENCLATURA.....	88
BIBLIOGRAFIA.....	90
ANEXO 1: CAMARAS FRIGORIFICAS MODULARES.....	96
ANEXO 2: TERMOCUPLAS Y REGISTRO DE TEMPERATURA.....	97
ANEXO 3: PLANILLA DE EVALUACIÓN SENSORIAL.....	99
ANEXO 4: DETERMINACION DE VITAMINA C (KIT DE DETERMINACION RAPIDA MEDIANTE EMPLEO DE METODO COLORIMETRICO).....	100
ANEXO 5: TABLAS DE DATOS A T_{AIR} OSCILANTE.....	104
ANEXO 6: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA A T_{AIR} OSCILANTE.....	109
ANEXO 7: TABLAS DE DATOS A T_{AIR} = -18°C.....	110
ANEXO 8: TABLAS DE DATOS A T_{AIR} = -60°C.....	116
ANEXO 9: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA A T_{AIR} = -18°C.....	122
ANEXO 10: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA A T_{AIR} = -60°C.....	123

ANEXO 11: EJEMPLO DE CALCULO DE LA CARACTERIZACION CINETICA DEL DETERIORO DE LA CALIDAD DE LOS DADOS DE PAPA.	124
ANEXO 12: PROGRAMAS DESARROLLADOS EN QUICK BASIC PARA HACER LOS CALCULOS DE LOS F_N. Y LAS T_{ALI}.....	125
ANEXO 13: TARIFAS Y EJEMPLO DE CALCULO DEL COSTO DE ENERGIA ELECTRICA	127
<i>TARIFAS DE ENERGIA ELECTRICA.....</i>	<i>127</i>
<i>CALCULO DEL COSTO DE ENERGIA ELECTRICA DE ALTERNATIVA B).....</i>	<i>130</i>

1. INTRODUCCIÓN

La producción mundial de alimentos asciende actualmente a unos tres mil millones de toneladas anuales, la mitad de la cual corresponde a productos perecederos que requieren ser objeto de un proceso de conservación. Entre los procedimientos para lograr lo anterior desempeña un papel importante la conservación por congelación. Estas técnicas mejoran amplios campos de la comercialización de los alimentos cuando son aplicadas racionalmente (mejor abastecimiento del mercado, superior calidad de los artículos y disminución de las pérdidas). Con el actual nivel de la técnica, sólo el 25~30 % de los alimentos perecederos son eficazmente protegidos, en las respectivas etapas de distribución y venta, por medio de instalaciones frigoríficas. Las pérdidas siguen siendo muy elevadas: alrededor del 20~30 % del volumen total de los alimentos perecederos (Gruda y Postolski, 1986).

Lo anterior es de suma importancia si se tiene en cuenta la escasez mundial de alimentos que hace crisis fundamentalmente en los países subdesarrollados, lo cual ocasiona muertes por hambre o por enfermedades contraídas a causa de la desnutrición.

Si se compara el empleo de los alimentos precocidos y congelados con los de la cocina tradicional, se observan las siguientes ventajas:

- Ahorro del 75 % del personal de cocina y menores exigencias en la calificación de operarios que trabajan en la misma.
- Disminución de las necesidades de superficie.
- Mejora de la higiene en la preparación de los platos.
- Disminución del consumo de energía en, aproximadamente, un 40~50 %.
- Disponibilidad continua de los alimentos en cuestión, independientemente de la estación del año.
- Posibilidad de una buena adaptación del número de raciones y del tipo de artículo a las necesidades en cada caso.

La comercialización de los productos alimenticios congelados mundialmente va en constante aumento debido a la escasez de tiempo con que se cuenta en la actualidad para utilizar los alimentos frescos, la rapidez de la preparación de las comidas congeladas y la preferencia del consumidor a ingerir los productos de la forma más cercana a lo natural, o sea, evitando la adición de sustancias preservadoras que puedan ser perjudiciales para la salud.

1.1. ALMACENAMIENTO DE PRODUCTOS CONGELADOS: CONSIDERACIONES GENERALES.

La congelación representa para muchos alimentos el mejor medio de conservación a largo plazo pues asocia los efectos favorables de las bajas temperaturas a los de la transformación del agua en hielo. Casi ningún microorganismo puede desarrollarse a una temperatura inferior a -10°C ya que la mayoría de las reacciones químicas quedan notablemente reducidas (ley de Arrhenius), así como las reacciones metabólicas celulares (Cheftel, 1977).

El agua, en un alimento congelado, tiene la ventaja de quedar aislada como cristales de hielo, o sea, no está disponible ni como disolvente ni como reactivo; esto ayuda a fijar la estructura del tejido. Por ello, la difusión de las otras especies químicas en el seno del tejido es muy lenta y contribuye, junto al descenso de la temperatura, a disminuir la velocidad de la mayoría de las reacciones.

Una desventaja de la formación de cristales de hielo es la de originar, frecuentemente, un deterioro mecánico de la textura del tejido, siendo muy diferente de un tipo de tejido a otro (Bourne, 1982). Estas diferencias se deben, al menos en parte, a las variaciones del grado de movilidad del agua en los diversos tejidos, lo que provoca una transferencia de agua desde el interior de las células, aumentando el exudado y disminuyendo la retención de agua, cuando el producto se descongela.

En el caso de las verduras, éstas presentan una estructura fibrosa, que se mantiene unida después de descongelar, y por tanto son consistentes y poco sensibles a la manipulación y procesado.

Los alimentos congelados permanecen almacenados por tiempos prolongados antes de ser consumidos. La etapa de almacenamiento, dentro del concepto de conservación por congelación, es en la que se profundizará en este estudio debido a la importancia que tiene en la calidad final del producto y a que ha sido la menos considerada en la literatura.

La pérdida de calidad del alimento durante el almacenamiento se debe a diferentes factores relacionados con la vida útil del producto y su valor comercial. Uno de los que más influyen en la calidad de los alimentos sometidos a congelación es el ambiente existente en el local en que se almacenan, el cual está constituido por variables como la temperatura, humedad del aire y renovación y circulación de éste. Estos factores ambientales se pueden regular a voluntad, de acuerdo a las especificaciones tecnológicas de los productos a almacenar, excepto la humedad, que se regula por sí misma en las cámaras frigoríficas de almacenamiento en congelación (Gruda y Postolski, 1986).

1.1.1. Temperaturas de almacenamiento.

Partiendo de un determinado grado de calidad de la materia prima utilizada y suponiendo un curso adecuado de los procesos de preparación, congelación y envasado, la capacidad de conservación de los productos es fuertemente dependiente de la temperatura de almacenamiento. La temperatura de -18°C es considerada en la actualidad como la temperatura máxima adecuada para un largo almacenamiento de alimentos congelados aunque algunos autores sugieren temperaturas inferiores (de hasta -30°C , para algunos productos como pescados, mariscos y otros productos animales con alto contenido de grasas no saturadas). Es obvio que a menor temperatura es menor el deterioro de la calidad ya que la velocidad de las reacciones bioquímicas en los alimentos aumenta con la temperatura.

1.1.2. Influencia de las oscilaciones de la temperatura sobre la calidad.

La dinámica de las alteraciones de la calidad de los productos congelados, mantenidos almacenados, no sólo está influida por la aplicación de una temperatura suficientemente baja, sino también por la precisión con que se mantiene la misma constante. Aunque las fluctuaciones de la temperatura no deben sobrepasar ciertos límites, son inevitables.

1.1.3. Influencia de otros factores.

La óptima realización de los procesos tecnológicos, incluido un envasado adecuado, y una elevada calidad inicial de la materia prima son condiciones necesarias básicas para conservar la calidad de los alimentos congelados almacenados (Brennan,1980).

El almacenamiento antes de la congelación puede representar una etapa crítica para la calidad del producto final, sobre todo en los vegetales ya que mantienen una respiración intensa después de su recolección; para estos es indispensable un enfriamiento inmediato.

Otro factor a considerar es el costo: al costo inicial de los alimentos congelados hay que añadir el de mantenerlos en las condiciones de temperatura deseadas; por tanto, el costo de los alimentos conservados refrigerados o congelados aumenta con el tiempo de almacenamiento.

Utilizando supermercados grandes de alimentos se logran condiciones inmejorables de venta de productos congelados, debido a razones técnicas y de organización.

1.1.4. Cadena de frío.

El concepto de conservación por congelación de alimentos no sólo comprende el proceso de congelación, sino el conjunto de actividades que deben realizarse para suministrar al consumidor un producto de adecuada calidad. Este conjunto de operaciones, que comienza en el momento de obtenerse la materia prima y concluye con la descongelación del producto terminado antes del consumo, recibe el nombre de *cadena de frío*. Eslabones de esa cadena son los almacenes frigoríficos de producción, depósito y distribución, las instalaciones frigoríficas del comercio, así como las neveras caseras con capacidad de congelar y las vitrinas de congelación. El elemento que une los eslabones de la cadena entre sí es el transporte frigorífico.

Los transportes frigoríficos especializados, así como las instalaciones destinadas al depósito de productos congelados en el mercado al por mayor y al por menor siguen siendo los eslabones más frágiles de la cadena del frío (Denisienia y otros, 1995).

Se cometen múltiples violaciones de los requerimientos térmicos de la cadena de frío siendo un ejemplo de este hecho la mala manipulación de las cámaras que constituyen los almacenes de los alimentos; debido a esto los mismos pueden estar sometidos a grandes fluctuaciones de la temperatura ambiente, lo que constituye una de las razones de este estudio. Otro ejemplo es el uso de transportes con temperaturas inadecuadas, o las demoras en los procesos de carga-descarga durante las cuales los productos permanecen en condiciones de temperatura no controladas.

1.1.5. Variables generales del proceso

La velocidad de las alteraciones de los productos que tienen lugar durante el almacenamiento depende, entre otros factores, de la temperatura y humedad ambiental, velocidad de la corriente de aire, dimensiones, forma y propiedades aislantes de los envases y características térmicas de los productos. Todos estos factores se condicionan mutuamente y, generalmente, el problema se simplifica y se limita a la relación tiempo de almacenamiento – temperatura del producto (Gruda y Postolski, 1986).

La variable que afecta fundamentalmente la calidad del alimento es la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento (temperatura externa al alimento), además del tiempo de duración del almacenamiento. En especial, el motivo del deterioro de la calidad está dado por las fluctuaciones de temperatura durante dicho período (Singh y Wang, 1977).

Con el propósito de estudiar la influencia de las oscilaciones de la temperatura ambiente de la cámara frigorífica y ejercer un control de calidad del producto durante el proceso de conservación es necesario predecir historias térmicas (Zuritz y Singh, 1985) y la pérdida de calidad de los alimentos congelados durante el almacenamiento. En efecto, al predecir las variaciones temperatura - tiempo se enfrentan los siguientes problemas:

- Estimar la variación de las condiciones externas (condiciones de contorno del fenómeno de transferencia de calor).
- Considerar los problemas de anisotropía y heterogeneidad de los sistemas estructura -empaque/s-alimento.

La complejidad de la descripción del proceso mediante un modelo analítico o numérico se debe generalmente a la heterogeneidad de la estiba y de la composición del alimento que ocasionan dificultad en conocer con precisión las funciones que vinculan las propiedades físicas con la temperatura y con el valor del coeficiente de transferencia de calor (Salvadori y otros, 1994).

En el presente trabajo se utiliza una metodología de cálculo: el método de las funciones de transferencia “z”, que permite predecir la temperatura de diferentes estibas de alimentos congelados cuando varía la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento sin necesidad de plantear y resolver el balance de calor y de utilizar valores de coeficientes de transferencia de calor y de propiedades térmicas.

1.2. SELECCION DE LOS ALIMENTOS A EMPLEAR EN ESTE ESTUDIO.

Los alimentos en estudio en el presente trabajo son: la carne de vaca picada, los dados de zanahoria, los dados de papa y los repollitos de Bruselas.

La carne de vaca es la carne más producida y comercializada en todo el mundo: 50239 millones de toneladas (MT) en 1993, de las cuales 2716 MT corresponden a Argentina y 100 MT a Cuba (FAO, 1994). La misma se utiliza en sus múltiples variantes y es de fácil congelación. Su uso en forma de carne picada es ampliamente difundido pues, además de servir directamente para el consumo, se emplea como materia prima en la industria de embutidos y de comidas preparadas. En la producción de esta carne es particularmente importante respetar con exactitud las prescripciones higiénicas y

tecnológicas, específicamente las relacionadas con limitar al máximo el plazo de depósito antes de la congelación.

En Cuba, se utiliza industrialmente en la producción de hamburguesas y, desde hace seis años, se mezcla con un 16 % de proteína de soja para conformar un alimento extendido que se vende a la población en mercados del estado, a muy bajos precios. En Argentina se emplea fundamentalmente para la producción de hamburguesas y de embutidos: frescos, cocidos y cocidos y ahumados. También, se usa para la fabricación de rellenos de empanadas, tartas y otros alimentos preparados.

Las hortalizas son fuentes de minerales, vitaminas, oligoelementos y fibra dietética. Esta es la causa de su efecto protector contra los riesgos de contraer cáncer de colon. Los vegetales que presentan mayormente este efecto son los frescos: zanahorias, vegetales verdes, vegetales crucíferos y tomates (Fernández y otros, 1999). Se conoce también la relación entre el consumo de vegetales y la prevención de las enfermedades cardiovasculares, debido a la presencia de las vitaminas C y E, betacarotenos y otros (Ness y Powles, 1996). De ahí la importancia de los vegetales congelados pues son los más parecidos a los frescos (en cuanto a su composición y contenido de nutrientes), de fácil preparación y buena calidad nutritiva.

La papa y la zanahoria, es decir, dos de las hortalizas de este estudio, son alimentos de altísimos niveles de comercialización ya que su consumo por la población está muy extendido mundialmente: en muchos países se congelan en forma de cubitos como producto independiente o como componentes de mezclas de verduras. Aunque son fáciles de conservar, a diferencia de otras verduras frescas, necesitan de mucho tiempo de preparación por el consumidor, siendo ésta una tarea sucia y trabajosa, por lo que se procede a su escaldado y posterior congelado, en forma de dados, para lograr la reducción del tiempo de preparado a escasos minutos. Además, el contenido de vitamina A de la zanahoria es de 10500 IU/100 g de producto (Ensminger y otros, 1993), lo cual la hace muy adecuada para garantizar una dieta sana.

En Cuba no se practica aún su conservación mediante congelación pero es un aspecto que se deberá considerar en un futuro si se quiere disminuir las pérdidas de alimentos, aumentando el aprovechamiento de las cosechas, así como facilitar el consumo de los mismos por parte de la población; además, es necesario tener en cuenta que en el mundo tienen una gran aceptación por parte de los consumidores, por considerarse, después del producto fresco, de una calidad nutritiva superior a los enlatados. En Argentina, todavía es baja su comercialización en forma congelada, con respecto a los países desarrollados. Sin embargo, ya hay un mercado establecido en las zonas más densamente pobladas y con mayor poder adquisitivo, como es el caso de la Ciudad y de la Provincia de Buenos Aires y otras ciudades importantes.

Los repollitos de Bruselas, otra de las hortalizas de este estudio, se prestan muy bien para la conservación por congelación; son de consumo selecto pero de un alto valor agregado. El contenido de vitamina C de los mismos es de 87 mg/100g de sustancia comestible (Ensminger y otros, 1993) y, dada las propiedades antioxidantes de dicha vitamina, con su consiguiente efecto de reducción de los niveles de colesterol en sangre y de prevención de las enfermedades cardíacas y cánceres del estómago, esófago, pulmón, boca y faringe, endometrio, páncreas y colon (Steinmetz y Potter, 1996), los convierten en un buen alimento a ofrecer a la población.

En Argentina se consumen congelados, aunque todavía la población no lo hace de forma masiva. En Cuba sólo se venden como integrantes de mezclas de verduras congeladas, envasadas en bolsas de 1 ó 2,5 kilogramos, las cuales se importan.

Al respecto de estos vegetales, es bueno recordar que, se recomienda en la Pirámide de Guía de los Alimentos (Scott, 1996) el consumo de aquellos ricos en vitamina C y A en 3-5 raciones diarias (la ración puede incluir papas, frutas y vegetales y su masa es de 100 g aproximadamente).

1.3. OBJETIVO DEL TRABAJO REALIZADO.

Aunque el mercado de los alimentos congelados está en amplia expansión todavía es insuficiente el control y desarrollo de la cadena de frío.

Superada la etapa de congelación, se desarrolla un largo período, de meses o años, durante el cual el producto es estibado en almacenes frigoríficos a la espera de su distribución o consumo.

La temperatura del ambiente de almacenamiento es la de mayor importancia entre todas las variables que inciden en la pérdida de calidad que se produce durante este período. Si bien es importante conocer el valor medio de dicha temperatura, pues resulta ser uno de los parámetros que más influye en la prolongación del tiempo de vida útil de los alimentos y, por tanto, de su valor comercial, también lo es registrar la variación de temperatura real sufrida por los mismos en el tiempo (historia térmica) en las diferentes etapas por las que transcurren hasta ser consumidos, pues en estas etapas es inevitable que se produzcan variaciones de la temperatura externa. Estas variaciones inducen similares fluctuaciones en los productos, generando pérdidas de calidad debidas a: fusión del hielo y recristalización, sublimación del hielo, cambios de color, desnaturalización de proteínas, etc. (Bevilacqua y otros, 1979; Bhattacharya y otros, 1988; Klimczak y otros, 1993; Poovarodom y otros, 1990).

Es importante predecir tanto las variaciones de la temperatura como de la pérdida de calidad del producto para poder diseñar condiciones de almacenamiento adecuadas.

La predicción por métodos estándares de la historia térmica de los alimentos almacenados congelados es prácticamente imposible debido a la heterogeneidad y estructura de la estiba, empaque externo, cajas internas, espacios de aire y la difusividad térmica del producto. Lo anterior hace muy difícil una solución analítica o numérica a este problema de transferencia de calor.

La predicción, por medio de las funciones de transferencia "z", de las fluctuaciones de la temperatura y de la pérdida de calidad de los alimentos almacenados congelados permite caracterizar estos sistemas, sujetos a la transferencia de calor, de un modo más fácil (Sanz y otros, 1986). Dicha caracterización ha sido extensamente empleada por la teoría de control automático de procesos.

También, debido a que el almacenamiento de los alimentos congelados en las cámaras frigoríficas puede durar varios meses y hasta más de un año, los costos de operación, principalmente el de energía eléctrica, relacionados con esta etapa pueden exceder

significativamente los de procesamiento de estos productos, incluyendo el de congelación, especialmente en climas tropicales y subtropicales (Fleming, 1977; Olabode y otros, 1977; Kefford, 1982). Por esto, cualquier alternativa de funcionamiento de las cámaras frigoríficas que pueda disminuir dichos costos de energía eléctrica sin afectar ostensiblemente la calidad del producto será la de mayor interés económico (Roussel, 1975; Ashby y otros, 1979; Herbert y otros, 1984; Poovarodom y otros, 1990; Salvadori, 1994).

En otra serie de experimentos, el consumo de potencia eléctrica (costos energéticos) y la respuesta térmica de la estiba se determinan para diferentes políticas de operación.

Consecuentemente, teniendo en cuenta que es posible brindar información de dichos productos mediante la metodología empleada en la caracterización del almacenamiento congelado de carne de vaca, de dados de papa, de dados de zanahoria y de repollitos de Bruselas, los objetivos del trabajo son:

- A. Estudiar y cuantificar la influencia de oscilaciones periódicas de la temperatura de almacenamiento en la calidad final de algunos productos congelados:
 - A.1. Registrar las respuestas térmicas ante fluctuaciones en la temperatura ambiente.
 - A.2. Determinar la variación de parámetros de calidad durante el almacenamiento.
- B. Obtener los parámetros cinéticos que caracterizan el deterioro de la calidad de cada alimento:
 - B.1. Determinar las constantes de velocidad de reacción a dos temperaturas de almacenamiento: -18°C y -60°C .
 - B.2. Determinar la energía de activación y la constante preexponencial de Arrhenius.
 - B.3. Calcular el deterioro de la calidad durante el almacenamiento a temperatura constante.
 - B.4. Calcular la calidad puntual durante el almacenamiento a temperatura constante.
- C. Obtener propiamente el modelo para predecir las variaciones de la temperatura de los alimentos congelados y predecir la pérdida de calidad, mediante la ecuación de Arrhenius y los resultados anteriores:
 - C.1. Usar el método de las funciones de transferencia "z", para caracterizar una estiba de productos congelados y predecir su respuesta a las variaciones de la temperatura ambiente.
 - C.2. Comparar las historias térmicas predichas con las experimentales, para la carne de vaca picada, los dados de papa y los repollitos de Bruselas.
 - C.3. Relacionar las historias térmicas predichas con las variaciones de los índices de calidad, para la carne de vaca y los repollitos de Bruselas, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos anteriormente.
- D. Analizar diferentes alternativas de operación de la cámara frigorífica con vista a lograr un ahorro en los costos de energía eléctrica sin afectar la calidad de los alimentos almacenados:
 - D.1. Examinar diferentes políticas de operación que hagan uso de las tarifas diferenciales horarias de energía eléctrica.
 - D.2. Calcular el posible ahorro en el costo de energía eléctrica para cada alternativa.
 - D.3. Determinar el consumo de energía para cada alternativa.
 - D.4. Comparar la variación de la calidad, durante el almacenamiento congelado, entre las diferentes alternativas de operación.

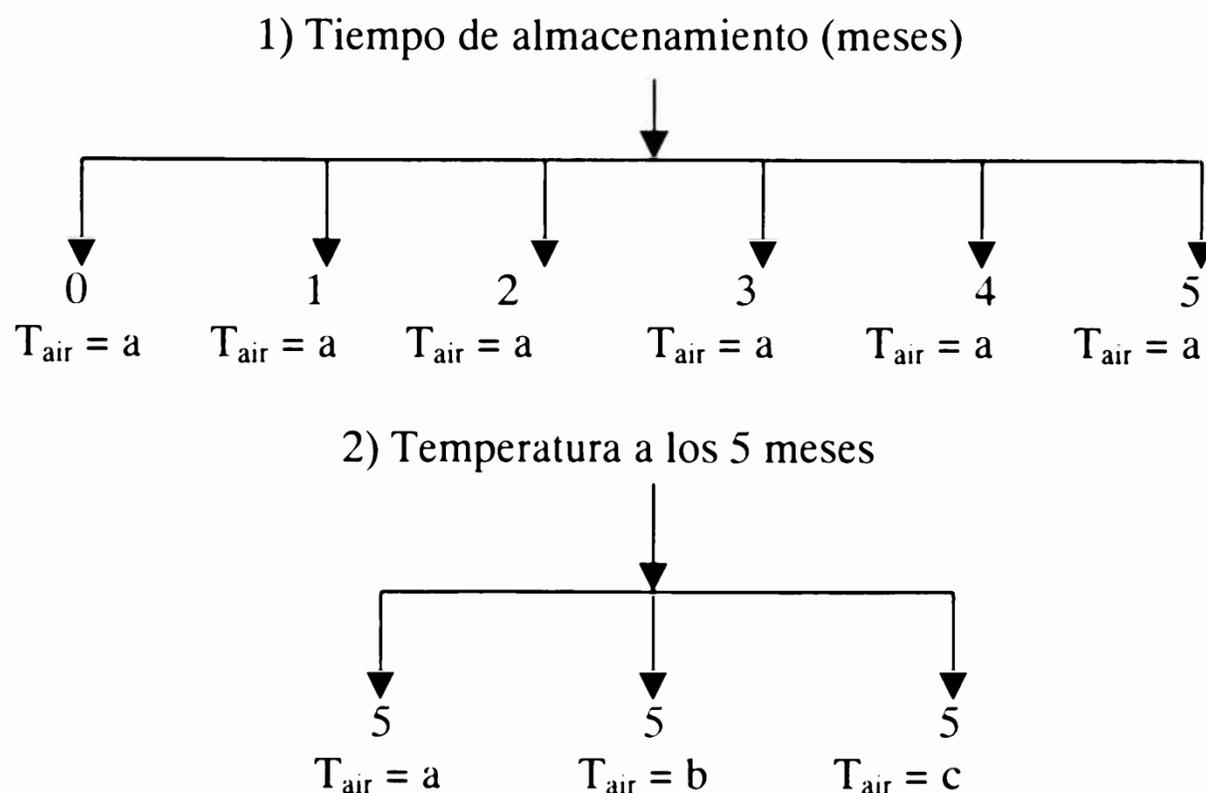
2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. OSCILACIONES PROGRAMADAS DE LA TEMPERATURA DEL AMBIENTE DE ALMACENAMIENTO

Se trabaja sobre una estiba patrón (ver epígrafe 2.1.2) que contiene cuatro productos distintos: bloques de carne de vaca picada, bolsas de dados de papa, bolsas de dados de zanahoria y bolsas de repollitos de Bruselas.

A la estiba se la somete a oscilaciones de temperatura típicas de una cámara frigorífica con un control de temperatura de rango amplio (oscilaciones de temperatura grandes), incluyendo el aumento de temperatura debido a los ciclos de desescarche de los evaporadores. La idea es simular un sistema de almacenamiento mal manipulado y ver sus efectos en la temperatura y la calidad del producto. Como control (para las comparaciones de variación de calidad durante el almacenamiento) se conservan los mismos productos en un congelador a -18°C y en otro a -60°C (en ambos casos sólo para control al final del período de almacenamiento). El almacenamiento dura cinco meses. Durante el mismo, se registra la historia térmica de la estiba, asimismo se toman regularmente muestras de los productos congelados para determinar parámetros de calidad (exudado y fuerza máxima de tensión o compresión) una vez descongelados.

Para lo anterior, se estudia la evolución del exudado y de la fuerza máxima de los cuatro productos. En el estudio se utilizan diseños monofactoriales totalmente aleatorios: uno para caracterizar el **efecto del tiempo de almacenamiento en la calidad** (fuerza máxima y exudado) **a temperatura del ambiente de almacenamiento (T_{air}) oscilante** y el otro para determinar el **efecto de las oscilaciones de la condición térmica de almacenamiento al final del período (5 meses)** en la calidad de los cuatro alimentos, como muestran los siguientes esquemas:



donde:

a: es la T_{air} variable entre -22°C y -14°C .

b: es la T_{air} constante e igual a -18°C .

c: es la T_{air} constante e igual a -60°C .

2.1.1. Cámara experimental de almacenamiento.

El equipo principal del sistema de refrigeración (figura 2.1) es una cámara frigorífica modular para baja temperatura, con aislamiento de poliuretano inyectado, marca DISTHEL (ver Anexo 1), modelo CT-19, que está fabricada con paneles de 100 mm de espesor, que garantizan su total hermeticidad y aislamiento. Las dimensiones de la misma son: 2,90 m de largo \times 2,52 m de profundidad \times 3,20 m de altura. Su volumen útil es de 18,7 m³.

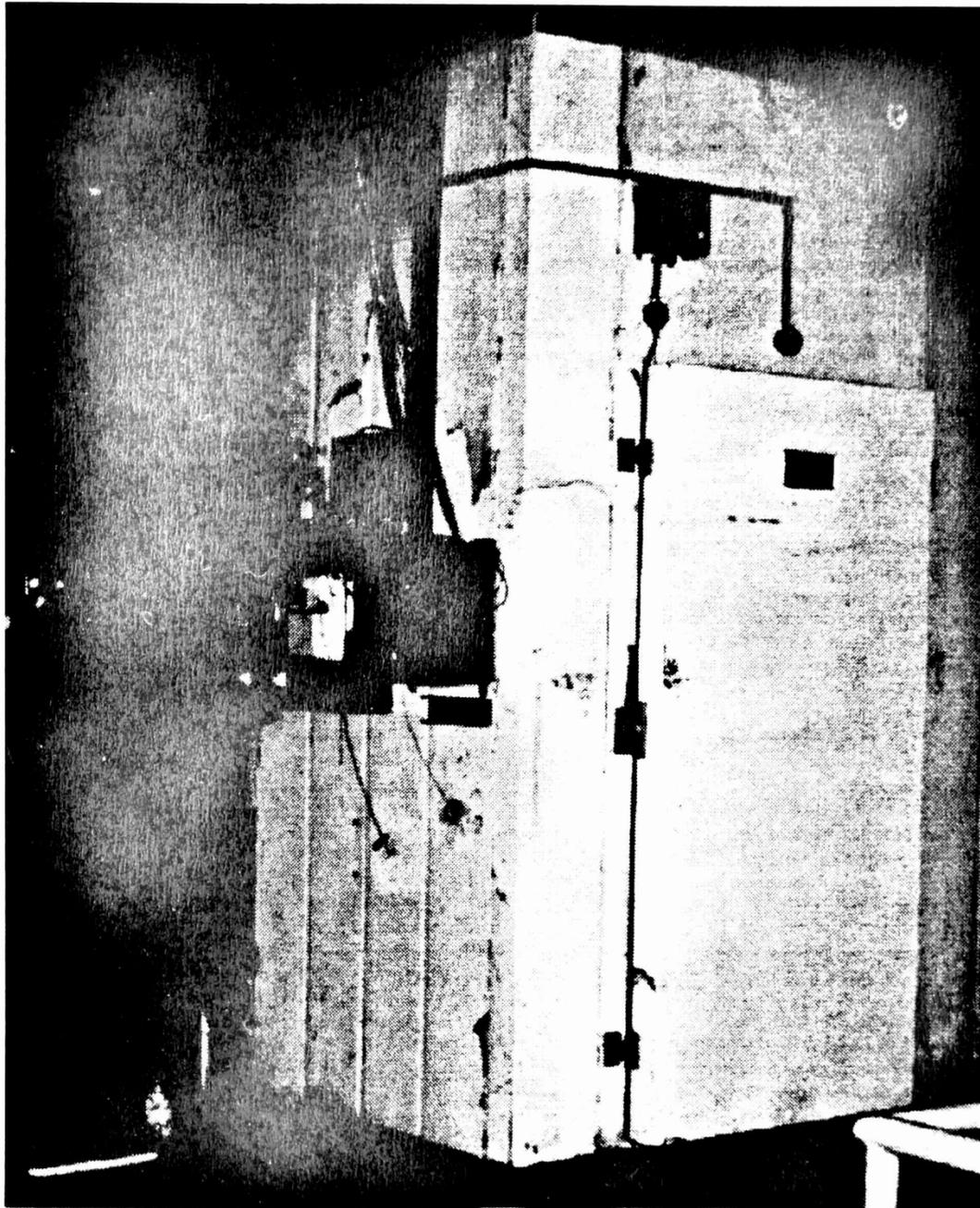


Figura 2.1. Cámara frigorífica del experimento.

La unidad de refrigeración consiste en un evaporador de techo, marca INCON, que tiene una capacidad nominal de 14853 kJ/h y está provisto de dos ventiladores que provocan la circulación forzada del aire en el interior de la cámara. El circuito de refrigeración se completa con un compresor de marca ACMARMETIC de 3 HP, con condensación por aire forzado; consta también de cuatro resistencias de desescarche, de 1100W cada una. El refrigerante utilizado es R-22.

Con este equipo experimental se realiza la experiencia de cinco meses de duración, con la estiba de cajas de cartón corrugado que contienen los alimentos congelados.

2.1.2. Estiba.

La figura 2.2 muestra la estiba patrón con la que se trabaja, de base rectangular y dimensiones de largo x ancho x alto de (1,00 x 1,20 x 1,50) m, la cual se coloca en el centro de la cámara de almacenamiento. Las cajas de las esquinas superiores son las que contienen las bolsas con las muestras, siendo seleccionadas por ser las que tienen una superficie mayor expuesta a la transferencia de calor, entre ellas y el ambiente de almacenamiento, por lo que son las más afectadas por las fluctuaciones de la temperatura, o sea, los productos almacenados en ellas son los que sufrirán el mayor abuso térmico.

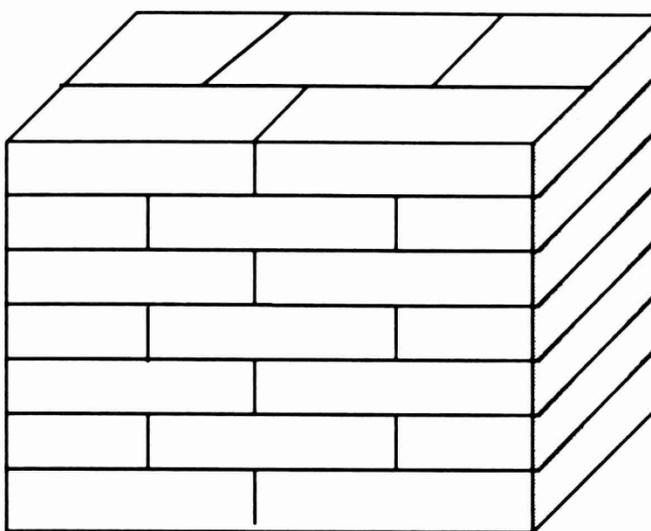


Figura 2.2. Estiba de cajas de cartón.

Cada nivel de la estiba consta de cinco cajas cuya disposición se observa en la figura 2.2. Las dimensiones de las cajas son las siguientes: 1 m de largo x 0,85 m de ancho x 0,13 m de altura. Este tipo de cajas es el comúnmente usado para almacenar los bloques de carne, las cajas de hamburguesas, etc. En las experiencias del estudio contienen las bolsas con los alimentos.

Las cajas de los otros niveles, distintos del superior, se llenan con bolsas del mismo tipo conteniendo hielo, para tener una carga térmica aproximadamente equivalente a la de una estiba completa de alimentos congelados.

2.1.3. Preparación de las muestras.

Los dados de zanahoria, los dados de papa, los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada, provenientes de los alrededores de la localidad de La Plata, se compran en el supermercado y se procesan inmediatamente. La etapa comienza en el mes de julio y termina 5 meses después, en el mes de diciembre.

- **Pelado y corte**

Las papas y las zanahorias se pelan a mano, utilizando para esto un cuchillo de cocina. Luego se trozan semimecánicamente en una prensa manual hasta obtener cubos de 1 cm de lado. Los repollitos de Bruselas se conservan enteros.

Las muestras de carne picada se preparan de la siguiente manera: la masa total se separa en bloques de 400g aproximadamente a los cuales se les da la forma achatada y circular.

- **Escaldado**

Se realiza en los vegetales un escaldado convencional, en agua a 95°C aproximadamente, manteniendo una relación elevada de volumen de agua a masa de producto, a fin de evitar el descenso de la temperatura del agua al agregar el alimento a tratar. Los tiempos de escaldado para la zanahoria, la papa y los repollitos de Bruselas son de 1, 1,5 y 5 minutos, respectivamente, obtenidos en estudios anteriores por Schettini y otros, 1997, y Canet y otros, 1991.

Concluido el escaldado, se procede a enfriar rápidamente los productos con agua a temperatura menor de 10°C hasta que el centro de estos alcanza la temperatura ambiente (lo que se determinó por el uso de una termocupla durante la etapa de normalización de los procedimientos).

Al final, las muestras se escurren y se disponen en bandejas adecuadas para proceder a su congelación.

- **Congelación**

Los vegetales escaldados se congelan rápidamente para lo cual se colocan en bandejas metálicas perforadas, cubiertas en su fondo con una malla metálica fina, para garantizar una buena transferencia de energía. Las bandejas se ubican en la cámara frigorífica, debajo de los ventiladores, de modo tal de recibir en forma directa un flujo de aire frío y de que se lleve a cabo la congelación, simulando un túnel de aire con convección forzada ($T_{\text{air}} = -30^{\circ}\text{C}$).

En todos los casos, se mide la evolución de la temperatura durante toda la congelación, mediante un número de sensores ubicados a tal efecto en distintos puntos de la estiba. Estos valores de temperatura son registrados por medio de un sistema de adquisición de datos Keithley DAC500 y utilizados con posterioridad en el análisis de los resultados.

A la temperatura de congelación de trabajo de -30°C , los tiempos de congelación varían entre 10 y 30 minutos.

2.1.4. Masa de las muestras.

- **Envasado**

Una vez congeladas las muestras (método de envasado después de congelado el producto), se distribuyen en bolsas de etilvinilacetato (E.V.A.), se pesan, se les hace vacío y se sellan térmicamente, disponiéndose en cajas de cartón. Siempre el envasado se hace a mano y en las bolsas de venta al consumidor.

- **Dosificación**

La cantidad y masa promedio de las bolsas de cada producto aparece plasmada en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Descripción de las muestras preparadas.

PRODUCTO	Cantidad de bolsas	Masa promedio de cada bolsa
Dados de papa	33	251,1 g
Dados de zanahoria	30	285,3 g
Repollitos de Bruselas	18	122,0 g
Carne de vaca picada	19	429,8 g

2.1.5. Almacenamiento.

Las cuatro cajas de cartón conteniendo las bolsas con los productos estudiados, más una caja que contiene bandejas plásticas con el hielo, de tamaño similar al de las bolsas (para mantener las mismas condiciones de transferencia de energía en el resto de la estiba que en los alimentos), se ubican en el nivel superior de la estiba. Esta es la zona de la estiba más afectada por las oscilaciones de la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento.

Además, se almacenan las bolsas con las muestras de control en dos congeladores, mantenidos a temperatura constante, uno a -18°C y el otro a -60°C . Esto permite que al final, luego de los cinco meses de almacenamiento, se puedan comparar los alimentos sometidos a las oscilaciones de la temperatura con los que estuvieron a temperatura constante.

2.1.6. Medición y control de la temperatura.

El registro experimental de temperatura (T) durante el tiempo (t) de almacenamiento (historia térmica) se realiza mediante un sistema de adquisición de datos y control confeccionado por el Departamento de Electrónica del C.I.D.C.A. (Hortal y Serena, 1995). Para más información puede verse el Anexo 2.

Para provocar las oscilaciones de la temperatura se regula el control de temperatura de la cámara de refrigeración (se fija en $7 - 8^{\circ}\text{C}$ de amplitud aproximadamente: rango amplio), logrando que la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento oscile entre aproximadamente -22°C y -14°C .

En distintos puntos del interior de la cámara y de la estiba se ubican las termocuplas conectadas al adquirente de datos. Así se registra la evolución de la temperatura del aire y de los productos almacenados (ver tabla 2.2).

Tabla 2.2. Registro de la temperatura.

No. de termocupla	Ubicación
1	Aire exterior a la cámara frigorífica.
2	Muestra de dados de zanahoria (en el centro de la caja de cartón)
3	Muestra de dados de papa (en el centro de la caja de cartón).
4	Muestra de repollitos de Bruselas (en el centro de la caja de cartón).
5	Muestra de carne de vaca picada (en el centro de la caja de cartón)
6	Aire interior de la cámara (cerca del evaporador)
7	Aire interior de la cámara (cerca de la estiba)
8	Muestra de repollitos de Bruselas (en esquina de la caja de cartón).

2.1.7. Medición del exudado y de la textura (fuerza máxima).

Cada mes se retiran de la cámara, aleatoriamente, bolsas de los productos congelados. Las bolsas se reemplazan por bandejas de hielo para no modificar la carga térmica.

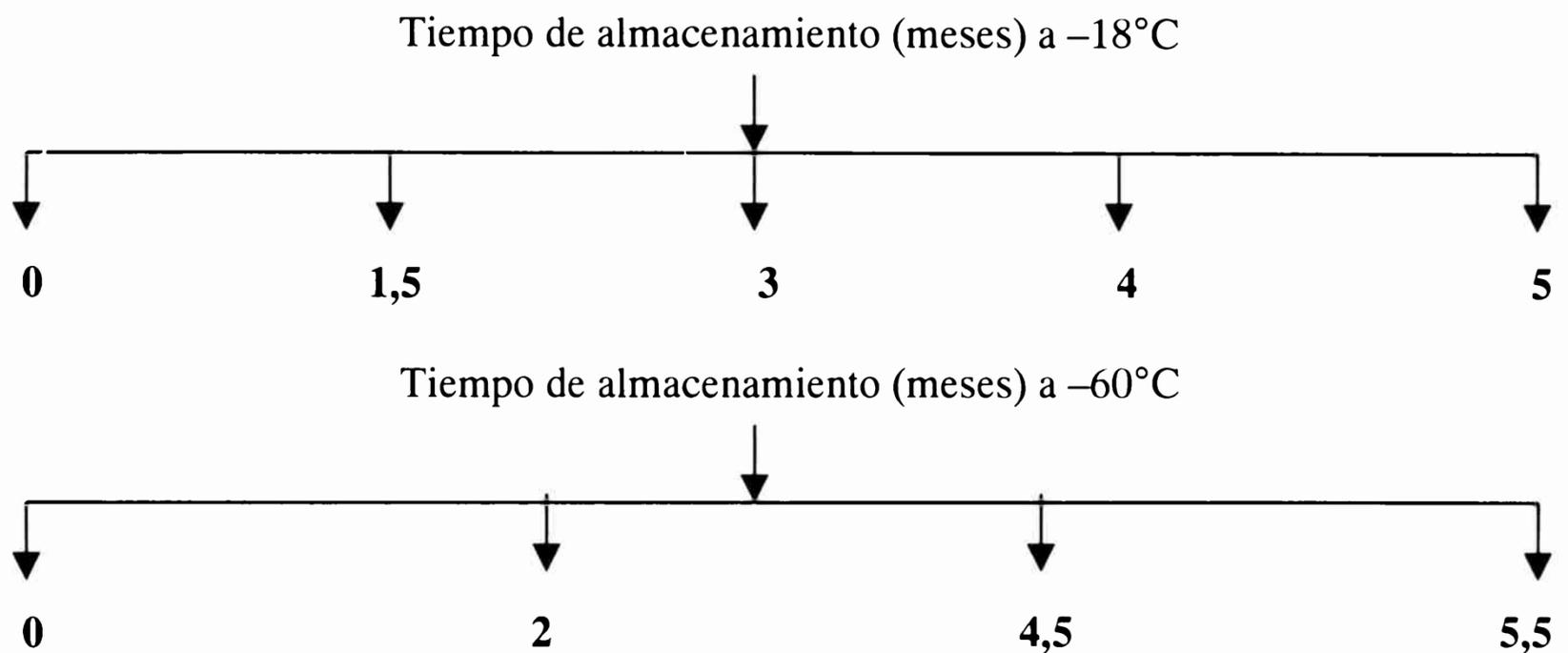
Para cada medición se analizan tres muestras de cada alimento, cada una de forma independiente y, en el caso del exudado, por duplicado, según los métodos establecidos por Chaves, 1997.

La descripción de la metodología de medición del exudado y la textura (fuerza máxima) se explica en los epígrafes 2.2.6. y 2.2.8.

2.2. CARACTERIZACION CINETICA Y EVALUACION DEL DETERIORO DE LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS CONGELADOS

Teniendo en cuenta estudios informados en la bibliografía (Saguy y Karel, 1980; Labuza, 1982; Man y Jones, 1994) se hacen estudios cinéticos de pérdida de calidad durante 5 meses y 5 meses y medio de almacenamiento a dos temperaturas constantes: de -18°C y -60°C , respectivamente. Se toman regularmente muestras de los productos congelados para determinar parámetros de calidad (exudado, textura, color y vitamina C); también se les hacen pruebas de evaluación sensorial (color, textura y sabor), una vez descongelados. Se realizan estas mismas mediciones de los parámetros de calidad a los alimentos frescos, de forma tal de poder compararlos con los de los alimentos recién congelados, o sea, al inicio del almacenamiento.

Se emplea el mismo sistema de diseño monofactorial aleatorio para cada uno de los productos, según el esquema siguiente:



2.2.1. Equipo experimental.

Para el almacenamiento de los alimentos congelados se utilizan dos congeladores: uno controla la temperatura a -18°C y el otro a -60°C . Las características de los mismos son las siguientes:

- El congelador de -18°C es de la marca GAFA, de una etapa; tiene un volumen de 304 L y posee una capacidad de congelación equivalente a 18 kg $\text{H}_2\text{O}/\text{día}$. Utiliza refrigerante R-12.
- El de -60°C es un biocongelador de dos etapas de marca Scientific y tiene un volumen aproximado de 350 L.

2.2.2. Preparación de las muestras.

Se emplean los mismos alimentos y el procesamiento previo a su almacenamiento se efectúa del mismo modo que el indicado en 2.1. Se comienza en el mes de agosto y se termina en el mes de enero del siguiente año.

2.2.3. Masa de las muestras.

- **Dosificación**

La cantidad y masa promedio de las bolsas para cada producto se presentan en la tabla 2.3:

Tabla 2.3. Descripción de las muestras preparadas.

PRODUCTO	Cantidad de bolsas	Masa promedio de cada bolsa
Dados de papa	24	35,2 g
Dados de zanahoria	24	35,2 g
Repollitos de Bruselas	24	47,8 g
Carne de vaca picada	24	33,8 g

El total de las bolsas de cada producto se distribuye convenientemente en los dos congeladores.

2.2.4. Almacenamiento.

Se almacenan las bolsas en los dos congeladores, mantenidos a temperatura constante. Esto permite determinar cómo evolucionan los parámetros de calidad estudiados al variar el tiempo de almacenamiento, a dos temperaturas diferentes.

La duración total del almacenamiento es de 5 meses, a la temperatura de -18°C y de 5,5 meses, a la temperatura de -60°C .

2.2.5 Medición de la temperatura.

Se controla la temperatura de los congeladores mediante un sensor para garantizar sus valores constantes a lo largo de todo el almacenamiento.

2.2.6. Determinación del exudado.

La determinación del exudado se realiza en una balanza analítica de $\pm 0,0001$ g de precisión, de la marca Mettler Toledo.

Para esto se siguen los siguientes pasos (Spiazzi y otros, 2000):

- Se pesan 3 servilletas secas de papel grueso dobladas en cuatro.
- Las mismas se colocan sobre un pedazo de papel metálico y dentro de un recipiente plástico tapado.
- Sobre las servilletas se coloca la muestra congelada del período de almacenamiento que se analiza, manteniéndose el recipiente convenientemente tapado. Se procede a la descongelación de la muestra (los repollitos y la papa, durante 4h y, la carne y la zanahoria, durante 6h) en una cámara frigorífica de temperatura constante (de 0°C para la carne y de 4°C para las hortalizas), sin la presencia de corrientes de aire y manteniendo la humedad ambiental aproximadamente constante.

- Al terminar la descongelación, se secan, sin presionar, las muestras con las servilletas y se pesan las mismas húmedas, comprobándose que el papel metálico inferior no tiene humedad.

El exudado para cada período de almacenamiento se determina por la diferencia de pesada entre las servilletas húmedas y las servilletas secas, expresándose en porcentaje con respecto a la masa inicial.

La expresión matemática para su cálculo es:

$$m(ex) = [m(hum) - m(se)]100 / m(in) \quad (2.1)$$

donde:

$m(ex)$: Porcentaje de exudado de la muestra.

$m(se)$: Masa de las servilletas secas, en gramos.

$m(hum)$: Masa de las servilletas que han absorbido la humedad debido a la descongelación de la muestra depositada encima de ellas, en gramos.

$m(in)$: Masa de la muestra inicial inmediatamente después de congelada, en gramos.

2.2.7. Determinación del color.

La medición del color de las muestras se hace tanto cualitativa como cuantitativamente (Lozano, 1978; García, 1999; Agnelli y Mascheroni, 1999).

Cualitativamente, se registran las apreciaciones del color tomando como patrón de referencia el color del alimento fresco. Se observa principalmente la presencia de manchas pardas y/o decoloraciones.

Cuantitativamente, se miden en un colorímetro Minolta CR-300 los parámetros definidos por la CIE en 1976: luminosidad (L^*), enrojecimiento (a^*) y amarillamiento (b^*) siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

En la calibración se utiliza el patrón blanco que trae el equipo. Luego se emplea el patrón de color correspondiente al color del alimento para comprobar la precisión de la medición.

Se tiene en cuenta que la cantidad de muestra utilizada pueda cubrir toda la pantalla, luego que es presionada ligeramente.

Se calculan para cada muestra los parámetros:

$$Hue = color(gra dos) = \arctg(b/a) \quad (2.2)$$

$$Croma(a dimensional) = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

$$a^* / b^* (cociente a dimensional) \quad (2.4)$$

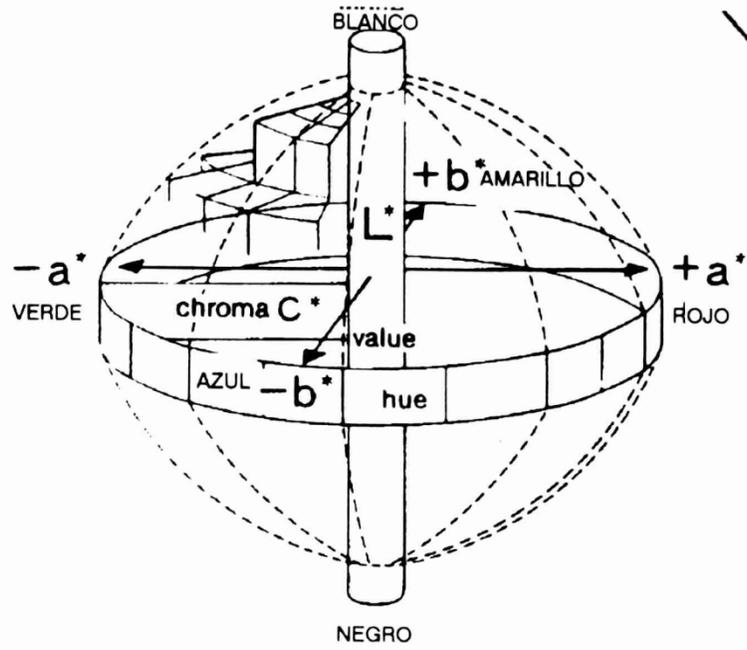


Figura 2.3. Carta de color L^* , a^* , b^* del sólido.

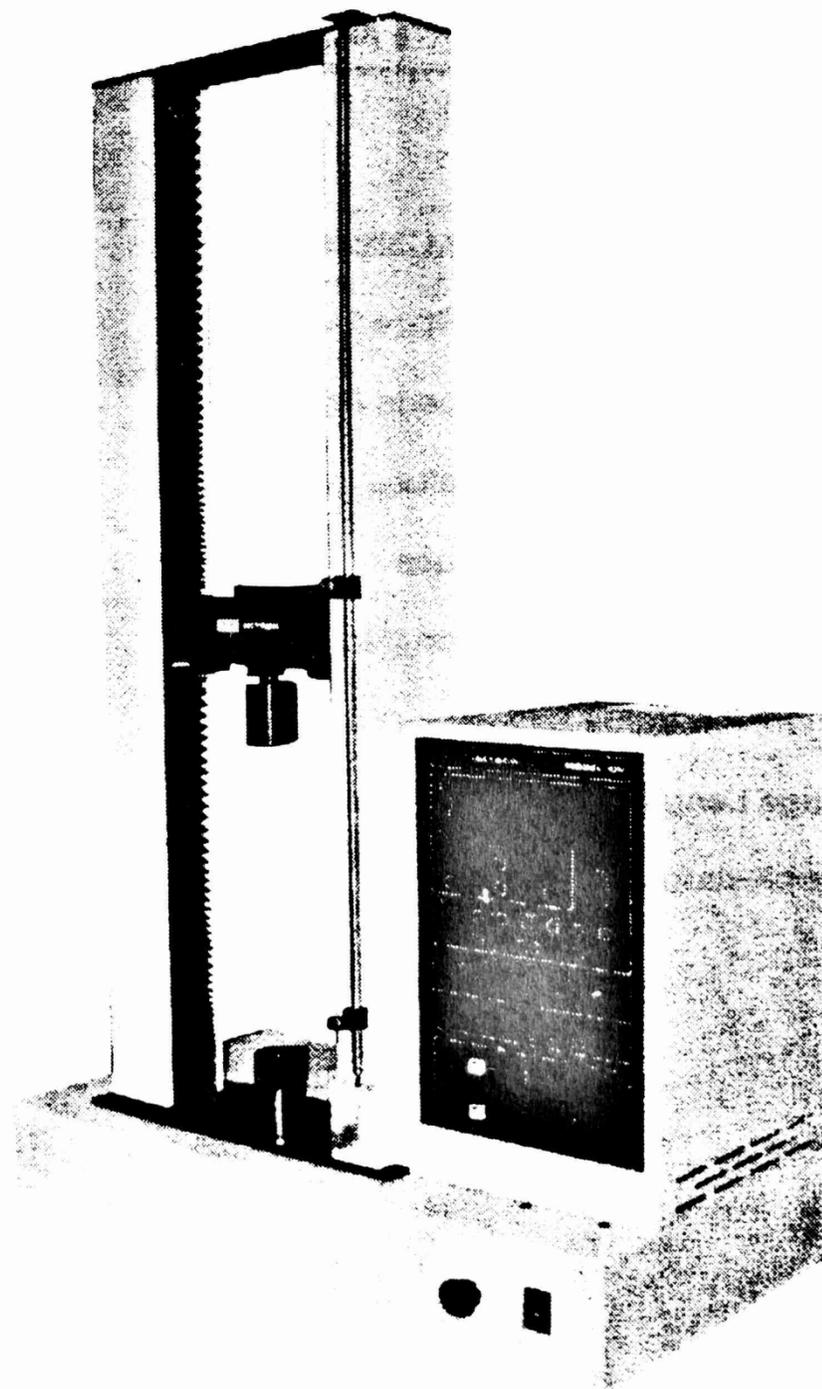


Figura 2.4. Prensa universal marca INSTRON, modelo 1011.

2.2.8. Determinación de la textura (fuerza máxima).

Se utiliza una prensa universal INSTRON, modelo 1011 (ver figura 2.4), con los accesorios correspondientes al estudio realizado (Freeman y otros, 1992; Bértola y otros, 1994; Agnelli y Mascheroni, 1999).

Para los repollitos de Bruselas se mide la resistencia a la tensión mediante la cuchilla de Warner-Bratzler. Se trabaja con una celda de 500 N, empleando una velocidad constante del equipo y de la cartilla de registro de 100 mm/min. Se realiza la calibración por peso muerto (se emplea una pesa de 50 N). Se registra la fuerza máxima por unidad de área.

Para la papa y la zanahoria se mide la resistencia a la compresión mediante la celda de Kramer (se dispone de una sola capa de muestra dentro de la celda). Se trabaja con una celda de 5000 N y la calibración es electrónica. Se mide la fuerza máxima utilizando una velocidad de compresión y de la cartilla registradora de 100 mm/min.

En cada determinación (exudado, color y textura) se analizan tres muestras, cada una de forma independiente y en las dos determinaciones primeras la lectura se hace por duplicado, según los métodos establecidos por Chaves, 1997.

2.2.9. Evaluación sensorial del color, textura y sabor.

Se realiza una prueba “afectiva” (Reyes, 1997) para compararla con los resultados de las mediciones instrumentales de diferentes parámetros de calidad de los alimentos, relacionados con su vida útil.

Para las pruebas de evaluación sensorial (color, textura y sabor) se emplea un método comparativo con su correspondiente duplicado (D.E.S.A. – I.S.E.T.A., 1991) utilizándose:

- Un panel semientrenado conformado por 20 voluntarios como mínimo.
- Una planilla de evaluación como la que se muestra en el Anexo 3.
- El método de escala de calificación hedónica normal, modificada: 0-4 (Anexo 3).

2.2.9.1. Preparación de las muestras.

Las **muestras a evaluar** son:

- ❖ Alimento fresco obtenido directamente del mercado el día del análisis.
- ❖ Alimento almacenado descongelado el día del análisis.

Se preparan las muestras antes de realizarle las pruebas de evaluación sensorial en la cocina ubicada en el mismo lugar del estudio. Dependiendo del producto, se les realiza la siguiente preparación:

1. La carne, en forma de esfera de 3 cm de diámetro, se achata. Se unta con aceite común la superficie de una bandeja donde se coloca la muestra y se cocina en el horno un minuto por cada lado, ayudándose en la manipulación de un tenedor. La aparición del color marrón de carne cocida indica que el proceso ha terminado. La misma se sirve caliente y se evalúa su color interior.

2. Las hortalizas se cocinan en agua hirviendo (Mokrosinska y Niedzielski, 1990), en un recipiente que garantiza una alta relación de volumen de agua/volumen de producto. El tiempo de cocción se mide desde que comienza la ebullición. Los mismos para cada alimento se establecen previamente y son:

- ❖ 10 min para los repollitos de Bruselas frescos y 2 min para los almacenados.
- ❖ 6 min para los dados de papa frescos y 3 min para los almacenados.
- ❖ 8 min para los dados de zanahoria frescos y 3 min para los almacenados.

Finalizado el proceso, todas las hortalizas se dejan enfriar, presentándose a los miembros del panel cuando éstas se aproximan a la temperatura ambiente.

2.2.9.2. Procedimiento.

El examen se lleva a cabo en un laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de los Alimentos (CIDCA) de La Plata, Argentina. El panel está formado por investigadores del mismo, de los cuales ninguno está entrenado en la evaluación sensorial pero todos han participado anteriormente en pruebas de aceptación por consumidores realizadas en dicho instituto con otros alimentos, que no son los de estudio, y poseen conocimientos especializados en alimentos, por las tareas inherentes a los mismos.

Las dos muestras y por ensayos duplicados se presentan en bandejas plásticas a los miembros del panel en forma independiente. Estos tienen a su disposición cubiertos, servilletas y agua potable a la temperatura ambiente y luego de analizar ambas muestras por separado se completa la planilla confeccionada (ver Anexo 3).

2.2.10. Contenido de vitamina C de la papa y de los repollitos de Bruselas.

El contenido de vitamina C (ácido L-ascórbico) se mide utilizando un método colorimétrico de determinación rápida presentado en el Anexo 4.

2.3. ANALISIS ESTADISTICO

Los resultados obtenidos se procesan estadísticamente obteniendo la media y la desviación estándar. Para esto se emplea el programa EXCEL versión 5.0.

La variación en el tiempo de los mismos y la determinación de si la misma es significativa o no se estudia mediante un análisis de varianza (ANOVA), considerándose un 95 % de nivel de significación ($\alpha = 0,05$). Las medias se comparan mediante un examen de menor diferencia significativa (L.S.D.), empleando el programa de computación estadístico SYSTAT para WINDOWS, versión 5.0.

En la caracterización cinética, lo anterior se hace para cada temperatura, cada alimento y cada uno de los parámetros de calidad medidos. Igualmente, se les aplica regresión lineal, considerando tanto orden cero como orden uno de velocidad de reacción para la variación de cada parámetro de calidad durante el almacenamiento.

3. FUNDAMENTOS Y METODOS TEORICOS

3.1. ASPECTOS TEORICOS SOBRE CALIDAD DE ALIMENTOS CONGELADOS

3.1.1. Concepto de calidad.

La calidad de un alimento o producto alimenticio no es un concepto absoluto y, por lo tanto, no puede aplicarse un único criterio para evaluar la calidad de cualquier alimento.

Incluye varios aspectos, como son: las propiedades sensoriales, la composición del alimento, las características nutritivas, las propiedades físicas, el crecimiento microbiano y otros.

Suele evaluarse mediante la evolución de los “indicadores de calidad” del alimento. Idealmente, este indicador debe ser un atributo que caracteriza la calidad del alimento y que se pueda medir con suficiente precisión, facilidad y sea reproducible.

3.1.2. Congelación y almacenamiento.

La congelación se utiliza en la conservación de los alimentos ya que inhibe el desarrollo de los microorganismos que producen el deterioro y de los patógenos. Además, las bajas temperaturas hacen más lentas las reacciones bioquímicas y enzimáticas tanto por el descenso de la temperatura en sí como por la remoción del agua en forma de hielo, lo cual reduce la actividad acuosa. Sin embargo, la formación de cristales de hielo puede originar un deterioro de la textura del tejido, que depende de la naturaleza de las células del parénquima y de los demás componentes estructurales del alimento en particular.

Los alimentos congelados pueden sufrir el deterioro de la calidad durante su almacenamiento y distribución. Las modificaciones que se producen en los artículos congelados durante su almacenado son, con frecuencia, difíciles de diferenciar de las alteraciones originadas en el curso de la congelación. Los procesos biofísicos y bioquímicos iniciados durante la etapa de congelación se acentúan o a veces se ponen de manifiesto durante el almacenado en ambiente congelado (Gruda y Postolski, 1986).

Se sabe que, si bien la congelación efectuada en condiciones controladas, no causa un deterioro importante del alimento pues si el producto congelado es descongelado de inmediato casi no puede distinguirse del producto fresco (Jul, 1969), tampoco aumenta su calidad original.

La calidad del alimento después de procesado depende fundamentalmente de la calidad de las materias primas utilizadas al inicio. Si se observan las regulaciones requeridas con la materia prima y la tecnología, se puede limitar el deterioro y las propiedades del producto congelado ser muy semejantes a las del alimento fresco.

Durante el almacenamiento, las pérdidas de calidad pueden ser considerables pero no siempre es así. Esto se comprueba cuando se comparan con las pérdidas que sufre el alimento en su preparación posterior, por ejemplo, en la cocción de verduras se pierde una cantidad de sustancias nutritivas superior a la atribuible al almacenamiento.

3.1.3. Deterioro de la calidad.

Las pérdidas de calidad de un alimento congelado están dadas por los cambios físicos y químicos que se producen en el mismo con respecto al alimento fresco. Algunos de estos cambios son:

- **Recristalización.** Es uno de los cambios físicos más importantes que se producen durante el almacenamiento. Consiste en el aumento del tamaño de los cristales grandes a expensas de los pequeños, como consecuencia de la descongelación de los cristales pequeños (tienen mayor energía superficial y, por tanto, mayor tendencia a disolverse) y la recristalización preferencial sobre los cristales de mayor tamaño bajo la influencia de la diferencia de tensión parcial (Bevilacqua y otros, 1979). Las causas principales de la recristalización son las distintas velocidades de congelación, inevitables, dentro del producto, lo que a su vez provoca diferencias en el tamaño y localización de los cristales, así como las oscilaciones térmicas en las cámaras frigoríficas de almacenamiento de congelados. La recristalización origina alteraciones de la estructura de los tejidos, las que se incrementan con el aumento de la temperatura ambiente y de las frecuencias y amplitudes de las fluctuaciones de la misma. Tras el descongelado se manifiestan estas alteraciones por una disminución de la consistencia de los productos y una mayor pérdida de jugos propios del alimento.
- **Desnaturalización de proteínas.** Consiste en la modificación de las estructuras secundaria, terciaria o cuaternaria de la proteína. Se manifiesta de varias maneras: el aumento de la susceptibilidad a la hidrólisis por enzimas proteolíticas, la disminución de la actividad biológica de las enzimas, el incremento de la viscosidad y el incremento de la reactividad química (Wagner, 1986). La velocidad a que se producen cualesquiera de los cambios descritos es función de la temperatura del ambiente de almacenamiento. En los productos cárnicos congelados, la desnaturalización proteica del músculo se traduce en una disminución de la capacidad de retención del agua, lo que origina un incremento del exudado y afecta, principalmente, la ternura.
- **Oxidación de lípidos.** Consiste en la autooxidación e hidrólisis de la grasa intramuscular presente en los diferentes tipos de carnes. Se producen los aldehídos, las cetonas y los ácidos de bajo peso molecular que imparten un olor y sabor a rancio que provoca que el consumidor rechace el producto.

La intensidad de la oxidación de las grasas en la carne congelada depende, entre otros factores, de las condiciones tecnológicas, intensificando dicha oxidación el picado y la adición de sal a la misma. También es sumamente dependiente de la composición del alimento (Añón, 1990).

Las alteraciones del olor y sabor de las verduras congeladas, sobre todo si no se escaldaron, también están provocadas por procesos que tienen lugar en la fracción de grasa, muy pequeña (hasta el 0,6 %) de estos artículos (Fricker, 1969).

- **Textura.** Está vinculada a la calidad estructural del alimento, o sea, a la turgencia de las fibras vegetales, que confiere firmeza y succulencia, o a la ternura del músculo

cárnico. Los cambios de textura están relacionados con las reacciones con los polisacáridos o las proteínas (Van Arsdel y otros, 1969).

- Aspecto. Se relaciona con cualquier cambio del alimento con respecto a la apariencia del alimento fresco, aunque no signifique una disminución de la calidad nutritiva del mismo. Lo anterior es detectado por el consumidor y se refleja en una menor capacidad de venta. Los cambios más importantes son los de color, que se manifiestan de maneras diferentes:

⇒ Cambios del color natural de algunos constituyentes como cuando pasa la clorofila a feofitina, clorofilina o feofórbido en algunos vegetales, variando el color de verde natural a diferentes variantes cromáticas que dependen del color de los respectivos derivados. Entre los derivados están: la clorofila a (de color verde azulado), la clorofila b (verde amarillo), la feofitina (entre verde grisáceo y castaño), la clorofilina (verde claro) y el feofórbido (de color castaño), todos indeseables.

En las carnes rojas se produce la oxidación de la mioglobina a metamioglobina, que les da un tono pardo, desagradable (Lanari & Zaritzky, 1991). El desarrollo de tonos oscuros en los bastones de papa, producidos por reacciones de pardeamiento, hace que se emplee, a veces, antioxidantes para preservarlas por un período más largo.

⇒ La temperatura y el pH son factores capaces de influir de forma decisiva sobre la intensidad de las transformaciones cromáticas que acontecen en las verduras congeladas durante su almacenado, discurrendo estas alteraciones, en principio, por vías no enzimáticas (aumentando la temperatura en 2,8°C, disminuye la estabilidad del color unas 2 veces, aproximadamente; elevando el pH, aumenta la estabilidad del color, según Levenspiel, 1976). Para muchos solutos, el pH del sistema es una función de la temperatura, inclusive a temperaturas de congelación (Taylor, 1981).

⇒ Los cambios de color de los productos congelados pueden ser el resultado de la desecación superficial del artículo congelado. Con un ligero desecado la superficie de la carne se colorea de un rojo castaño; las verduras pierden su brillo natural y se tornan mates. Cuando la desecación es muy acusada, la superficie adopta un color amarillo-gris (Gruda y Postolski, 1986).

- Alteraciones enzimáticas. Es difícil apreciar una determinada regularidad en el comportamiento de las enzimas en los productos congelados, siendo el resultado final consecuencia de la acción de muchos factores (características bioquímicas de los productos inmediatamente antes de la congelación, parámetros de los procesos tecnológicos, etc.). En las frutas y verduras congeladas se produce, como consecuencia de procesos enzimáticos (ascorbina y otras oxidasas), una disminución del contenido de sustancias reductoras, incluida también la vitamina C (Barret y Theerakulkait, 1995).
- Valor nutritivo. El cambio más desfavorable que podría ocurrir es la pérdida de vitaminas como la C, la B y las tiaminas. Varios estudios han comprobado que el

valor nutritivo de las proteínas y los lípidos no se ve afectado por la congelación y el posterior almacenamiento (Fennema y otros, 1973).

⇒ Las vitaminas son muy lábiles y degradables químicamente. Generalmente, la pérdida de vitaminas es causada: en el ácido ascórbico en los vegetales, por el escaldado que se les realiza previo a la congelación y, en la vitamina B en los productos cárnicos, por el exudado que eliminan después de la descongelación.

Las transformaciones del ácido ascórbico en las verduras congeladas estriban en la oxidación hasta ácido dehidroascórbico y ácido 2,3-dicetoglucónico, siendo fisiológicamente activos los dos primeros compuestos, cuya suma se conoce como vitamina C (Deneke y otros, 1978).

⇒ La cuantía de las pérdidas de vitamina C está condicionada, en las verduras congeladas, a la temperatura y al tiempo. Estudios hechos en Polonia han demostrado que las mermas de vitamina C son bastante menores en las verduras escaldadas antes de congelar con respecto a las que no lo fueron pues estabiliza la vitamina C.

- Pérdidas de masa y alteraciones de la calidad por desecación. Las mermas de masa se producen por sublimación del hielo a partir de la capa superficial del producto congelado. La desecación así generada durante el almacenado constituye, si se tienen en cuenta los largos plazos de depósito de los productos a granel o de los artículos envasados en materiales permeables al vapor de agua, una de las causas más importantes de alteración de la calidad de los alimentos congelados (Añón y Calvelo, 1978). En el depósito en congelación viene determinada la velocidad de sublimación por gran número de factores variables, los cuales constituyen el microclima de la cámara frigorífica. En los modernos depósitos refrigerados, la cuantía de la desecación depende, sobre todo, de la diferencia existente entre la temperatura de evaporación del fluido refrigerante y la del aire del almacén. Toda oscilación de la temperatura dentro de la cámara acentúa el proceso de sublimación durante el almacenado.
- Crecimiento de microorganismos. Los alimentos son congelados con una pequeña población microbiana, muy por debajo de los límites de aceptabilidad del producto, que se mantiene parcialmente estable durante la congelación y el almacenamiento y que comienza a multiplicarse cuando el alimento es descongelado. Una parte de los microorganismos contenidos en el producto fresco se inactiva durante el escaldado y la congelación y otra parte durante el depósito en estado congelado. La disminución de los microorganismos a bajas temperaturas es un lento proceso que cursa de manera diferente de acuerdo con la clase de microorganismos, composición y propiedades del producto y parámetros tecnológicos. Por debajo de -12°C no se produce el crecimiento microbiano pero si la temperatura supera ese valor, aún por debajo de 0°C , se observa la lenta reproducción de bacterias psicrófilas que pueden ocasionar cambios del color o de la textura aunque no representen un riesgo para la salud. Debe señalarse, sin embargo, que inclusive cuando se anula por entero la proliferación microbiana, el producto congelado sufre una serie de alteraciones de lenta producción debidas a las enzimas presentes de origen bacteriano.

Está respaldado por numerosas investigaciones que las bacterias grampositivas prevalecen en los productos congelados. Sin embargo, según Michener, 1968, los gérmenes responsables de intoxicaciones alimentarias no se desarrollan a bajas temperaturas (*Clostridium botulinum* tipos A, B, C < 10°C, tipo E < 3,3°C; *Staphylococcus aureus* y *Salmonella* < 6,7°C).

3.1.4. Otros conceptos relacionados con la calidad.

Conservabilidad con Alta Calidad. Para cada producto y para cada zona de temperaturas existe un determinado espacio de tiempo tras cuyo intervalo se presentan las primeras alteraciones apreciables de calidad. Según el International Institute of Refrigeration, 1972, este plazo de tiempo se llama “Conservabilidad con Alta Calidad” o “High Quality Life” (H.Q.L.). Generalmente, este tiempo es mayor cuanto más alta es la calidad inicial del producto congelado y cuanto más baja es la temperatura del almacén.

Plazo admisible de depósito. Es un término más práctico. Se trata del tiempo que transcurre entre la congelación y el momento en que la merma de calidad alcanza los límites de utilización de los productos (falta de aptitud para la venta y para la elaboración de los productos). Este plazo es con frecuencia de tres a cinco veces mayor que la H.Q.L.

Vida útil. Se define como el tiempo desde la cosecha hasta que el consumidor pudiera considerar el producto inaceptable (Man y Jones, 1994).

Vida útil de almacenamiento o Practical Storage Life (P.S.L.). Es el tiempo de almacenamiento al cabo del cual algún cambio en uno de los índices de calidad del alimento es detectado por el consumidor haciendo al producto indeseable.

Tolerancia tiempo - temperatura de los alimentos congelados. Las fluctuaciones de poca amplitud en la temperatura del aire, que se presentan durante el proceso normal de funcionamiento, originan muy pequeña variación de la temperatura de los productos, principalmente si están contenidos en cajas, y no generan alteraciones cualitativas importantes. No es el caso de las fluctuaciones de gran amplitud o los saltos térmicos que pueden ocurrir durante la carga de las cámaras, el transporte, etc.

Según el programa T.T.T. (Tolerancia Tiempo-Temperatura de los Alimentos Congelados) se formula la tesis de que con fluctuaciones de la temperatura que no sobrepasen el límite térmico de crecimiento de los microorganismos (-10 ~ -12°C) puede admitirse la media aritmética de las temperaturas como decisiva del tiempo de almacenamiento. Asimismo, se considera que las pérdidas de calidad por períodos sucesivos a distintas temperaturas son acumulativas pudiéndose las calcular según relaciones matemáticas ya establecidas.

3.2. METODO DE CARACTERIZACION CINETICA Y CALCULO DEL DETERIORO DE LA CALIDAD

3.2.1. Consideraciones cinéticas.

Con el propósito de realizar una caracterización cinética del deterioro de la calidad de alimentos almacenados congelados se utilizan los datos de variación de los parámetros de calidad (A) medidos a distintos tiempos (t) a dos temperaturas constantes (T), durante el almacenamiento, teniendo en cuenta estudios registrados en la bibliografía (Labuza, 1980; Taoukis y Labuza, 1989; Nelson y Labuza, 1994).

La siguiente expresión describe de manera general la velocidad de una reacción (Mizrahi y Karel, 1978):

$$\pm dA / dt = k_T A^{n'} \quad (3.1)$$

En dependencia de que A aumente o disminuya con el t de almacenamiento, la constante cinética de velocidad de reacción (k_T) será mayor o menor que cero, respectivamente. El parámetro A puede corresponder a la concentración de un componente, al valor de un índice de calidad (color, textura u otro), etc.

Lo que indica que para predecir la velocidad de deterioro en un momento dado es necesario conocer el orden de reacción (n'), la k_T y el valor de A.

La constante cinética, la cual se informa para una temperatura específica, es un parámetro que no sólo depende de la temperatura sino que resume el efecto de una gran cantidad de factores, los cuales pueden agruparse en dos categorías: factores ambientales y factores de composición (Gilbert, 1985 y Saguy y Karel, 1980).

El valor de k_T para dos temperaturas es calculado analizando previamente el orden de reacción. Utilizando los datos experimentales de A vs t, se estudia el modelo 3.1 para orden cero y para primer orden. En el primer caso se estima la variación de A contra el tiempo y en el segundo el logaritmo de A, tomándose la recta que mejor ajuste luego de la regresión lineal. Para el ajuste se emplea un programa estadístico de computación.

Mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius se puede calcular la energía de activación (E_{ac}) y el factor preexponencial de Arrhenius (k_0) según:

$$k_T = k_0 \exp(-E_{ac} / RT) \quad (3.2)$$

Para **caracterizar un mecanismo de deterioro** se consideran constantes la E_{ac} y el k_0 en un rango de temperaturas (Nelson y Labuza, 1994) por lo que se puede plantear:

$$k_{-18^\circ C} = k_0 \exp[-E_{ac} / (R.255)] \quad (3.3)$$

$$k_{-60^\circ C} = k_0 \exp[-E_{ac} / (R.213)] \quad (3.4)$$

Mediante aplicación de la metodología propuesta por Bolumen, 1998, dividiendo la ecuación 3.3 entre la 3.4 y considerando la constante R igual a 8,314 J/mol se obtiene la

siguiente ecuación, la cual es válida siempre que se sustituyan la $k_{-18^{\circ}\text{C}}$ y la $k_{-60^{\circ}\text{C}}$ correspondientes a cada parámetro de calidad:

$$E_{ac} (J / mol) = R.1293,21.\ln(k_{-18^{\circ}\text{C}} / k_{-60^{\circ}\text{C}}) \quad (3.5)$$

El valor de E_{ac} obtenido experimentalmente se compara con los valores reportados en la bibliografía para comprobar la validez del mismo, siguiendo el criterio de que debe estar dentro del rango de 2000~30000 J/mol (Taoukis y Labuza, 1989).

Para calcular el factor preexponencial de Arrhenius, se despeja de la ecuación 3.3.

3.2.2. Cálculo del deterioro de la calidad.

El tiempo y la temperatura de almacenamiento son factores que afectan la calidad de los alimentos congelados, siendo necesario predecir las pérdidas de calidad como una función de las variaciones térmicas durante el almacenamiento (Salvadori y Mascheroni, 1995).

Si se denota a la calidad inicial como A_0 y a la calidad remanente del alimento congelado como A , la variación de la calidad en función del tiempo de almacenamiento, considerando orden de reacción cero, se puede expresar matemáticamente, por las ecuaciones 3.1 y 3.2, de la siguiente forma:

$$dA / dt = k_T = k_0 \exp(-E_{ac} / RT) \quad (3.6)$$

Agrupando convenientemente e integrando se obtiene una **ecuación general de cálculo del deterioro**:

$$\int_{A_0}^{A_t} dA = f(A) = k_0 \int_0^t \exp(-E_{ac} / RT) dt \quad (3.7)$$

3.2.2.1. Durante almacenamiento a temperatura constante.

Para calcular el deterioro a temperatura constante se resuelve de forma analítica la integral de la ecuación 3.7.

Sustituyendo para cada alimento los valores de E_{ac} , k_0 y A_0 , así como la T a la que se ha almacenado el producto, se obtiene el valor del parámetro de calidad (A_t) que mejor expresa el deterioro, para cada alimento, al cabo de un tiempo de almacenamiento.

$$A_t = A_0 + k_0 \exp(-E_{ac} / RT) \int_0^t dt \quad (3.8)$$

3.2.2.2. Durante almacenamiento a temperatura variable

En general, el valor de la función de calidad, $f(A)$, a un tiempo dado, bajo condiciones ambientales oscilantes puede ser estimado a partir de la expresión más general de 3.7:

$$f(A) = k_0 \int_0^t \exp[-E_{ac} / R T(t)] dt \quad (3.9)$$

Ahora, T es una T(t), o sea, es la temperatura en función del tiempo (Fu y Labuza, 1997).

A partir del conocimiento de la historia térmica del producto, considerando que la temperatura para cada intervalo (T_n) se mantiene prácticamente constante dentro de dicho intervalo y que el tiempo total de almacenamiento se puede dividir en intervalos iguales de pequeña duración (n) respecto a la duración total del almacenamiento, se puede resolver de forma numérica la integral de la ecuación 3.7:

$$A_t - A_0 = k_0 n \sum_{t=0}^t [\exp(-E_{ac} / R T_n)] \quad (3.10)$$

Para largos períodos de almacenamiento en condiciones aproximadamente constantes de funcionamiento del equipo y del tipo de estiba utilizado, es posible considerar un patrón de variación periódica, por ejemplo mensual, de las temperaturas de los alimentos almacenados (T_{ali}) en el tiempo. Esto hace posible que se pueda calcular el deterioro para un mes y luego multiplicar ese factor (i) por 1, 2, 3, 4 y 5 para determinar el deterioro (Det) al cabo 1, 2, 3, 4 y 5 mes, respectivamente.

Para calcular el deterioro de la calidad y la calidad puntual de cada alimento a lo largo de un intervalo de tiempo, a partir del conocimiento de las historias térmicas ocasionadas por la variación de la T_{air} durante el almacenamiento, las siguientes expresiones generales se pueden emplear:

$$Det_{(1\text{ mes})} = A_{(1\text{ mes})} - A_{(0\text{ mes})} \quad (3.11)$$

$$Det_{(i\text{ mes})} = A_{(i\text{ mes})} - A_{(0\text{ mes})} = i \cdot Det_{(1\text{ mes})} \quad (3.12)$$

$$A_{(i\text{ mes})} = Det_{(i\text{ mes})} + A_{(0\text{ mes})} \quad (3.13)$$

3.3. OBTENCION DEL MODELO PREDICTIVO DE LA HISTORIA TERMICA

La transferencia de calor en un sólido, como una placa muy fina respecto de su largo y ancho, sometido a cambios en las condiciones externas (T_{air}), puede ser expresada por:

$$\rho C_p \partial T / \partial t = k \partial^2 T / \partial x^2 + \partial k / \partial x \partial T / \partial x \quad (3.14)$$

donde:

ρ : Es la densidad del sólido.

C_p : Es la capacidad calorífica específica del sólido, a presión constante.

t : Es el tiempo de almacenamiento.

k : Es la conductividad térmica del sólido.

T : Es la temperatura del sólido.

x : Es la dimensión del sólido a través de la cual tiene lugar la transferencia de calor.

La expresión 3.14 asume que pueden ser variables ρ , C_p , y k y se establecen las siguientes condiciones de contorno e inicial (siempre que corresponda $x = L$ a la superficie del sólido y $x = 0$ al centro del mismo):

Condición inicial: $t = 0, \quad \forall x, \quad T = T_0$

Condiciones de contorno: $x = 0, \quad \partial T / \partial x = 0$
 $x = L, \quad \partial T / \partial x = f(T_{air}),$ o sea, $T_{x=L} = f(T_{air})$

En el caso de sistemas heterogéneos y con propiedades variables, como son los alimentos, la ecuación 3.14 no tiene solución analítica.

3.3.1. Fundamentos del uso de las funciones de transferencia.

Para poder predecir de manera simple y precisa la respuesta térmica de los productos almacenados a diferentes fluctuaciones de la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento, es necesario el empleo de algún método analítico, aproximado o numérico que permita realizar el cálculo de las historias térmicas.

Este cálculo, como ya se dijo, resulta difícil (heterogeneidad y estructura de la estiba, empaque externo, cajas internas, espacios de aire y el producto) y es muy complicada una solución analítica o numérica a este problema de transferencia de calor.

La predicción, por medio de las funciones de transferencia “z”, de las fluctuaciones de la temperatura y de la pérdida de calidad de los alimentos almacenados congelados permite caracterizar los sistemas sujetos a la transferencia de calor de forma simple y suficientemente precisa. Hoy en día esta metodología está ampliamente difundida (ASHRAE, 1997) en la resolución de problemas específicos de transferencia de calor en una o varias dimensiones, como son los casos de: Mitalas, 1978; Sanz, 1984; Sanz y otros, 1986; Barakat, 1987; Ceylan, 1987; Mascheroni y otros, 1987; Seem y otros, 1989a, 1989b y Salvadori, 1994. Los diferentes autores utilizan métodos diferentes para obtener las correspondientes funciones de transferencia.

En general, la metodología a seguir consiste en modelar el sistema de interés y obtener la función de transferencia (coeficientes f_n) del mismo. Esto permite posteriormente,

mediante cálculos que se realizan utilizando un programa de computación muy sencillo, predecir las respuestas térmicas del sistema a diferentes perturbaciones externas de la temperatura. La función de transferencia obtenida es válida sólo para un sistema con las mismas o aproximadamente iguales características de transferencia de calor que el modelado. Los coeficientes de la función de transferencia se pueden calcular analíticamente (cuando ello sea posible por las características del sistema), numéricamente o experimentalmente.

3.3.2. Formulación matemática.

Para un sistema lineal, con propiedades físicas que no varían en el tiempo, la relación existente entre una perturbación, $p(t)$, que afecta al sistema y la respuesta del mismo, $r(t)$, queda descrita por una ecuación diferencial lineal como la siguiente:

$$a_0 \frac{d^n r(t)}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} r(t)}{dt^{n-1}} + \dots + a_n r(t) = b_0 \frac{d^m p(t)}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} p(t)}{dt^{m-1}} + \dots + b_m p(t) \quad (3.15)$$

Según la metodología utilizada por Salvadori (1994), se puede obtener una solución, en la cual se considera que, para un sistema particular se puede definir una función de transferencia z , $F(z)$, efectuando el cociente de polinomios entre la respuesta, $R(z)$, y la perturbación, $P(z)$.

$$F(z) = \frac{R(z)}{P(z)} = \frac{r(0) + r(\Delta)z^{-1} + r(2\Delta)z^{-2} + \dots + r(n\Delta)z^{-n} + \dots}{p(0) + p(\Delta)z^{-1} + p(2\Delta)z^{-2} + \dots + p(n\Delta)z^{-n} + \dots} \quad (3.16)$$

El comportamiento dinámico del sistema de estudio queda entonces caracterizado mediante dicha **función de transferencia $F(z)$** , la cual puede ser representada como un polinomio en z^{-n} (ecuación 3.17), cuyos coeficientes son los “coeficientes de la función de transferencia” (f_n), que son específicos del sistema y de las condiciones de transferencia de calor del mismo.

$$F(z) = R(z)/P(z) = f_1 + f_2 z^{-1} + f_3 z^{-2} + f_4 z^{-3} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} f_n z^{-(n-1)} \quad (3.17)$$

El método usual para la determinación de f_n y, consecuentemente, de $F(z)$ utiliza la respuesta del sistema a una señal perturbación patrón o normalizada. Este proceso puede ser desarrollado de forma experimental o, cuando es posible, pueden ser calculados mediante métodos analíticos o numéricos. El tipo más común de señal normalizada es el pulso triangular o doble rampa, de altura I y ancho 2Δ .

Una vez que la función de transferencia es conocida, ésta podrá ser utilizada para la predicción de la respuesta del sistema a cualquier otra perturbación, asumiendo que las características del sistema permanecen invariables (Salvadori y otros, 1994). Para cualquier entrada $e(t)$ cuya transformada z es $E(z)$, la transformada de la respuesta real $s(t)$ es $S(z)$:

$$S(z) = F(z) E(z) = \sum_{n=0}^{\infty} s(n\Delta) z^{-n} \quad (3.18)$$

El valor que toma la respuesta $s(t)$ en el instante $t = n\Delta$ es el coeficiente de z^{-n} en $S(z)$, variable transformada:

$$S_n = S(n\Delta) = f_1 e(n\Delta) + f_2 e((n-1)\Delta) + \dots + f_{n+1} e(0) = \sum_{i=1}^{n+1} f_i e((n+1-i)\Delta) \quad (3.19)$$

En la práctica, $F(z)$, en la ecuación 3.17, se aproxima por un número finito de coeficientes, N . El valor de N afectará la precisión de los resultados predichos. Como regla práctica se establece N de modo tal que:

$$\sum_{i=1}^N f_i \geq 0,99 \quad (3.20)$$

Si N es pequeño y se quiere calcular la respuesta a tiempos largos, de modo tal que n (número de intervalos de tiempo) sea considerablemente mayor que N , en el cálculo de la salida, $s(t)$, para dichos tiempos se desprecia el efecto de los primeros valores de la señal de entrada, introduciendo un nuevo error; pero si se cumple la ecuación 3.20 se estará despreciando coeficientes de muy poco peso. En general, la serie de la ecuación 3.17 es convergente, o sea, a medida que se incrementa n los coeficientes tienden a cero y el error cometido en el cálculo de la respuesta, $s(n\Delta)$, será mínimo.

En el sistema en estudio, de almacenamiento de alimentos, las entradas son las temperaturas del ambiente de almacenamiento de la cámara frigorífica (T_{air}) y las salidas son las temperaturas en puntos característicos de las estibas de los alimentos (T_{ali}). Así, las funciones de transferencia se determinan experimentalmente colocando termocuplas en las posiciones representativas de la historia térmica del sistema y siguiendo la respuesta de dichos puntos (T_{ali}) a la perturbación patrón (pico o escalón) en la temperatura externa (T_{air}).

Es muy importante recalcar que el método de las funciones de transferencia es rigurosamente válido para los sistemas lineales. En el caso de alimentos, esta condición implica valores constantes para las propiedades térmicas (conductividad térmica, capacidad calorífica y densidad) en el rango de interés de la temperatura. Esto es aproximadamente cierto para productos sin congelar o descongelados, o para productos completamente congelados (temperaturas menores que aproximadamente -12°C).

3.3.3. Utilización de las funciones de transferencia para la predicción de la pérdida de calidad.

De la aplicación de la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas distintas se puede obtener:

$$\exp[-E_{ac} / R(1/T_1 - 1/T_2)] \quad (3.21)$$

donde:

T_1 y T_2 : Son dos temperaturas diferentes de almacenamiento del producto.

E_{ac} : Es la energía de activación de la pérdida de calidad

k_{T_1} y k_{T_2} : Son las constantes cinéticas de la reacción de pérdida de calidad, a ambas temperaturas, considerando cinética de reacción de orden cero,
 R : 8,314 J/(mol K).

El cociente de dos vidas útiles (Practical Storage Life - P.S.L.) a temperaturas distintas es inversamente proporcional al cociente de las constantes cinéticas a dichas temperaturas:

$$\theta_{T_2} / \theta_{T_1} = k_{T_1} / k_{T_2} = \exp[-E_{ac} / R(1/T_1 - 1/T_2)] \quad (3.22)$$

donde:

θ_{T_1} y θ_{T_2} : Son los valores de P.S.L. a T_1 y T_2 , respectivamente.

A partir de la ecuación general para el cálculo del deterioro:

$$A_t - A_0 = -k_0 \cdot \int_0^t \exp(-E_{ac} / R.T).dt \quad (3.23)$$

Denotando a T_1 la temperatura para la cual su P.S.L. es θ_{T_1} , se obtiene:

$$A_t = A_0 - \frac{1}{\theta_{T_1}} \int_0^t \exp\left\{ \frac{-E_{ac}}{R} \left[\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_1} \right] \right\} dt \quad (3.24)$$

Cuando la temperatura es constante, se realiza la integral directamente mientras que si la temperatura $T(t)$ es variable, la integral de la ecuación anterior tiene que ser calculada numéricamente, usando los valores predichos mediante las funciones de transferencia de las temperaturas $T(t)$ del alimento para cada incremento ($n\Delta$) del tiempo.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. TEMPERATURA DEL AMBIENTE DE ALMACENAMIENTO VARIABLE

4.1.1. Análisis de las curvas T – t registradas.

Se registra la oscilación de la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento, en el rango aproximado de -22°C y -14°C , y la variación de la misma para los alimentos estudiados a lo largo de los 5 meses de almacenamiento (historia térmica).

En la figura 4.1 se muestran las oscilaciones térmicas típicas sufridas por el aire ambiente y por los alimentos almacenados durante cinco días, presentándose el gráfico sólo para dos productos, para una mejor visualización. La figura 4.2 presenta un mayor detalle de estas oscilaciones y corresponde a un día típico del almacenamiento de los cuatro productos.

Este patrón de oscilaciones de temperatura, impuesto al ambiente de la cámara por la política de control programada, se repitió prácticamente sin variaciones a lo largo del período completo de almacenamiento. En él puede observarse un juego doble de oscilaciones: uno de corto período provocado por las condiciones de control y otro de mayor duración (diaria), originado en la variación de la temperatura del ambiente externo a la cámara.

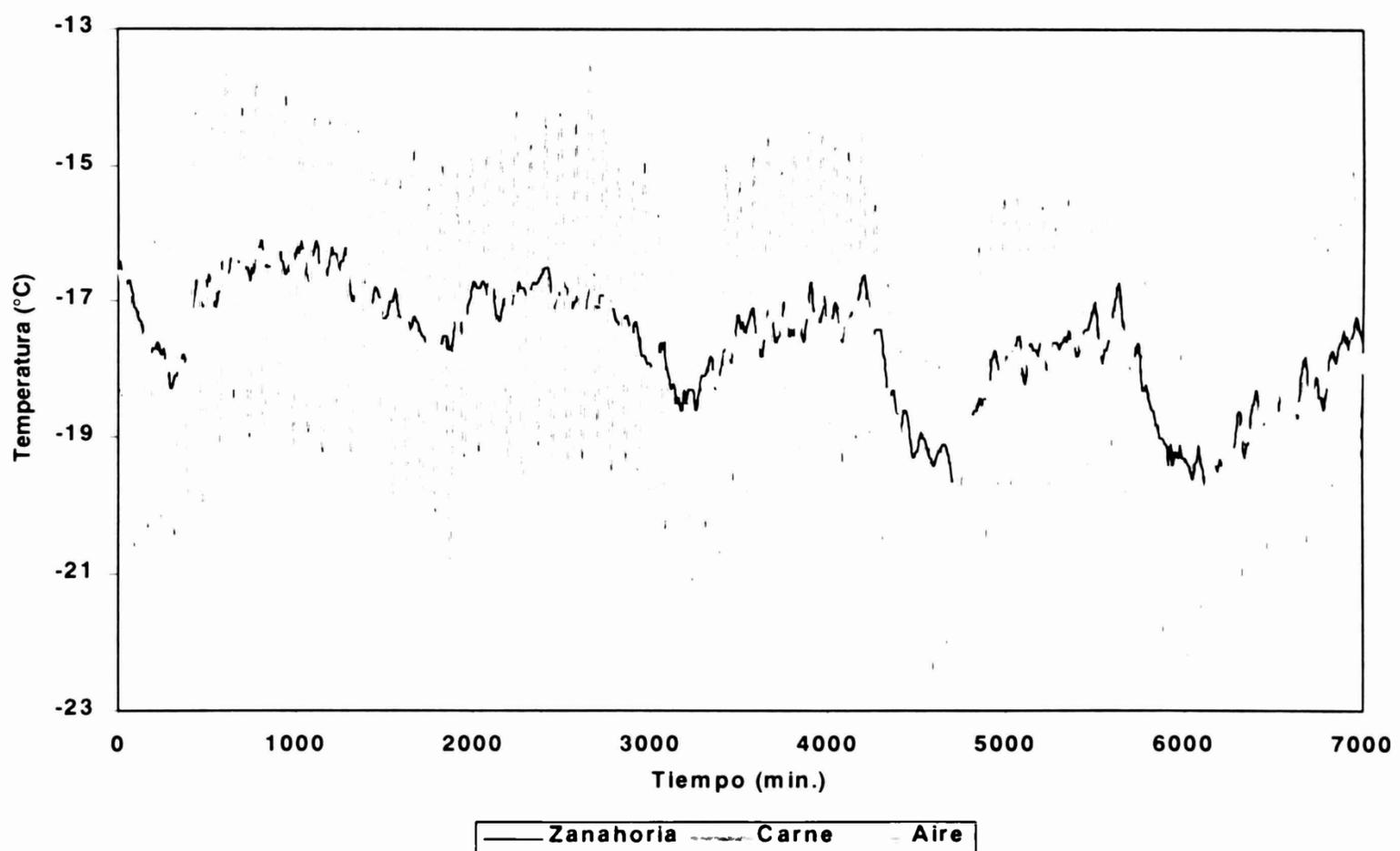


Figura 4.1. Historia térmica típica de cinco días de almacenamiento.

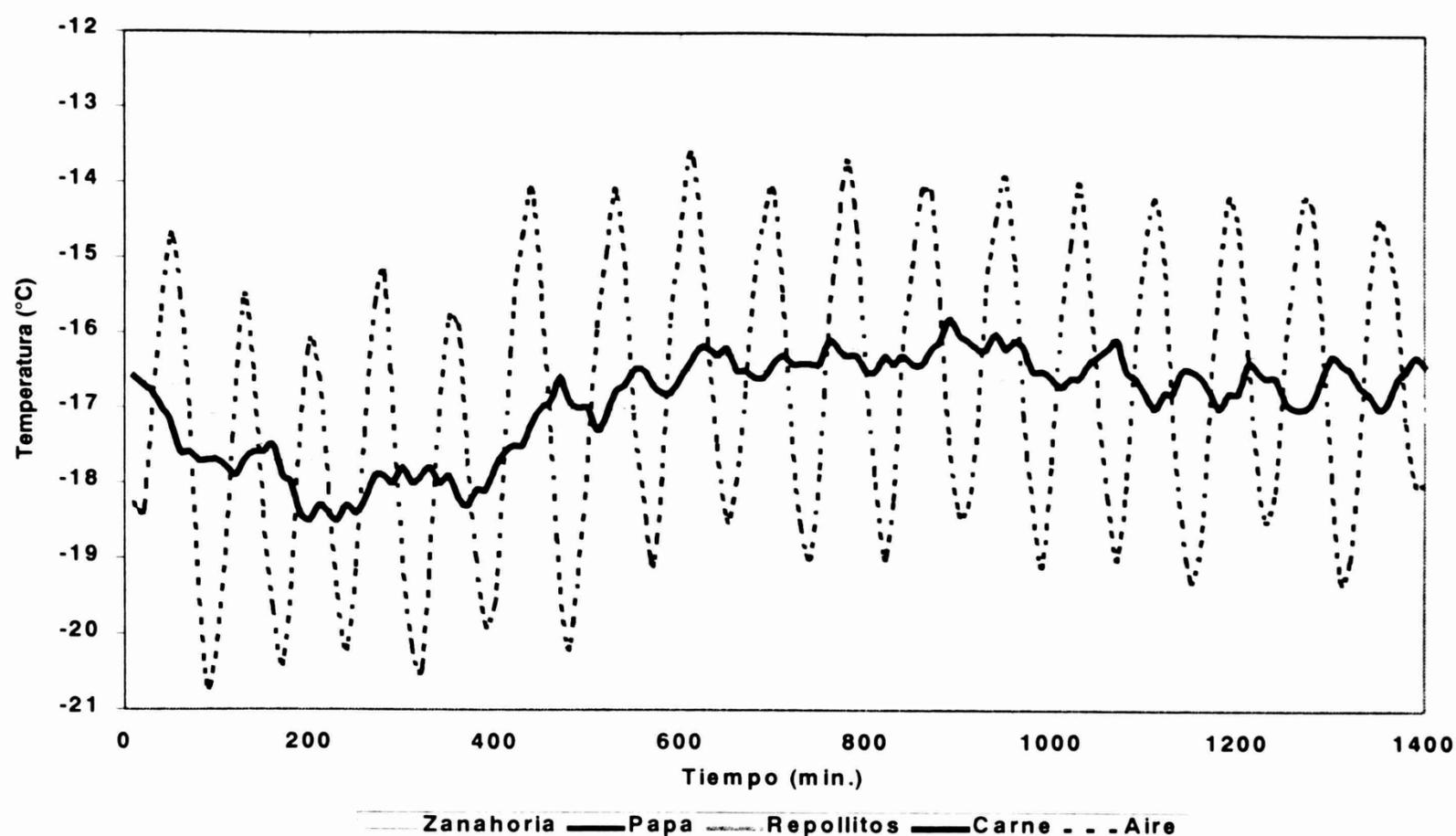


Figura 4.2. Historia térmica de un día típico de almacenamiento.

Del análisis de las historias térmicas se infiere, en primera instancia, que, aunque la temperatura del ambiente de almacenamiento oscila considerablemente, llegando a existir una diferencia entre los valores máximo y mínimo de hasta 7 ú 8 °C, la variación de la temperatura de los alimentos es menor, no superando los 3°C, debido a que la difusividad térmica de los mismos y la acción aislante de las bolsas individuales, del empaque externo y de los espacios de aire existentes en las cajas y el producto retardan la respuesta al cambio exterior (señal externa).

4.1.2. Textura (fuerza máxima) contra tiempo de almacenamiento.

En el Anexo 5 (tablas 1, 2 y 3) se encuentran los resultados de la fuerza máxima de los productos estudiados. La evolución de los resultados de fuerza máxima de compresión de la zanahoria y la papa y de fuerza máxima de tensión de los repollitos de Bruselas con el tiempo de almacenamiento se muestran en la figura 4.3. El análisis de las tablas y de la figura muestra que:

- Para el tiempo igual a cero, alimentos frescos sin congelar, se observa que, en todos los casos, la textura tiene un valor muy superior a la de los mismos después de haber sido congelados y almacenados.
- Mediante un ensayo complementario que se les hace a dichos vegetales (consiste en tomar vegetales frescos, escaldarlos, congelarlos y descongelarlos inmediatamente, midiéndole la textura al fresco y al recién descongelado) se verifica irrefutablemente que es el escaldado más la congelación lo que provoca la disminución brusca de la textura (fuerza máxima), con relación a la del alimento fresco, y no el almacenamiento en condiciones de T_{air} oscilante, cuyo efecto es muchísimo menos importante. Ya Gruda y Postolski (1986) y Sanchez-Pineda-Infantas y otros (1994) señalan que la congelación ocasiona el cambio de las propiedades de la membrana celular, la cual pierde su semipermeabilidad y, tras el descongelado, carece de turgencia. Los valores de fuerza máxima de compresión de los dados de papa y de zanahoria congelados (sin

almacenamiento) y descongelados, resultantes del ensayo complementario, que justifican lo anterior son de 1200 N para la papa y de 2000 N para la zanahoria, los que se incluyen en la figura 4.3.

- Del análisis estadístico de los resultados para las tres hortalizas (ver Anexo 6), se obtiene un $P < 0,05$, lo que indica que hay un efecto significativo del tiempo de almacenamiento sobre la fuerza máxima aunque éste no es muy marcado.
- Al comparar estos valores medios tanto para los datos de zanahoria, los datos de papa y los repollitos de Bruselas, mediante el test L.S.D., cuyos valores se encuentran en dicha figura, se observa el mismo comportamiento, esto es, hay una disminución brusca de la fuerza máxima en el proceso de congelación con respecto a la de los alimentos frescos y luego se mantiene prácticamente constante, oscilando alrededor de los valores de 2332 N para los dados de zanahoria, 1025 N para los dados de papa y 9,2 N/cm² para los repollitos de Bruselas.

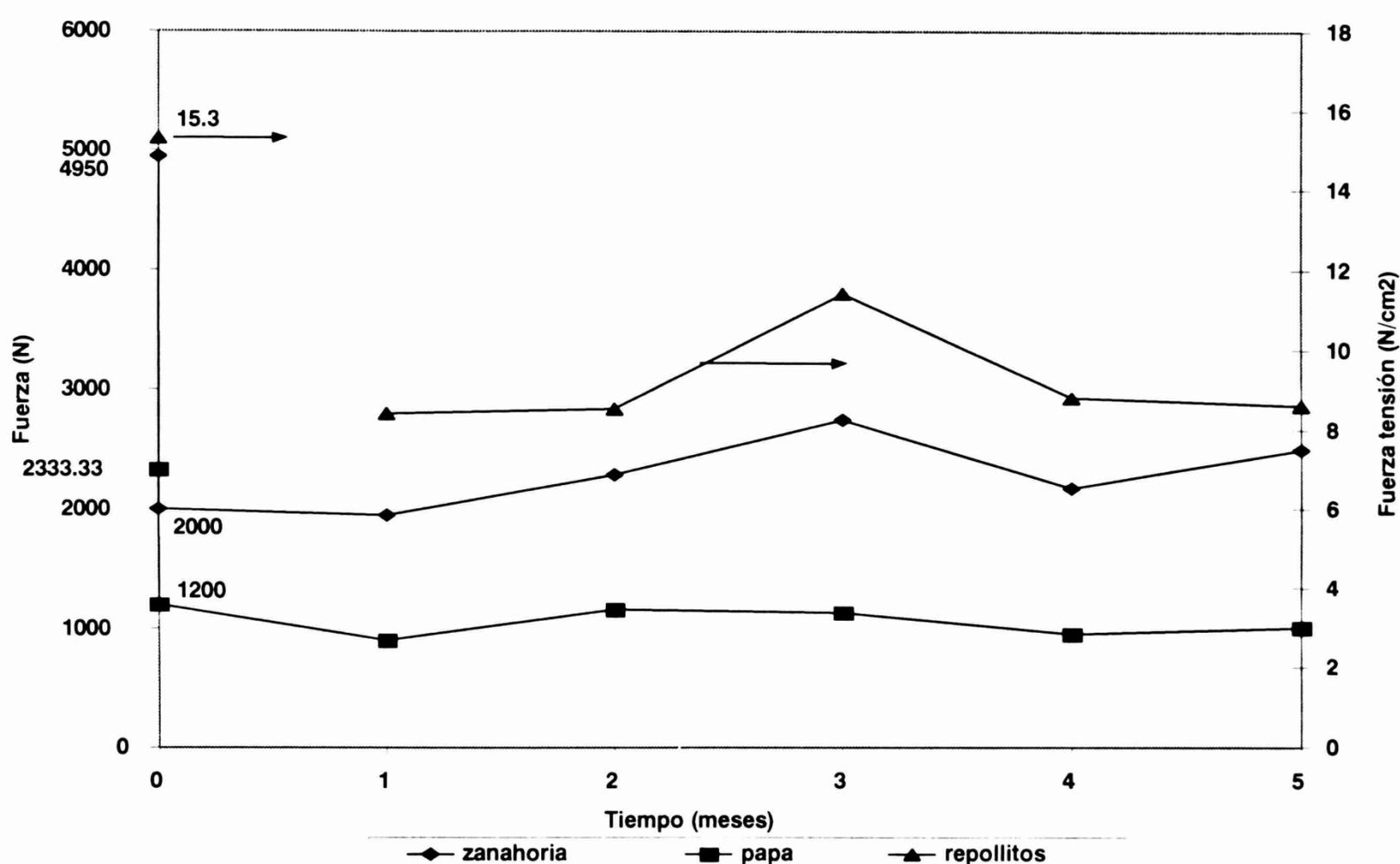


Figura 4.3. Evolución de la fuerza máxima de compresión de la zanahoria y la papa y de la fuerza máxima de tensión de los repollitos de Bruselas durante el almacenamiento a T_{air} oscilante. $LSD_z = 470,4$; $LSD_p = 127,4$; $LSD_r = 0,24$. La flecha indica la ordenada correspondiente.

4.1.3. Textura (fuerza máxima) contra oscilación de la condición térmica (T_{air}) de almacenamiento.

Los valores promedios de fuerza máxima en el quinto mes de almacenamiento para los dados de zanahoria, los dados de papa y los repollitos de Bruselas se indican en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Fuerzas máximas de compresión, de la zanahoria y la papa, y de tensión, de los repollitos de Bruselas, para diferentes condiciones térmicas en el quinto mes de almacenamiento.

Alimento	T = -18°C (cte.)	T = -60°C (cte.)	T = (-22 ~ -14)°C	L.S.D.	P
Zanahoria	2400 N	2420 N	2500 N	337,9	0,909
Papa	1010 N	980 N	1000 N	199,02	0,940
Repollitos	2,9 N/cm ²	3,2 N/cm ²	8,6 N/cm ²	2,3	0,000

Del análisis estadístico de los mismos se puede concluir que:

- No hay efecto significativo ($P > 0,05$) de la condición térmica (T_{air}) en que tiene lugar el almacenamiento sobre la fuerza máxima de la zanahoria y la papa, al cabo de los 5 meses. Para los repollitos de Bruselas, sí existe dicho efecto ($P < 0,05$), tornándose los mismos más duros.
- Al comparar los valores medios, mediante el test L.S.D., para el caso de los repollitos de Bruselas, se observa que hay diferencias significativas entre los valores de fuerza máxima correspondientes a -18°C y $(-22 \sim -14)^{\circ}\text{C}$ ($8,6 - 2,9 = 5,7 > 2,3$); lo mismo sucede entre los de -60°C y los de $(-22 \sim -14)^{\circ}\text{C}$.

4.1.4. Exudado contra tiempo de almacenamiento.

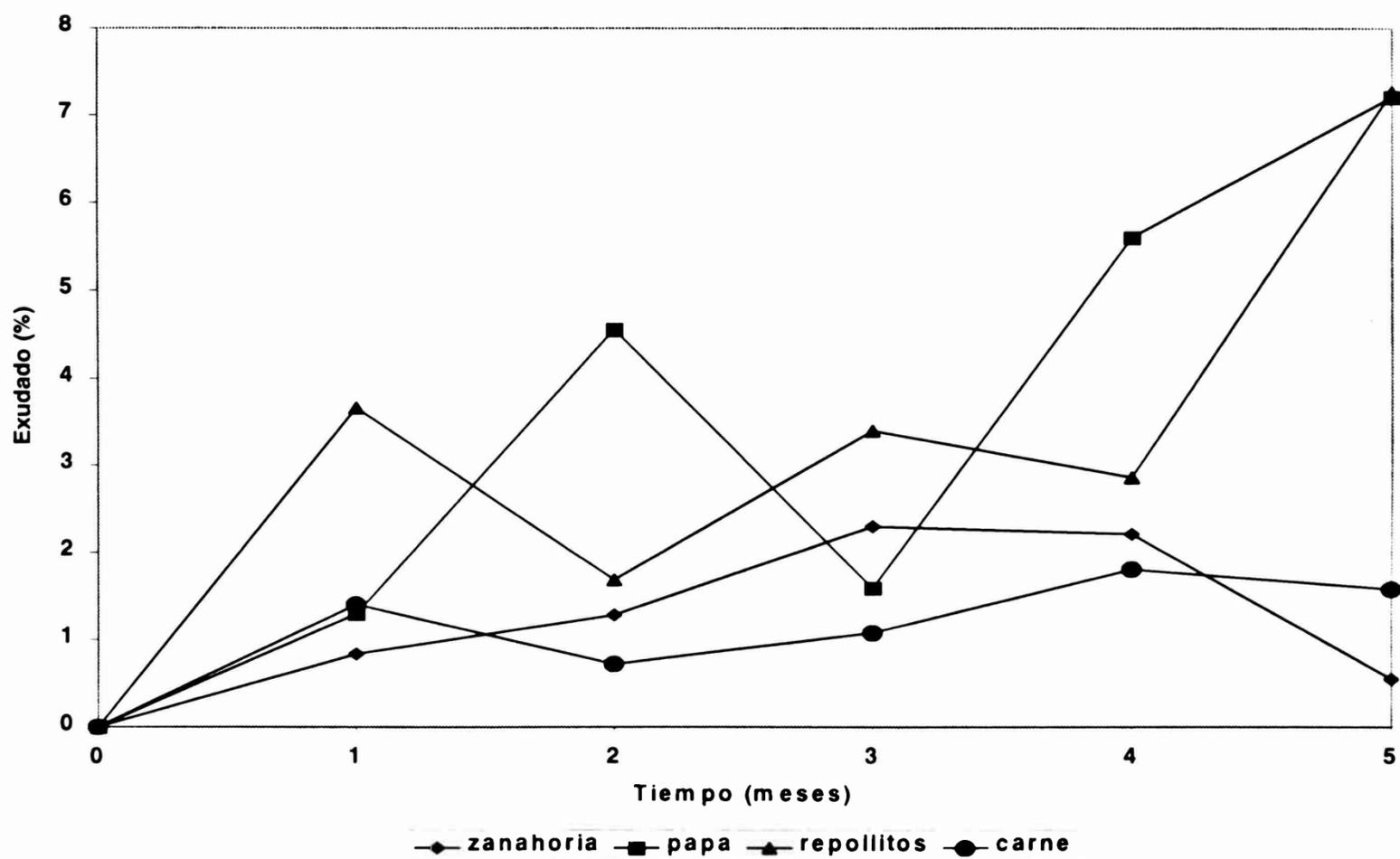


Figura 4.4. Evolución del exudado durante el almacenamiento a T_{air} oscilante.
 $LSD_z = 1,16$; $LSD_p = 2,8$; $LSD_r = 6,2$; $LSD_c = 1,33$.

En el anexo 5 (tablas 4 a 7) se encuentran los resultados de exudado de los productos estudiados. La evolución de los resultados de exudado con el tiempo de almacenamiento, para T_{air} oscilante se muestra en la figura 4.4. En éstas se asigna un valor igual a cero al exudado del alimento fresco para $t = 0$. Del análisis de las mismas se infiere:

- En todos los casos se han tenido tendencias de variaciones no constantes, probablemente debido a la dificultad experimental para reproducir las condiciones de las experiencias, lo que dificulta tanto obtener resultados repetitivos como la evaluación de los mismos.
- Del análisis estadístico de los resultados (ver anexo 6), se determina que, para los datos de zanahoria y los de papa, existe un efecto significativo ($P < 0,05$) del tiempo de almacenamiento en el exudado. No ocurre así ($P > 0,05$) para los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada.
- Al comparar los valores medios tanto para los datos de zanahoria como para los datos papa, mediante el test L.S.D. (aparecen en la figura), se observa que los datos de zanahoria mantienen una tendencia leve al aumento del exudado hasta el tercer o cuarto mes de almacenamiento, apreciándose que el último valor de exudado no es representativo pues va contra la tendencia general, debiendo dar por encima del valor del cuarto mes. En el caso de los datos de papa, hay un incremento prácticamente continuo durante el tiempo de almacenamiento.

De acuerdo a la bibliografía (Gruda y Postolski, 1986), el exudado es una de las causas que más influyen en el deterioro de la calidad de los alimentos almacenados congelados, sobre todo cuando se producen oscilaciones de la temperatura del ambiente de almacenamiento pues éstas acentúan el proceso de sublimación del hielo durante el almacenado, lo cual posiblemente aumente el exudado. En todo caso, esta influencia no parece ser muy marcada en los casos estudiados.

4.1.5. Exudado contra oscilación de la condición térmica (T_{air}) de almacenamiento.

Los **valores promedios de exudado** en el quinto mes de almacenamiento para los datos de zanahoria, los datos de papa, los repollitos de Bruselas y el picadillo de carne de vaca se presentan en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Exudado de los productos estudiados, para diferentes condiciones térmicas en el quinto mes de almacenamiento.

Alimento	-18°C (cte.)	-60°C (cte.)	(-22 ~ -14)°C	L.S.D.	P
Zanahoria	2,39 %	0,05 %	0,55 %	0,54	0,001
Papa	6,32 %	6,82 %	7,21 %	5,33	0,931
Repollitos	6,84 %	1,16 %	7,27 %	6,51	0,797
Carne	0,44 %	0,59 %	1,58 %	2,17	0,358

Del análisis estadístico de los mismos se puede concluir que:

- No hay efecto significativo ($P > 0,05$) de la condición térmica del aire ambiental en que tiene lugar el almacenamiento sobre el exudado de la papa, los repollitos de Bruselas y la carne al cabo de los 5 meses. Para la zanahoria, estadísticamente, sí existe dicho efecto ($P < 0,05$), pero si se observa la evolución en el tiempo hasta el cuarto mes la tendencia era a obtener valores similares a los de almacenamiento a una temperatura constante de -18°C.
- Al comparar los valores medios, a través del test L.S.D., para el caso de la

zanahoria, se observa que hay diferencias significativas entre los valores de exudado correspondientes a -18°C y -60°C ; lo mismo sucede entre los correspondientes a -18°C y $(-22 \sim -14)^{\circ}\text{C}$ (ya analizado en el párrafo anterior).

4.2. CARACTERIZACION CINETICA Y EVALUACION DEL DETERIORO DE LA CALIDAD DE ALIMENTOS CONGELADOS

4.2.1. Textura (fuerza máxima) contra tiempo de almacenamiento a -18°C .

En el Anexo 7 (tablas 1 a 3) se pueden apreciar los resultados de las fuerzas máximas de los productos estudiados y en el Anexo 9 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución objetiva de los valores de fuerza máxima de compresión, de la zanahoria y la papa, y de fuerza máxima de tensión, de los repollitos de Bruselas, para una temperatura de almacenamiento de -18°C , se muestra en la figura 4.5. Se infiere que:

- Para las tres hortalizas hay un efecto significativo del tiempo de almacenamiento ($P < 0,05$) en la fuerza máxima que se estudia.
- Al comparar los valores medios tanto para la papa como para la zanahoria, mediante el test L.S.D. (ver sus valores en la figura), se observa que hay una disminución brusca (ver tablas 1 y 2 de Anexo 7) de la fuerza máxima al inicio del almacenamiento ($t = 0$) con respecto a la de los alimentos frescos, debida exclusivamente al proceso de congelación, y luego se mantiene prácticamente constante, para la zanahoria, y disminuye ligeramente, para la papa, observándose para las dos, al final del almacenamiento, una fuerte caída pero pareciendo ser este valor no representativo de la tendencia temporal previa. Para los repollitos se observa una tendencia al aumento, la cual podría ser explicada, fundamentalmente para el cuarto y quinto mes de almacenamiento, por el incremento brusco del exudado y la consecuente disminución de la compactación del producto y el aumento de la fuerza necesaria para cortarlo.

Los resultados de la evaluación sensorial llevada a cabo a los productos se encuentran en las tablas desde la 12 hasta la 15 del Anexo 7. La evolución subjetiva de la textura de la zanahoria, la papa, los repollitos de Bruselas y la carne, para una temperatura de almacenamiento de -18°C , se muestra en la figura 4.6. Del análisis de la misma se infiere:

- Si se compara la textura del alimento fresco con la de los almacenados (ver tablas 12 a 15) se observa que, para la papa y la zanahoria hay una caída promedio de un punto en la escala hedónica mientras que para la carne y los repollitos no hay variación, manteniéndose en la categoría “3” (“Me gusta”) para la carne y en la categoría promedio “2” (“Ni me gusta ni me disgusta”) para los repollitos.
- No se aprecian variaciones significativas durante el almacenamiento de la textura de la carne, la cual se mantiene como promedio en la categoría “3” de la escala hedónica, y tanto para la papa, la zanahoria y los repollitos se observa una tendencia a alcanzar y mantenerse en la categoría “2”.
- La textura se mantiene dentro de un rango aceptable para el consumidor para el caso de la carne y sufre una desmejoría para los otros alimentos aunque, según la opinión de la autora, ésta no los inhabilita para su consumo.

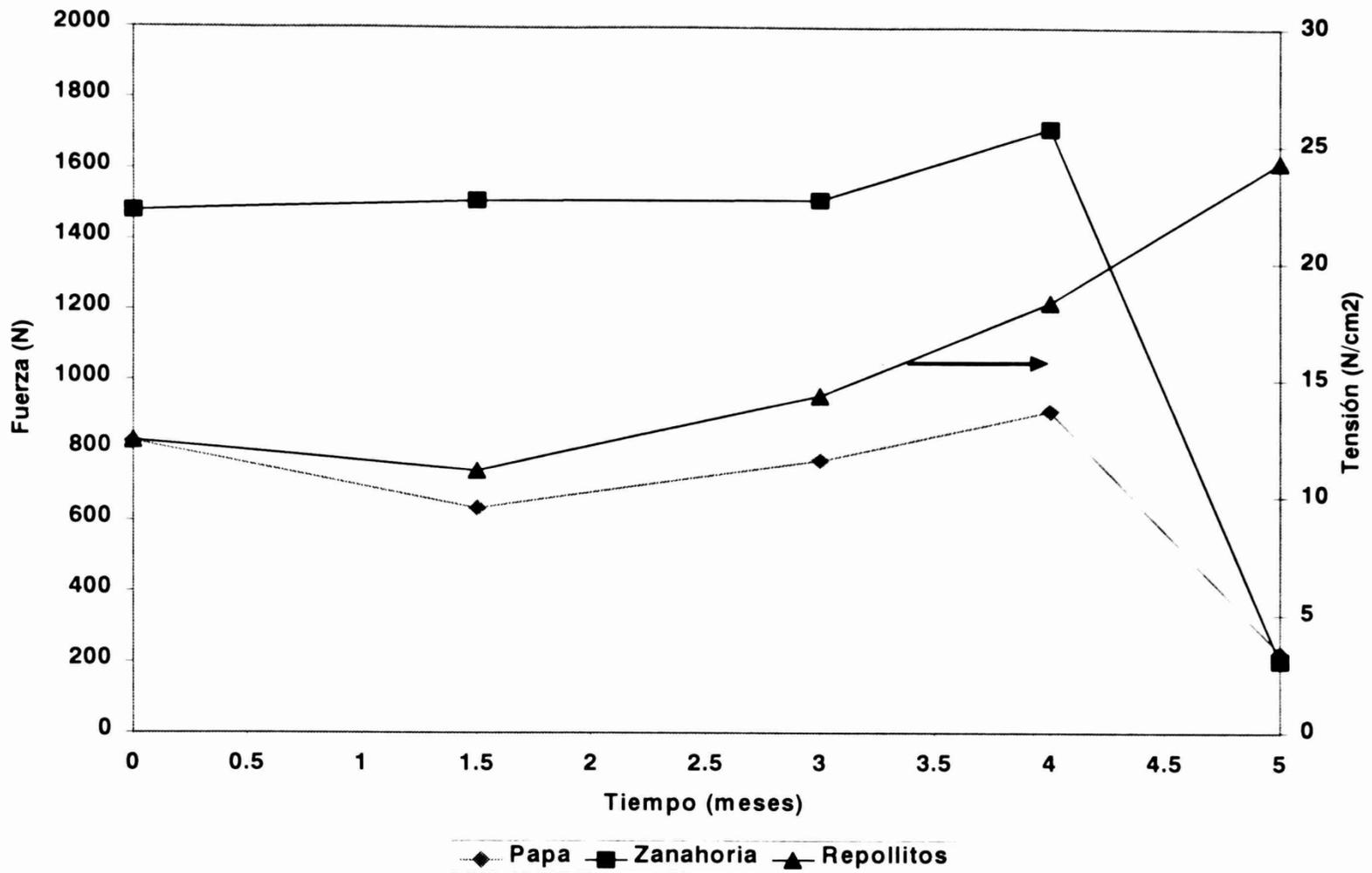


Figura 4.5. Evolución de fuerza máxima de compresión (zanahoria y papa) y de tensión (repollitos de Bruselas), durante el almacenamiento a -18°C . $\text{LSD}_P = 121,5$; $\text{LSD}_Z = 200,8$; $\text{LSD}_R = 5,21$. La flecha indica la ordenada correspondiente.

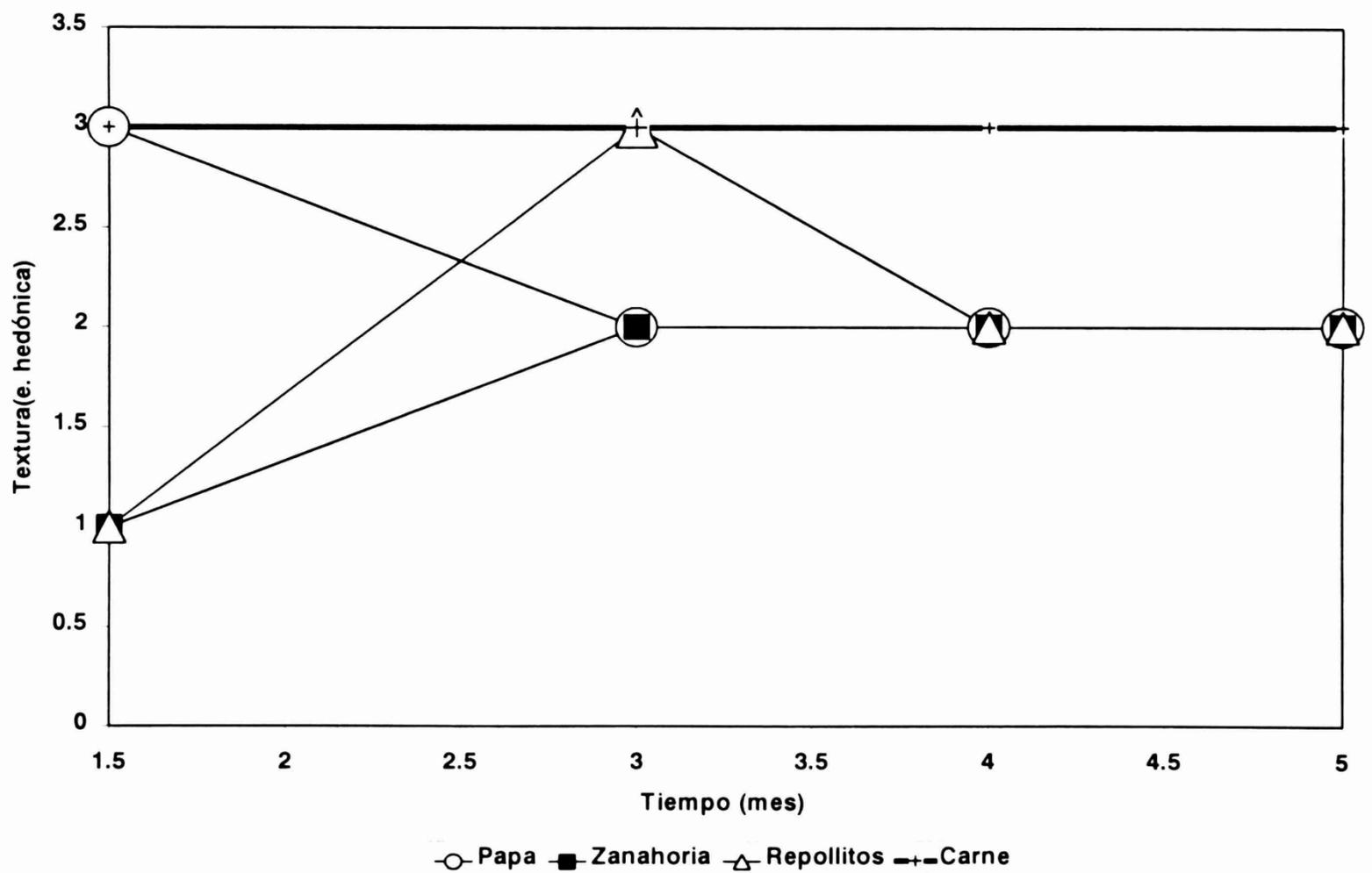


Figura 4.6. Evaluación sensorial de la textura de la papa, la zanahoria, los repollitos de Bruselas y la carne durante el almacenamiento a -18°C .

4.2.2. Textura (fuerza máxima) contra tiempo de almacenamiento a -60°C .

En el Anexo 8 (tablas 1 a 3) se presentan los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 10 se presenta el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución objetiva de los resultados de fuerza máxima de compresión, de la zanahoria y la papa, y de fuerza máxima de tensión, de los repollitos de Bruselas, para una temperatura de almacenamiento igual a -60°C , se muestra en la figura 4.7. Se observa que:

- Para la papa y la zanahoria hay un efecto significativo del tiempo de almacenamiento ($P < 0,05$) en la fuerza máxima del ensayo, no así para los repollitos, en que la misma se mantiene prácticamente constante (ver Anexo 10).
- Al comparar los valores medios tanto para la papa como para la zanahoria, mediante el test L.S.D., cuyos valores aparecen en la figura, se observa la ya citada disminución brusca (ver tablas 1 y 2) de la fuerza máxima del ensayo durante el congelamiento con respecto a la de los alimentos frescos y luego hay una tendencia a la disminución. Para los repollitos se observa la disminución de la fuerza máxima con respecto a la del producto fresco, aunque de menor magnitud que para los otros vegetales, y luego los cambios son menores y algo irregulares, oscilando los valores alrededor de $11,35 \text{ N/cm}^2$.

Los resultados de la evaluación sensorial llevada a cabo a dichos productos se encuentran en las tablas desde la 12 hasta la 15 del Anexo 8. La evolución subjetiva de la textura de la zanahoria, la papa, los repollitos de Bruselas y la carne, para una temperatura de almacenamiento de -60°C , se muestra en la figura 4.8. El análisis de los mismos muestra que:

- Si se compara la textura del alimento fresco con la de los almacenados se observa que, tanto para la papa, la zanahoria y la carne hay una caída promedio de un punto en la escala hedónica (ver tablas) mientras que para los repollitos prácticamente no hay variación, manteniéndose en la categoría “2” (“Ni me gusta ni me disgusta”).
- No se aprecian variaciones significativas, durante el almacenamiento, de la textura de la papa y la zanahoria, la cual se mantiene como promedio en la categoría “2” de la escala hedónica, y tanto para la carne como para los repollitos se observa que se mantienen con categoría “2”, excepto en el quinto mes y medio de almacenamiento en que mejoran a la categoría “3” (“Me gusta”).
- La textura alcanza un rango aceptable para el consumidor para la carne y repollitos, al cabo de los cinco meses y medio de almacenamiento y se mantiene en la misma categoría para la papa y la zanahoria que no las inhabilita para su consumo, según opina la autora.

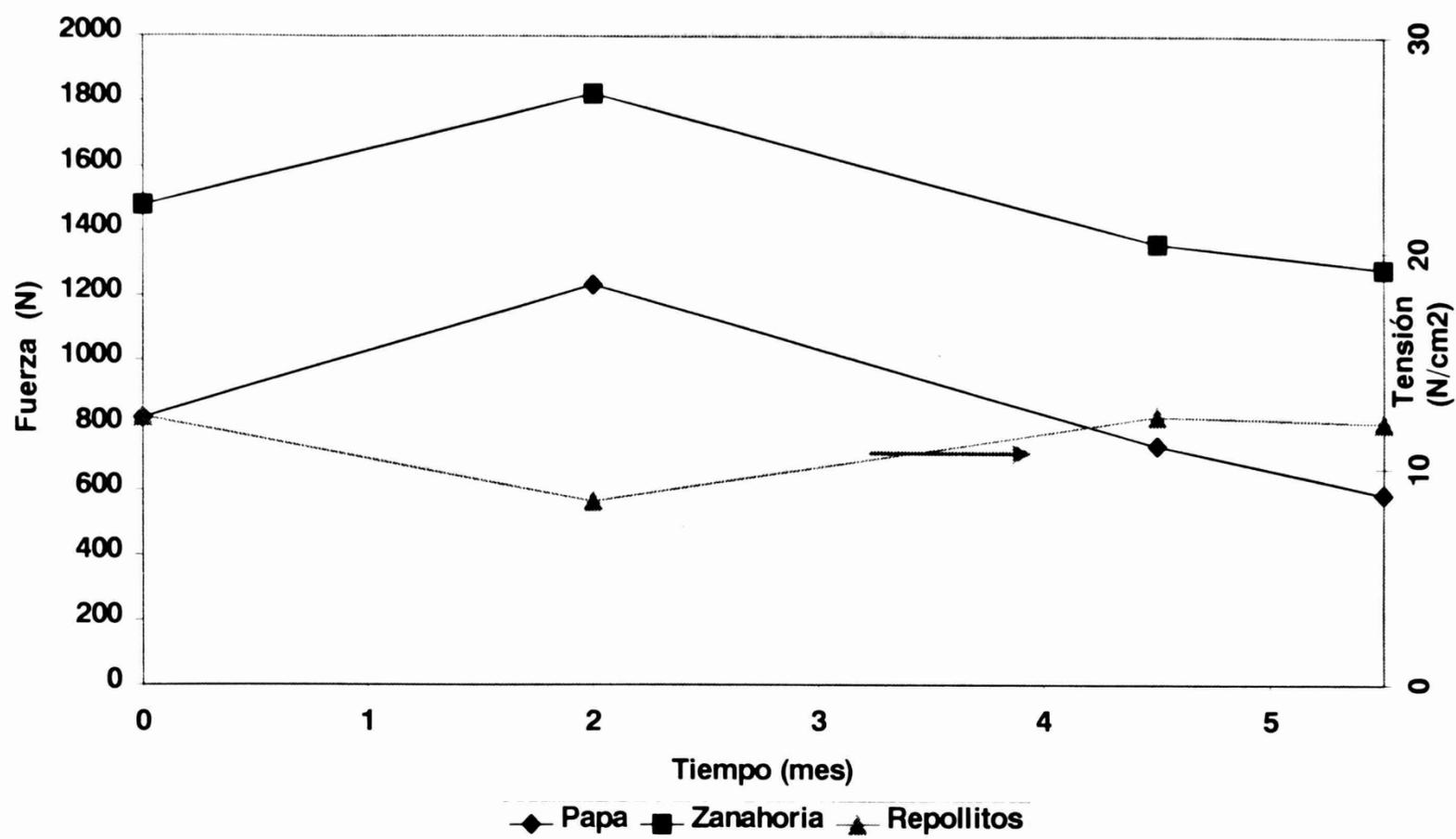


Figura 4.7. Evolución de fuerzas máximas de: compresión (zanahoria y papa), y de tensión (repollitos de Bruselas), durante el almacenamiento a -60°C . $\text{LSD}_P = 121,1$; $\text{LSD}_Z = 205,1$; $\text{LSD}_R = 4,41$. La flecha indica la ordenada correspondiente

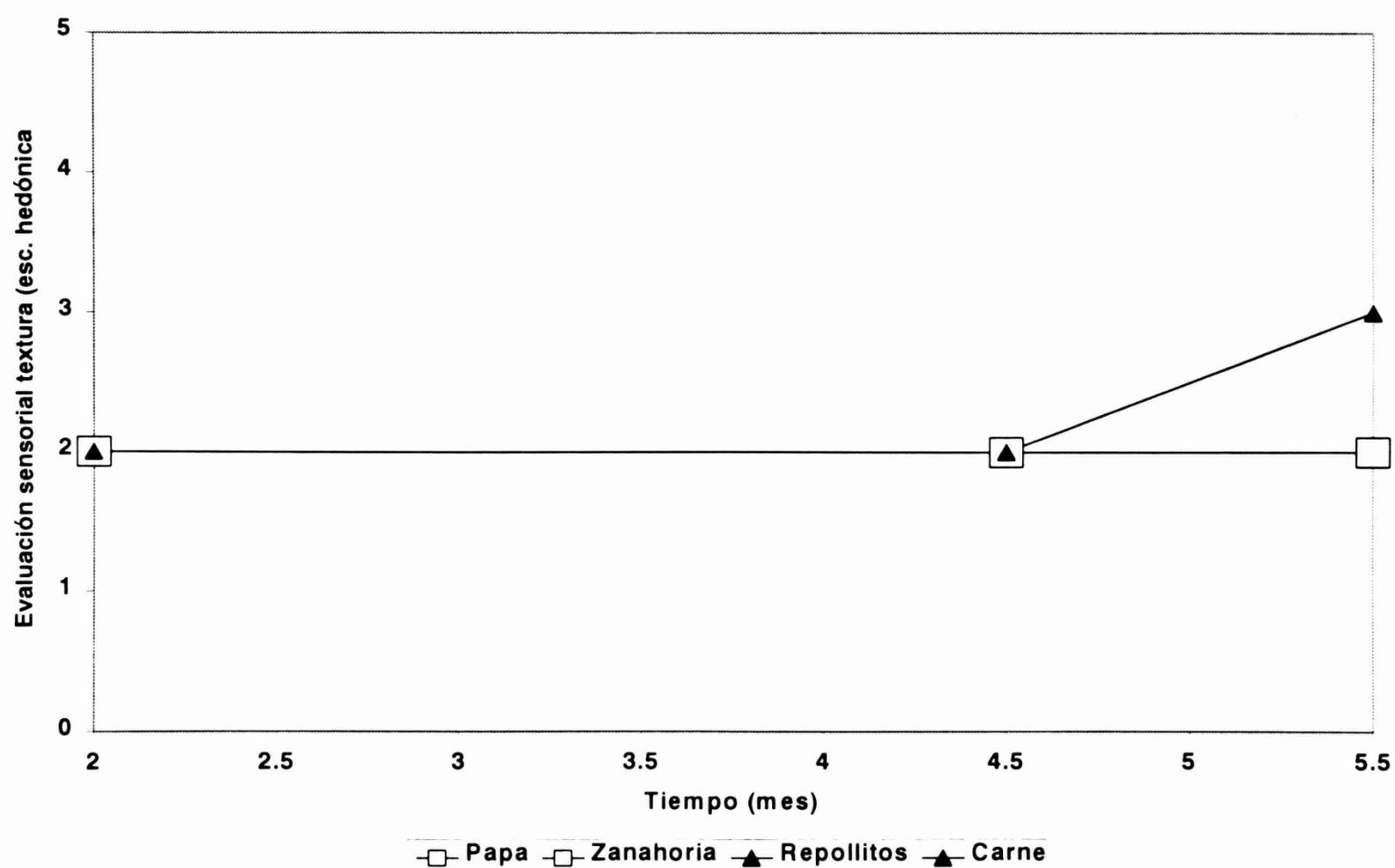


Figura 4.8. Evaluación sensorial de la textura de la papa, la zanahoria, los repollitos de Bruselas y la carne durante el almacenamiento a -60°C .

4.2.3. Exudado contra tiempo de almacenamiento para -18°C .

En el Anexo 7 (tablas desde la 4 hasta la 7) se presentan los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 9 se presenta el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución objetiva de los resultados de exudado de los cuatro alimentos para una temperatura de almacenamiento de -18°C , se muestra en la figura 4.9. Se infiere que:

- Para la papa y los repollitos de Bruselas el exudado está influenciado significativamente por el tiempo de almacenamiento ($P < 0,05$), no ocurriendo así para la zanahoria y la carne ($P > 0,05$).
- Al comparar los valores medios para la papa, a través del test L.S.D., se observa que hay una ligera tendencia a la disminución a lo largo del almacenamiento. Para los repollitos se aprecia una tendencia al aumento (notar los valores para el cuarto y quinto mes de almacenamiento). En el caso de la carne y la zanahoria, prácticamente no varía, oscilando, para la carne, alrededor del 1,78 %.

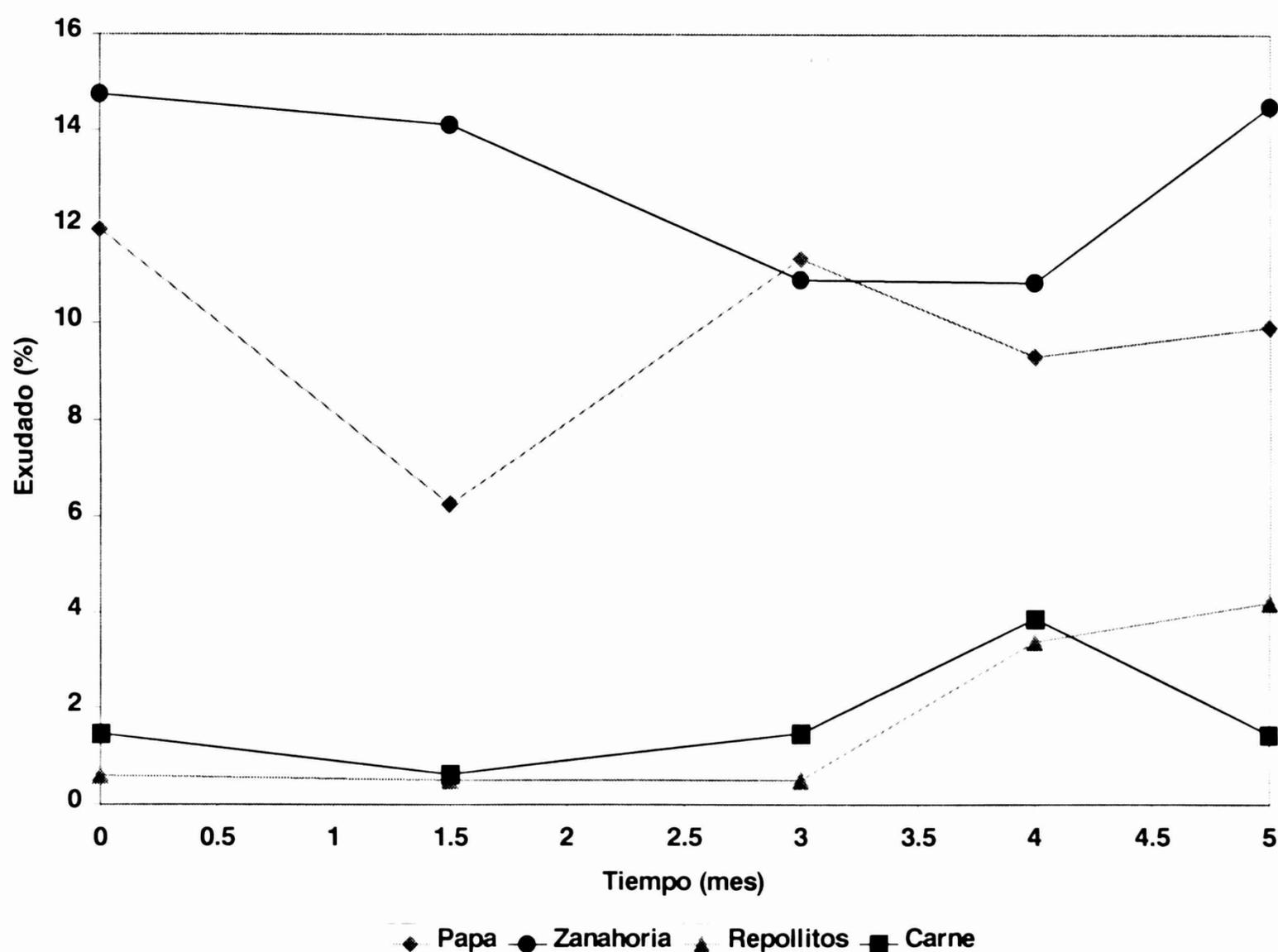
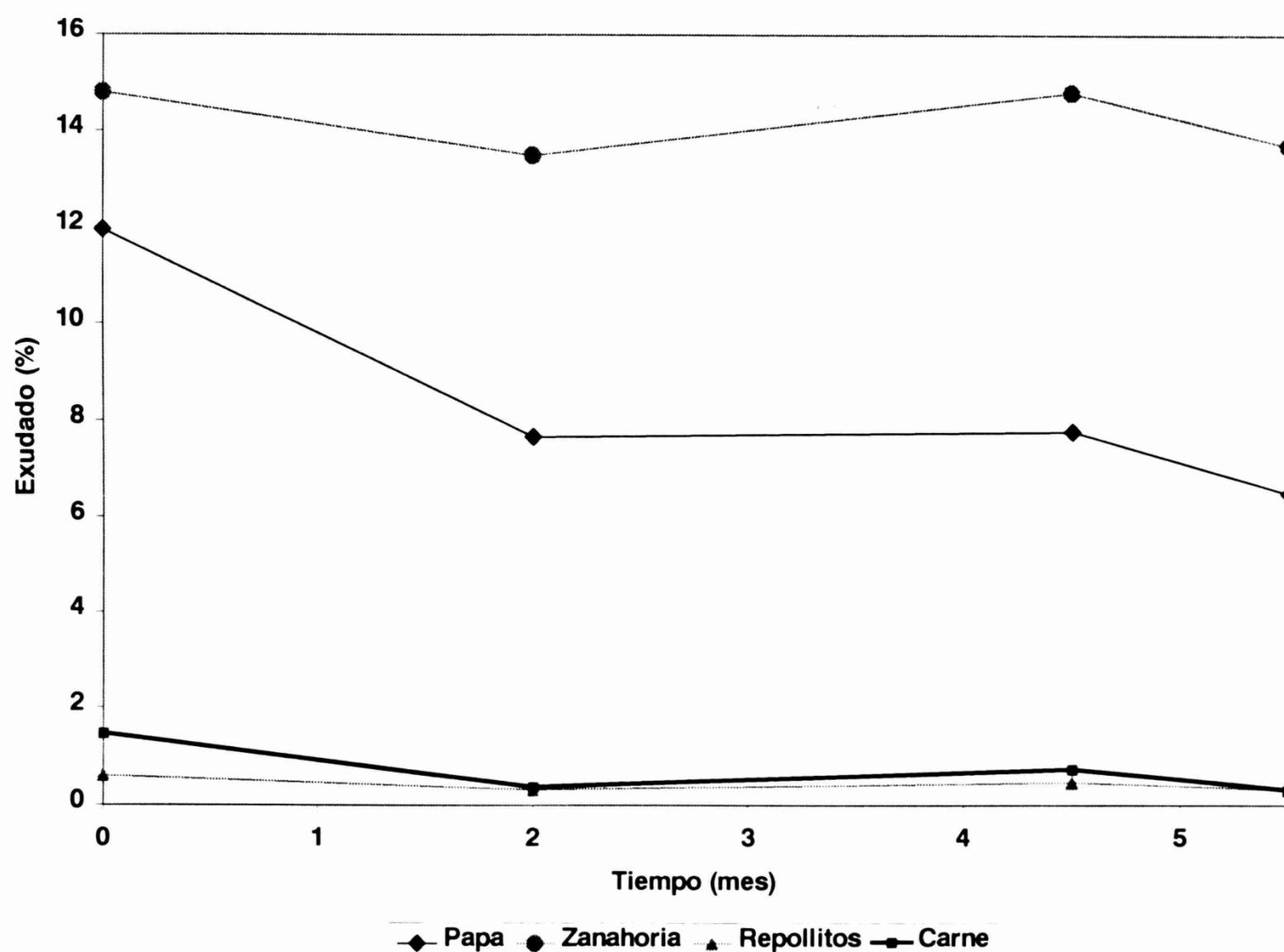


Figura 4.9. Evolución del exudado durante el almacenamiento a -18°C .
L.S.D._P = 2,86; L.S.D._Z = 3,79; L.S.D._R = 1,19; L.S.D._C = 2,11.

4.2.4. Exudado contra tiempo de almacenamiento para -60°C .

En el Anexo 8 (tablas desde la 4 hasta la 7) se presentan los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 10 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución de los resultados de exudado para -60°C de temperatura de almacenamiento, se muestra en la figura 4.10. Se observa que:

- Para la papa, la zanahoria y los repollitos de Bruselas, estadísticamente, no existe un efecto significativo del tiempo de almacenamiento en el exudado ($P > 0,05$). No ocurre así para la carne ($P < 0,05$).
- Al comparar los valores medios tanto para la papa, la zanahoria y los repollitos de Bruselas, mediante el test L.S.D., se observa que prácticamente no hay variación, oscilando alrededor del 8,45 % para la papa (observar que, aunque disminuye de 11,95 al 6,44 %, la diferencia no sobrepasa el L.S.D. = 5,71), del 14,20 % para la zanahoria, y del 0,42 % para los repollitos. En el caso de la carne, hay una ligera tendencia hacia la disminución.



**Figura 4.10. Evolución del exudado durante el almacenamiento a -60°C .
L.S.D._p = 5,71; L.S.D._z = 4,12; L.S.D._r = 0,30; L.S.D._c = 0,62.**

4.2.5. Color contra tiempo de almacenamiento a -18°C .

4.2.5.1. Datos de papa.

En el Anexo 7 (tabla 9) aparecen los promedios de los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 9 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución objetiva de los resultados de color de la papa para una temperatura de almacenamiento de -18°C , se muestra en la figura 4.11.

Se infiere que:

- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco (aparecen en la tabla 9) con los del tiempo inicial del almacenamiento se observa que, debido a la congelación, el producto se vuelve más pálido, mate y grisáceo como consecuencia de la disminución del color (H^*), de la saturación (C^*) y de la luminosidad (L^*). Esto se debe a los procesos de escaldado y congelación antes del almacenamiento.
- Durante el almacenamiento se aprecia una tendencia al aumento del valor absoluto de H^* ($P < 0,05$) y del valor de C^* , o sea, el color se hace ligeramente más amarillo y vívido.

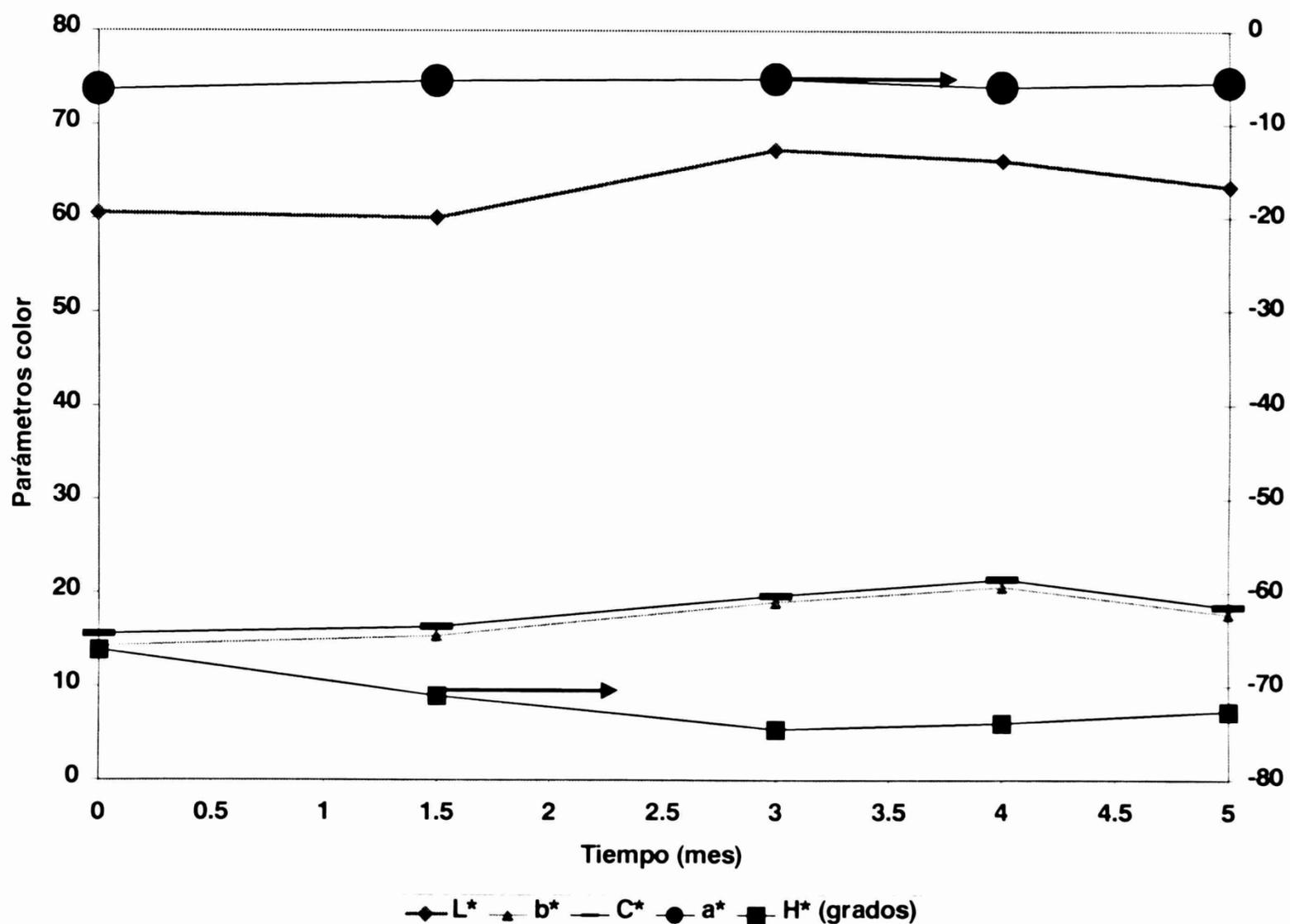


Figura 4.11. Evolución del color de la papa durante el almacenamiento a -18°C .
 L.S.D._{L*} = 6,61; L.S.D._{a*} = 1,51; L.S.D._{b*} = 5,53; L.S.D._{H*} = 8,95; L.S.D._{C*} = 5,58.
 La flecha indica la ordenada correspondiente.

Los resultados de la evaluación sensorial del color de la papa se encuentran en la tabla 13 del Anexo 7. La evolución subjetiva de los resultados durante el almacenamiento a -18°C se presenta en la figura 4.12.

Se infiere de ellos que:

- Si se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados se observa que hay una caída de un punto en la escala hedónica, excepto al final del período, en que se mantiene igual, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento, el color de la papa disminuye, primero, en un punto de la escala hedónica para después recuperar la categoría “3” (“Me gusta”) al cabo de los cinco meses y medio.

Se puede concluir que la papa disminuye su color debido a los procesos de escaldado y congelado, volviéndose más pálida y grisácea, y que durante el almacenamiento tiende a mantener el color o aún levemente a recuperarlo.

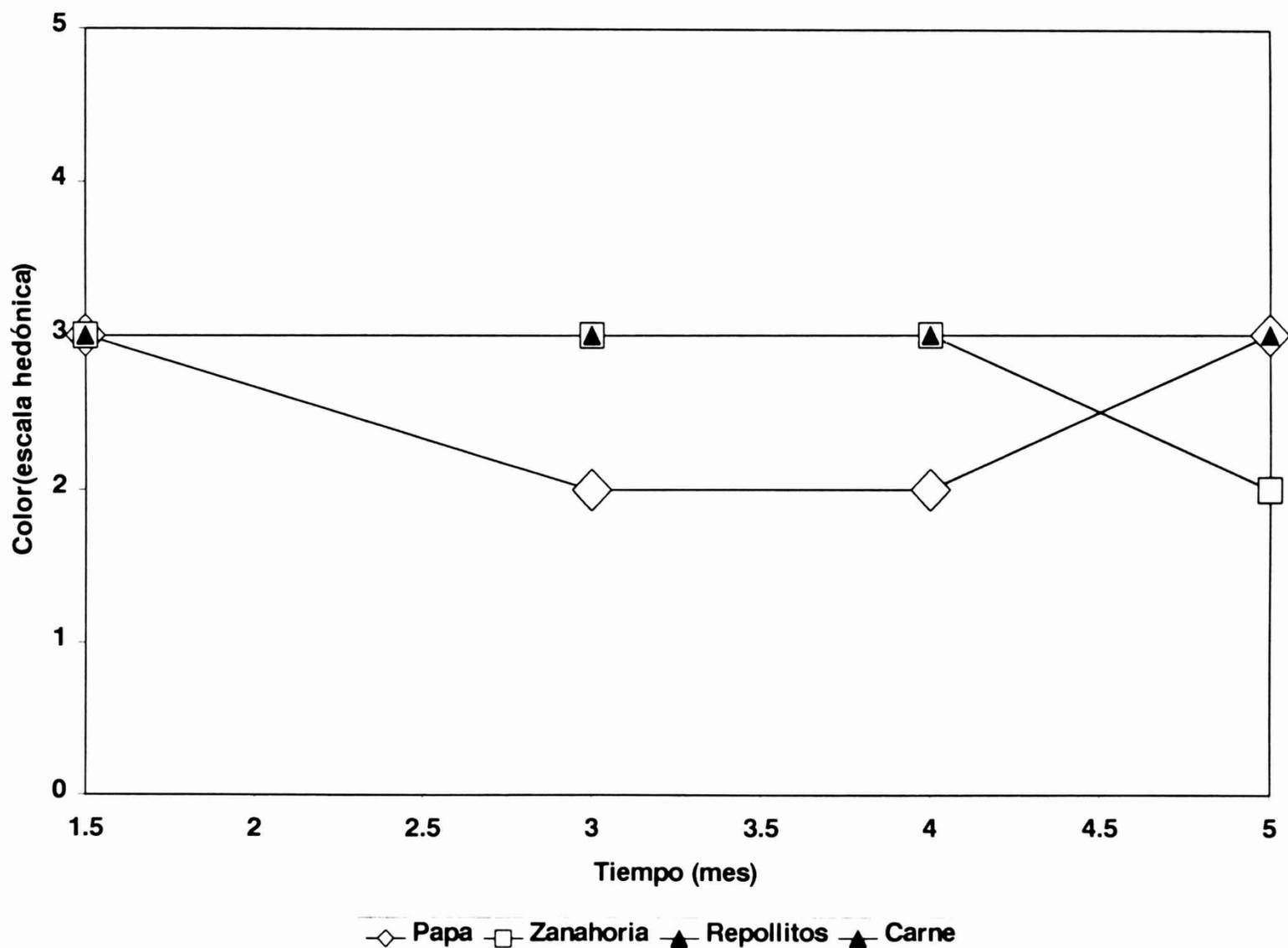


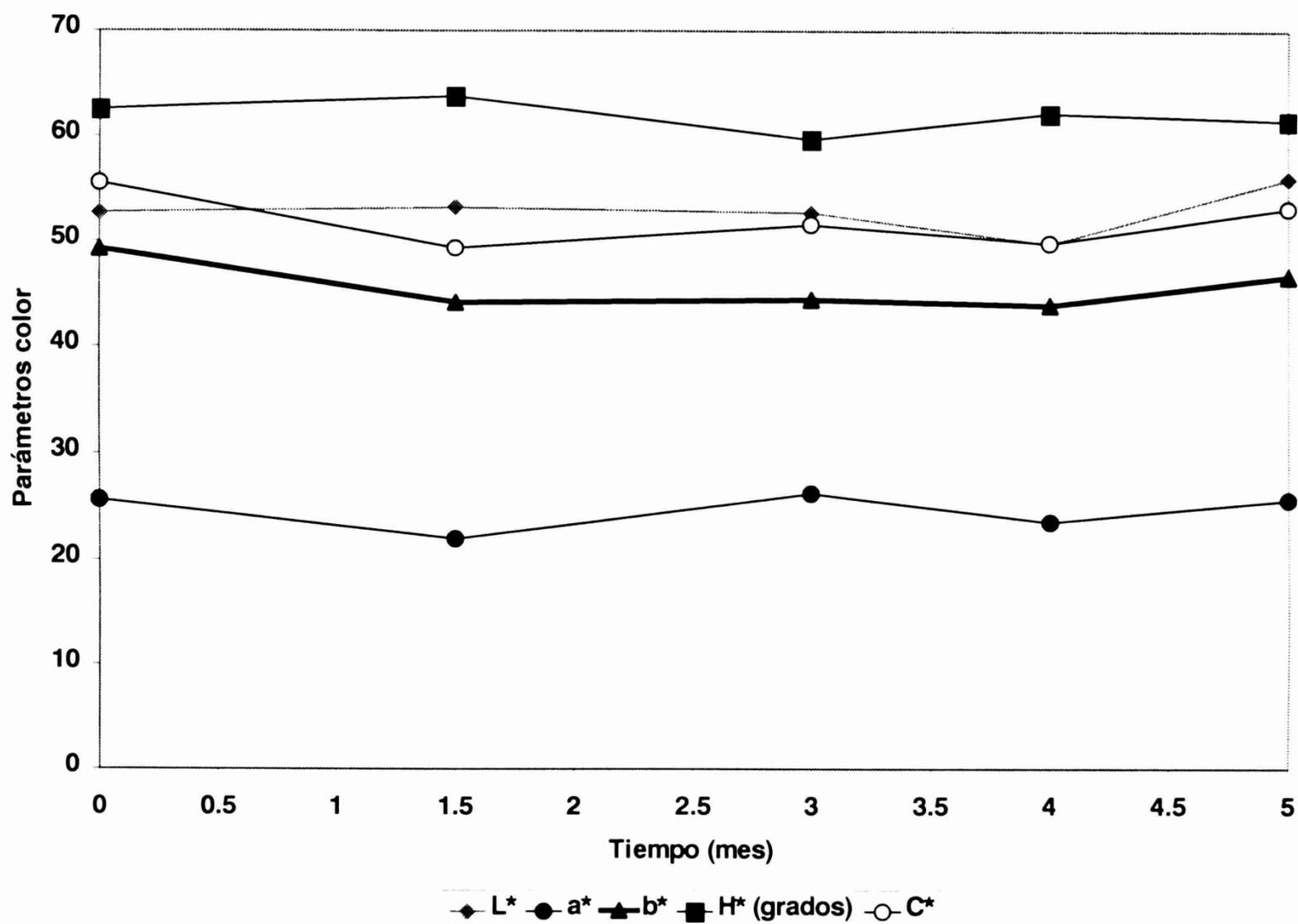
Figura 4.12. Evolución de la evaluación sensorial del color de la papa, la zanahoria, los repollitos de Bruselas y la carne durante el almacenamiento a -18°C .

4.2.5.2. Datos de zanahoria.

En el Anexo 7 (tabla 8) aparecen los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 9 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución cuantitativa de los resultados de color de la zanahoria para una temperatura de almacenamiento de -18°C , se muestra en la figura 4.13.

Del análisis de dicha información se deduce que:

- Cuando se compara el parámetro de color H^* del alimento fresco con el del tiempo inicial, inmediatamente después de congelado, (ver tabla 8), se observa que prácticamente no hay variación pero sí la hay de L^* y de C^* , que son menores en el fresco.
- Durante el almacenamiento (ver Anexo 9) no se aprecia variación significativa ($P>0,05$) para ninguno de los parámetros de color.



**Figura 4.13. Color de la zanahoria durante el almacenamiento a -18°C .
L.S.D. $_{L^*}$ = 4,65; L.S.D. $_{a^*}$ = 21,88; L.S.D. $_{b^*}$ = 5,70; L.S.D. $_{H^*}$ = 5,00; L.S.D. $_{C^*}$ = 7,88.**

Los resultados de la evaluación sensorial del color de la zanahoria se encuentran en la tabla 12 del Anexo 7. Paralelamente, la evolución subjetiva de los mismos durante el almacenamiento a -18°C se presenta en la figura 4.12.

Del análisis conjunto de dichos resultados se tiene que:

- Cuando se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados se observa que permanece prácticamente invariable, excepto al final del período de estudio.
- Durante el almacenamiento, el color de la zanahoria se mantiene constante y sólo al cabo de los cinco meses y medio de almacenamiento disminuye en un punto de la escala hedónica.

Se puede concluir que la zanahoria aclara ligeramente su color como consecuencia del escaldado y congelación iniciales y luego mantiene su color prácticamente constante, coincidiendo las evaluaciones objetivas y las subjetivas.

4.2.5.3. Repollitos de Bruselas.

En el Anexo 7 (tabla 10) se dan los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 9 está el procesamiento estadístico correspondiente a los mismos. Simultáneamente, la evolución objetiva de los resultados de color de los repollitos para una temperatura de almacenamiento de -18°C , se muestra en la figura 4.14.

Realizando un análisis similar al de los casos anteriores, se infiere que:

- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco con los del tiempo inicial del almacenamiento (mostrados en la tabla 10) se observa que prácticamente no hay variación; solamente se puede hablar de un pequeñísimo amarillamiento y pérdida de luminosidad.
- Durante el almacenamiento no se aprecia variación ($P>0,05$ para todos los parámetros de color) y de igual forma sólo se puede hablar de un pequeñísimo amarillamiento.

Los resultados de la evaluación sensorial del color de los repollitos se encuentran en la tabla 14 del Anexo 7. La evolución de los mismos durante el almacenamiento a -18°C se presenta en la figura 4.12.

Se obtiene:

- Si se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados se observa que no hay variación, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento, el color se mantiene constante.

Se puede concluir que para los repollitos no se aprecian variaciones significativas del color con respecto al alimento fresco durante el almacenamiento.

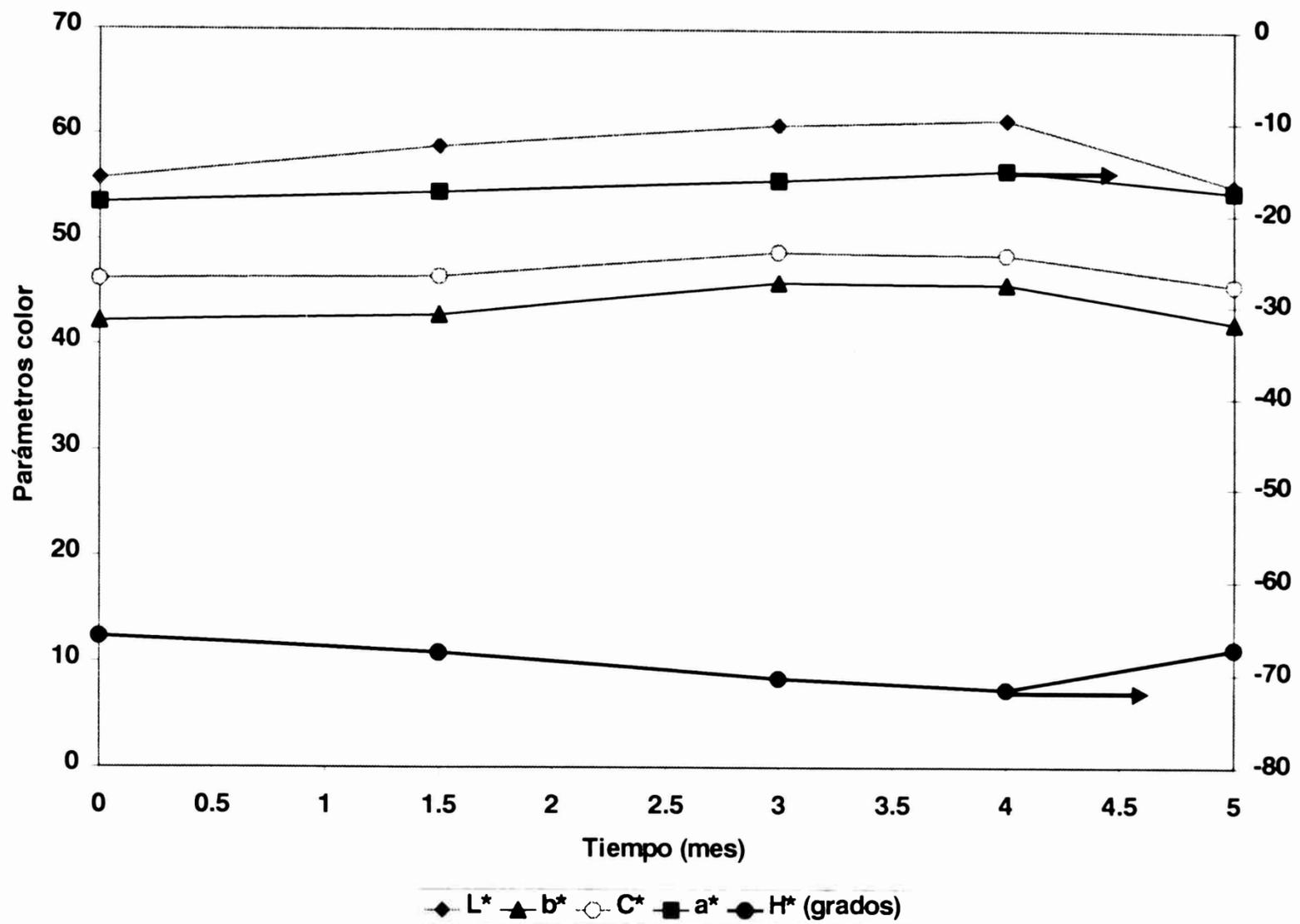
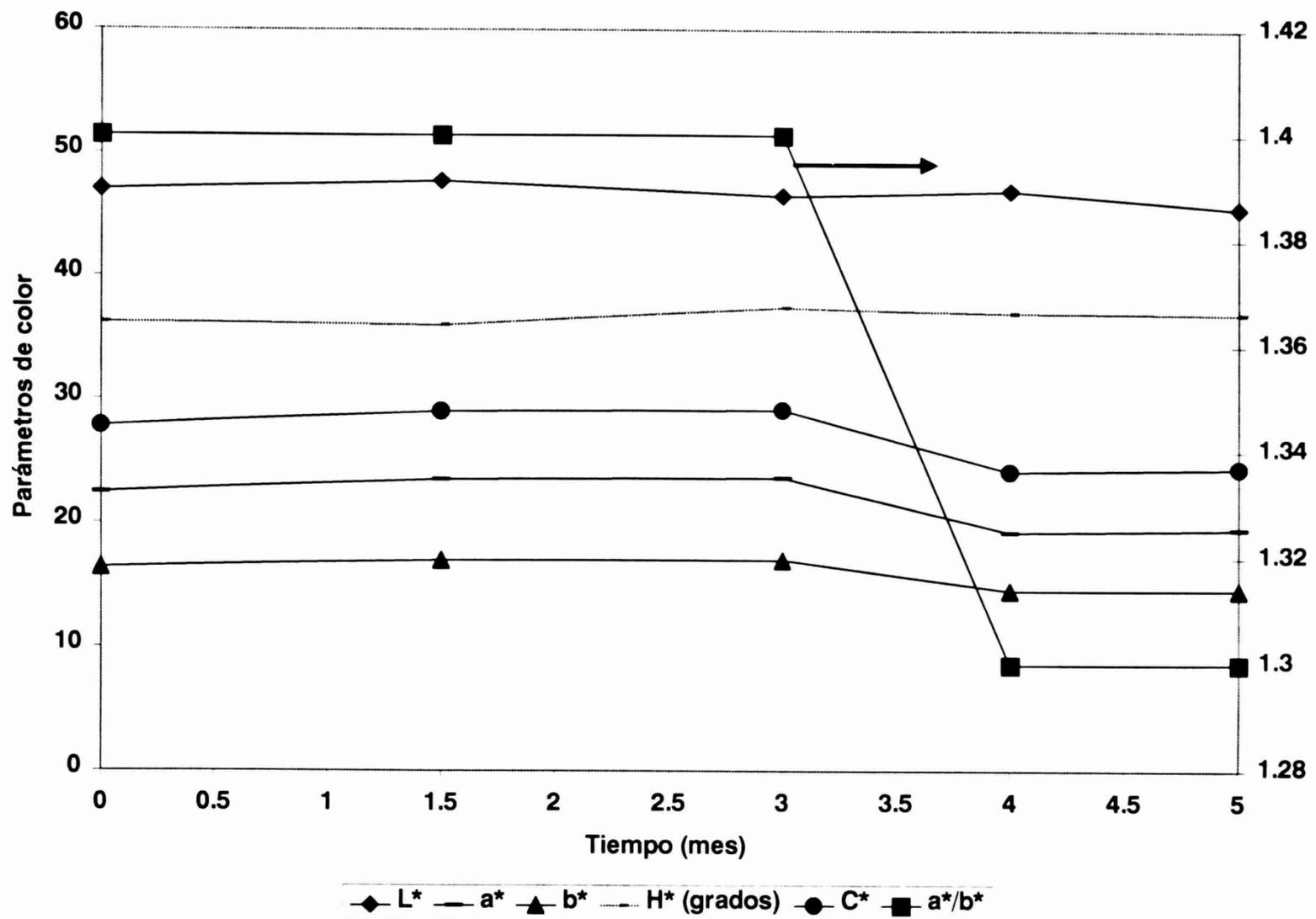


Figura 4.14. Evolución del color de repollitos de Bruselas durante el almacenamiento a -18°C . L.S.D._{L*} = 6,08; L.S.D._{a*} = 3,91; L.S.D._{b*} = 4,49; L.S.D._{H*} = 4,75; L.S.D._{C*} = 4,45. La flecha indica la ordenada correspondiente.

4.2.5.4. Carne de vaca picada.

En el Anexo 7 (tabla 11) aparecen los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 9 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución de los resultados de los parámetros de color de la carne durante el almacenamiento a -18°C se presenta en la figura 4.15. Se infiere que:

- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco con los del tiempo inicial (ver tabla), se observa que prácticamente no hay variación; solamente se aprecia una tendencia al aumento de la saturación y del parámetro b^* ($P < 0,05$), lo cual hace que el color rojo se vuelva un poco más vívido.
- Durante el almacenamiento, el color se vuelve ligeramente más mate ($P_{C^*} < 0,05$). Hay una tendencia a la disminución del parámetro a^*/b^* y de la luminosidad (L^*).



**Figura 4.15. Evolución del color de la carne durante el almacenamiento a -18°C .
 L.S.D._{L*} = 3,92; L.S.D._{a*} = 3,67; L.S.D._{b*} = 2,01; L.S.D._{H*} = 3,67; L.S.D._{C*} = 3,80;
 L.S.D._{a*/b*} = 0,18.**

Los resultados de la evaluación sensorial del color de la carne se encuentran en la tabla 15 del Anexo 7. La evolución de los mismos a -18°C de temperatura de almacenamiento se presenta en la figura 4.12. Se observa que:

- Si se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados (ver tabla), el de estos últimos tiene un punto más de color en la escala hedónica, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento el color se mantiene constante en la categoría de “3” (“Me gusta”).

Subjetivamente no se aprecian variaciones significativas del color durante el almacenamiento pero hay una tendencia a disminuir su claridad (C^*).

4.2.6. Color contra tiempo de almacenamiento a -60°C

4.2.6.1. Datos de papa

En el Anexo 8 (tabla 9) aparecen los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 10 está el procesamiento estadístico de éstos. A la vez, la evolución de los resultados de los parámetros de color de la papa durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.16. Se deduce que:

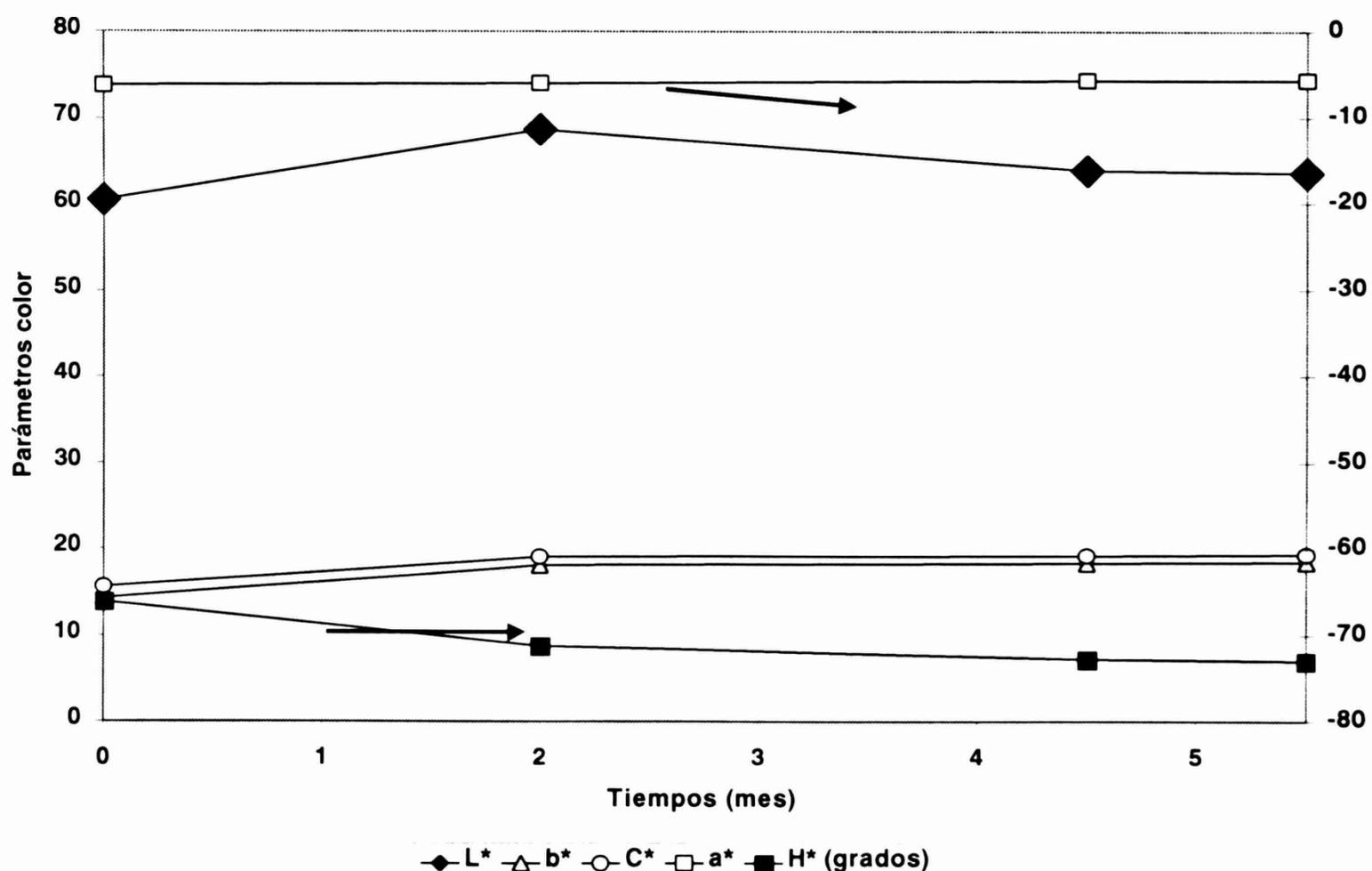
- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco con los del tiempo inicial (ver tabla 9), se observa que el producto se vuelve más pálido, mate y grisáceo como consecuencia de la disminución del color (H^*), de la saturación (C^*) y de la luminosidad (L^*). Esto se debe a los procesos de escaldado y congelación antes del almacenamiento.
- Durante el almacenamiento se aprecia una tendencia al aumento del valor absoluto del color H^* ($P < 0,05$), o sea, el color se hace más amarillo.

Los resultados de la evaluación sensorial del color de la papa se encuentran en la tabla 13 del Anexo 8. La evolución cualitativa de los mismos a -60°C se presenta en la figura 4.17.

Se puede decir que:

- Si se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados (ver tabla) se observa que hay una tendencia a la disminución del color en un punto de la escala hedónica, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento el color se mantiene constante en la categoría “2” (“Ni me gusta ni me disgusta”) y aumenta ligeramente hasta la “3” (“Me gusta”) a los cinco meses y medio.

Se puede concluir que para la papa hay un desmejoramiento del color, producto de los procesos de escaldado y congelado y, durante el almacenamiento, se aprecia estabilidad de los atributos y aun una leve tendencia a su mejoramiento.



**Figura 4.16. Evolución del color de la papa durante el almacenamiento a -60°C .
 L.S.D. $_{L^*}$ = 7,15; L.S.D. $_{a^*}$ = 0,97; L.S.D. $_{b^*}$ = 4,92; L.S.D. $_{H^*}$ = 5,16; L.S.D. $_{C^*}$ = 4,80.
 La flecha indica la ordenada correspondiente.**

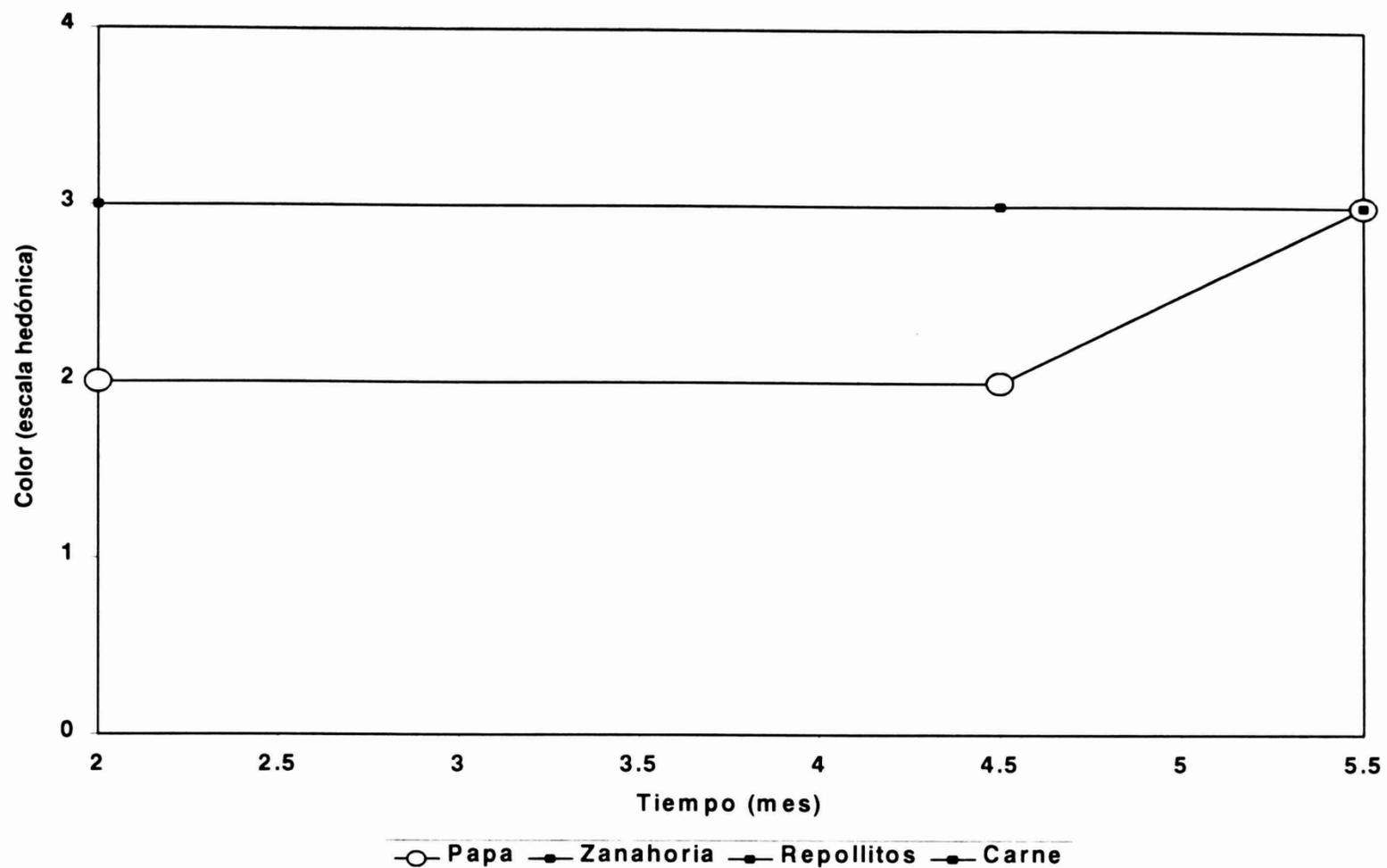


Figura 4.17. Evolución de la evaluación sensorial del color de la papa, la zanahoria, los repollitos de Bruselas y la carne durante el almacenamiento a -60°C .

4.2.6.2. Datos de zanahoria.

En el Anexo 8 (tabla 8) aparecen los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 10 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución objetiva de los resultados de color de la zanahoria durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.18. Se obtiene que:

- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco (ver tabla 8) con los del tiempo inicial, se observa que prácticamente no hay variación para los parámetros a^* , b^* y H^* pero sí la hay para L^* y C^* , que son menores en el fresco, o sea, después de congelado el alimento tiene un color más claro y menos mate.
- Durante el almacenamiento el color se mantiene prácticamente constante.

Los resultados de la evaluación sensorial del color de la zanahoria se encuentran en la tabla 12 del Anexo 8. Asimismo, la evolución de éstos durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.17 y se tiene que:

- Si se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados (ver tabla 12) se observa que no hay variación, otorgándosele a ambos la categoría “3” (“Me gusta”) de la escala hedónica, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento el color se mantiene constante en la categoría “3”.

Se puede concluir que el color de la zanahoria se aclara ligeramente, a causa del escaldado y congelado, y se mantiene prácticamente constante durante el almacenamiento.

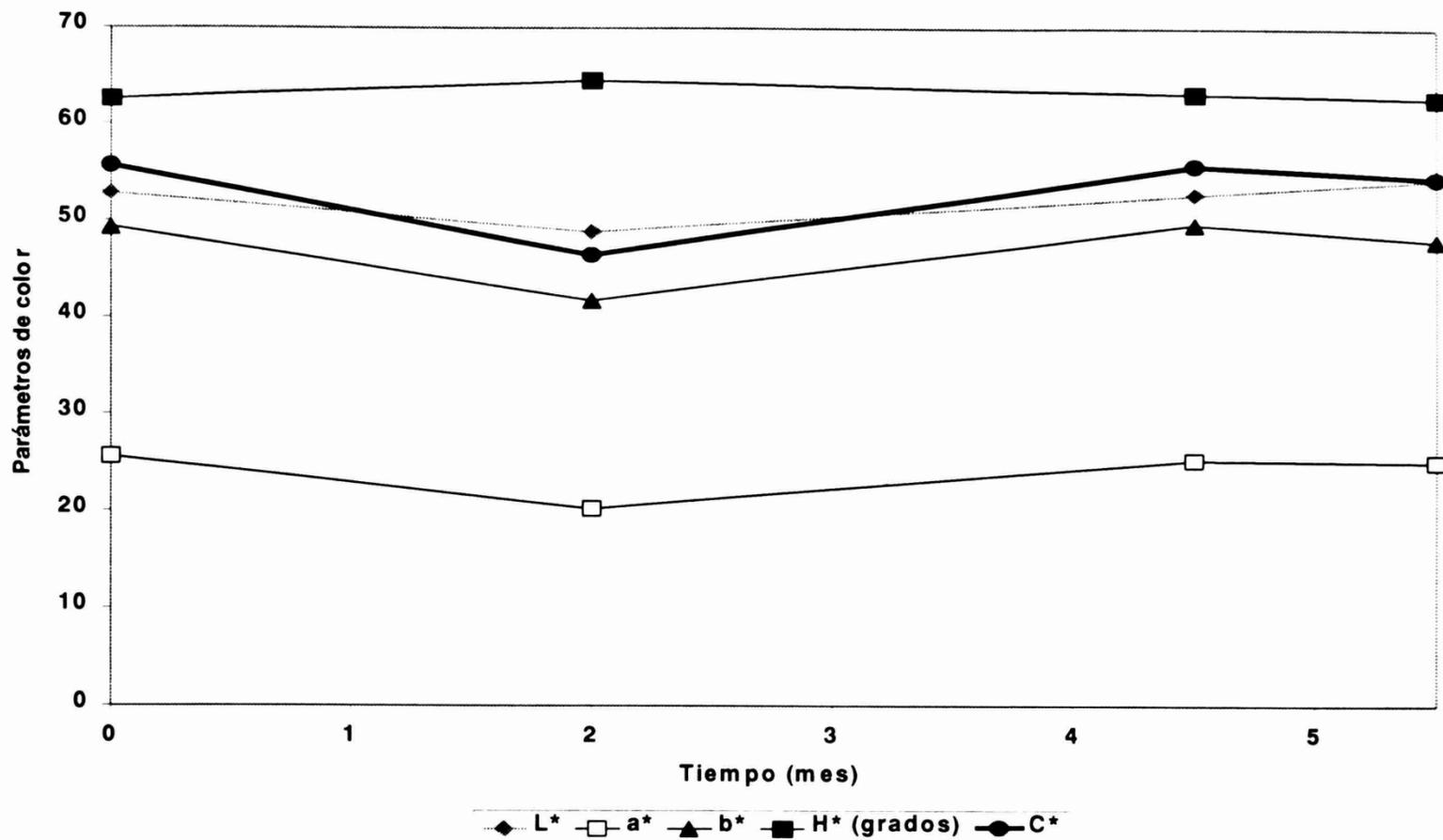


Figura 4.18. Evolución del color de la zanahoria durante el almacenamiento a -60°C . L.S.D._{L*} = 4,46; L.S.D._{a*} = 9,21; L.S.D._{b*} = 3,94; L.S.D._{H*} = 8,69; L.S.D._{C*} = 6,28.

4.2.6.3. Repollitos de Bruselas.

En el Anexo 8 (tabla 10) aparecen los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 10 está el procesamiento estadístico de los mismos. La evolución objetiva de los resultados de color de los repollitos durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.19. Se infiere que:

- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco con los del tiempo inicial (ver tabla 10), prácticamente no hay variación; solamente se podría hablar de un pequeñísimo amarillamiento (a^* disminuye su valor absoluto) y una leve pérdida de luminosidad (L^*).
- Durante el almacenamiento se aprecia un aumento de la intensidad del color, consecuencia del aumento del valor absoluto de H^* ($P < 0,05$).

Los resultados de la evaluación sensorial del color de los repollitos se encuentran en la tabla 14 del Anexo 8 y la evolución subjetiva de éstos durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.17. Del análisis conjunto de los mismos, se deduce:

- Si se compara el color del alimento fresco con el del almacenado (ver tabla) se observa que no hay variación, otorgándosele a ambos la categoría “3” (“Me gusta”) de la escala hedónica, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento el color se mantiene constante en la categoría “3”.

Se puede concluir que, para los repollitos, el color se mantiene prácticamente constante durante la congelación y el almacenamiento posterior y sólo se observa un ligerísimo amarillamiento, como consecuencia de los procesos de escaldado y congelado.

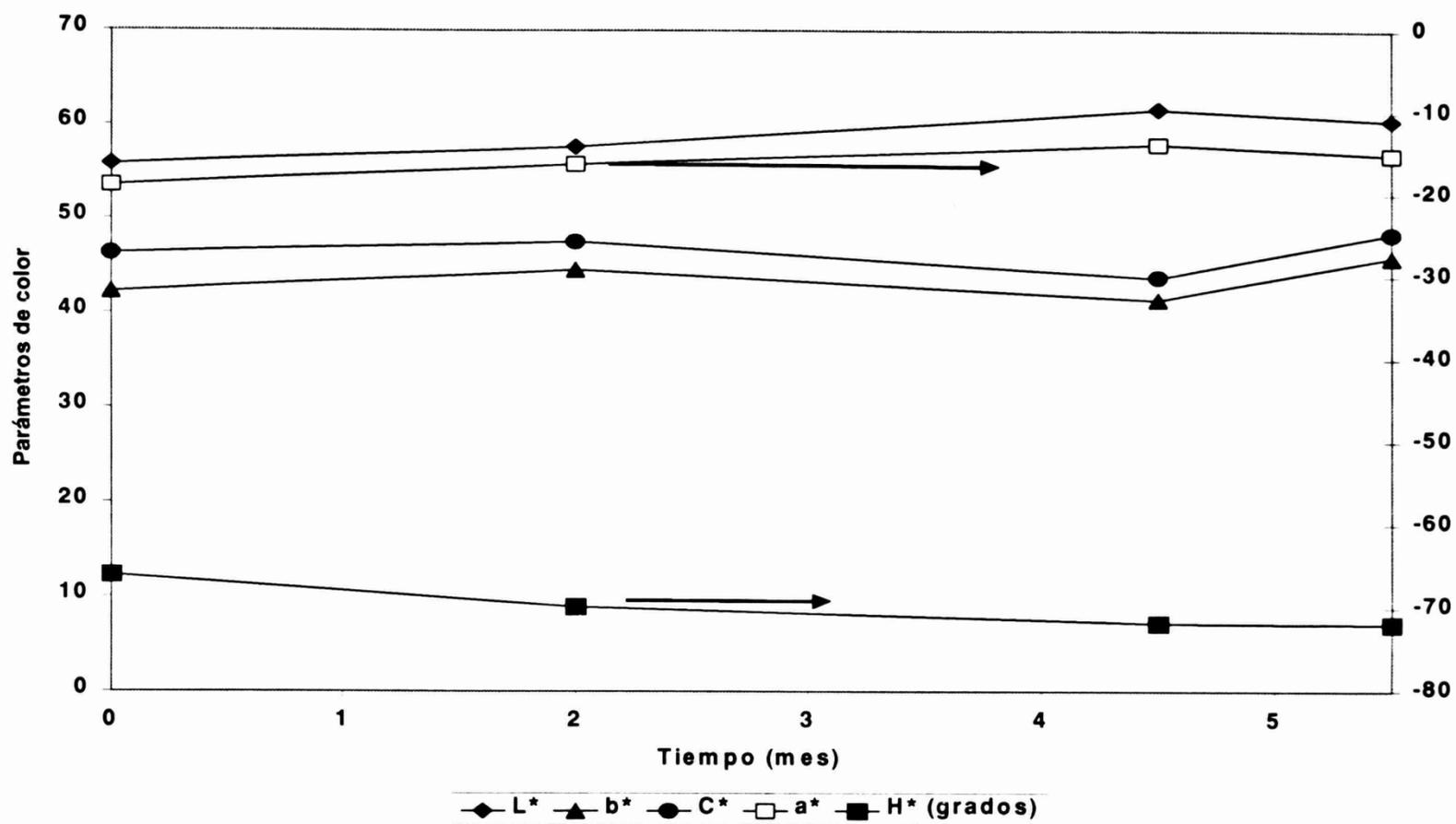


Figura 4.19. Evolución del color de los repollitos de Bruselas durante el almacenamiento a -60°C . $\text{L.S.D.}_{L^*} = 5,78$; $\text{L.S.D.}_{a^*} = 3,68$; $\text{L.S.D.}_{b^*} = 4,07$; $\text{L.S.D.}_{H^*} = 4,18$; $\text{L.S.D.}_{C^*} = 4,29$. La flecha indica la ordenada correspondiente.

4.2.6.4. Carne de vaca picada.

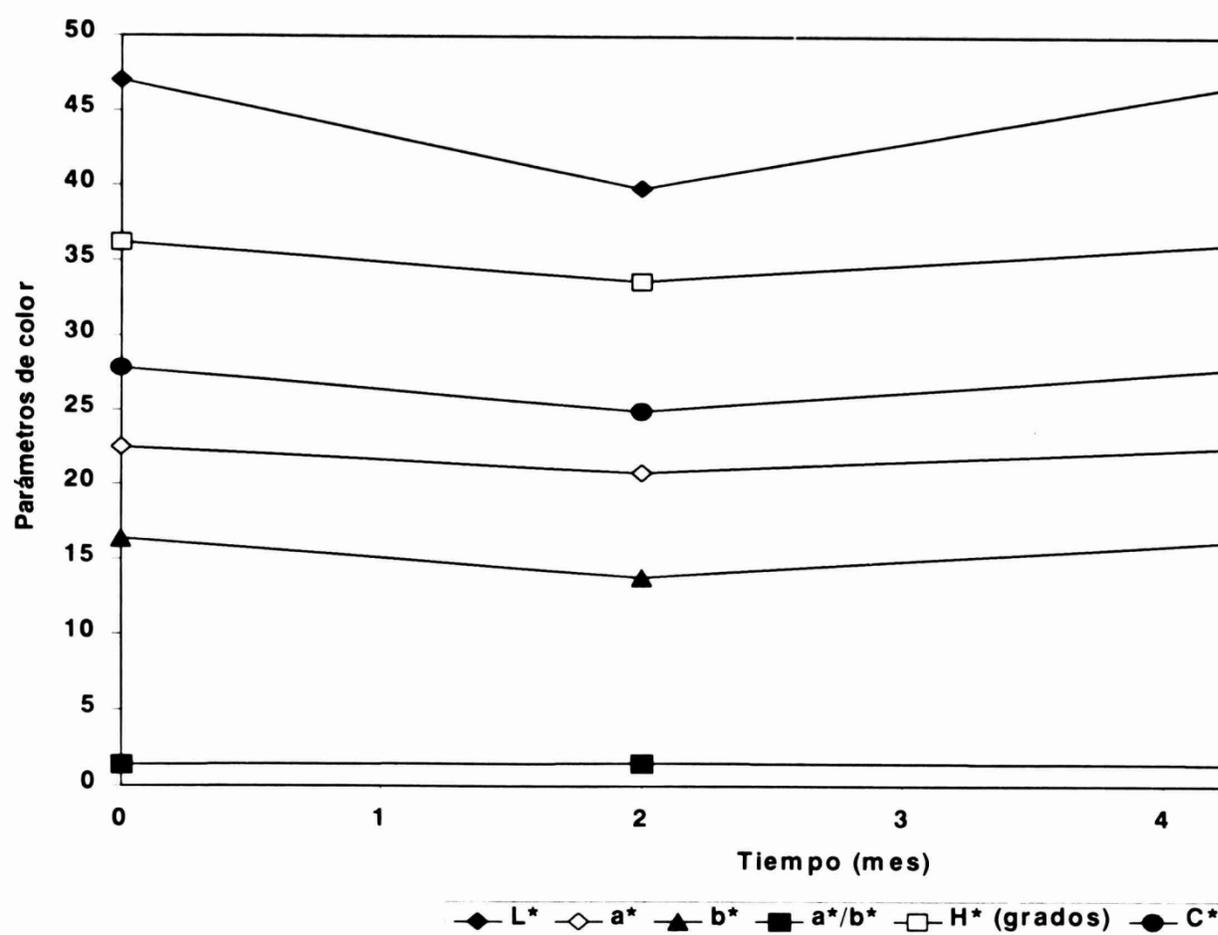
En el Anexo 8 (tabla 11) aparecen los resultados de las experiencias de este caso y en el Anexo 10 se muestra el procesamiento estadístico de los mismos. También, la evolución objetiva de los resultados de color de la carne durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.20. De lo anterior, se infiere que:

- Si se comparan los parámetros de color del alimento fresco con los del recién congelado (ver tabla 11), se observa que prácticamente no hay variación; solamente se aprecia una tendencia al aumento de la saturación y del parámetro b^* , lo cual hace que el color rojo se vuelva un poco más vívido.
- Durante el almacenamiento el color se vuelve ligeramente menos luminoso ($P_{L^*} < 0,05$) pero prácticamente no varía.

Los resultados de la evaluación sensorial del color de la carne se encuentran en la tabla 15 del Anexo 8. La evolución de los mismos durante el almacenamiento a -60°C se presenta en la figura 4.17. Se observa:

- Si se compara el color del alimento fresco con el de los almacenados (ver tabla 15) se observa que aumenta un punto (de “2” a “3”) en la escala hedónica, lo cual se corresponde con las mediciones cuantitativas del color.
- Durante el almacenamiento el color se mantiene constante en la categoría “3” (“Me gusta”).

Se puede concluir que, para la carne, el color se mantiene prácticamente constante.



**Figura 4.20. Evolución del color de la carne durante el almacenamiento a -60°C .
 L.S.D._{L*} = 4,09; L.S.D._{a*} = 4,97; L.S.D._{b*} = 2,78; L.S.D._{H*} = 16,65; L.S.D._{C*} = 5,41;
 L.S.D._{a*/b*} = 0,21.**

4.2.7. Vitamina C contra tiempo de almacenamiento a -18°C .

En el Anexo 7 (tablas 16 y 17) aparecen los resultados de la concentración de vitamina C de la papa y de los repollitos durante el almacenamiento a -18°C y en el Anexo 9 el procesamiento estadístico de los mismos. Por otro lado, la evolución de los resultados se presenta en la figura 4.21. Se plantea que:

- No se puede comparar el contenido de vitamina C reportado para los alimentos frescos con el de los almacenados pues fueron cosechados en diferentes fechas. De todas formas, se deja plasmado el valor para los frescos para tenerlo como valor de referencia.
- Para los repollitos de Bruselas el contenido de vitamina C no está influenciado significativamente por el tiempo de almacenamiento ($P > 0,05$). Al comparar los valores medios para los repollitos de Bruselas, a través del test L.S.D., se observa que prácticamente no varían, oscilando alrededor de 122,45 mg/100g alimento. Esto comprueba lo estudiado por Favell, 1998, para vegetales congelados y frescos, el cual encontró que los cambios en la vitamina C de los vegetales congelados, durante el almacenamiento, era mínimo y muy similar a la vitamina C de los vegetales frescos.
- Para la papa se aprecia mayor variación en el contenido de vitamina C durante el tiempo de almacenamiento pero al comparar los valores medios, a través del test L.S.D., se observa que sólo hay diferencias significativas entre el valor medio del tercer mes y el resto, por lo que podría hablarse de una mínima tendencia a la disminución de la vitamina C durante el almacenamiento, corroborándose lo planteado por Favell, 1998.

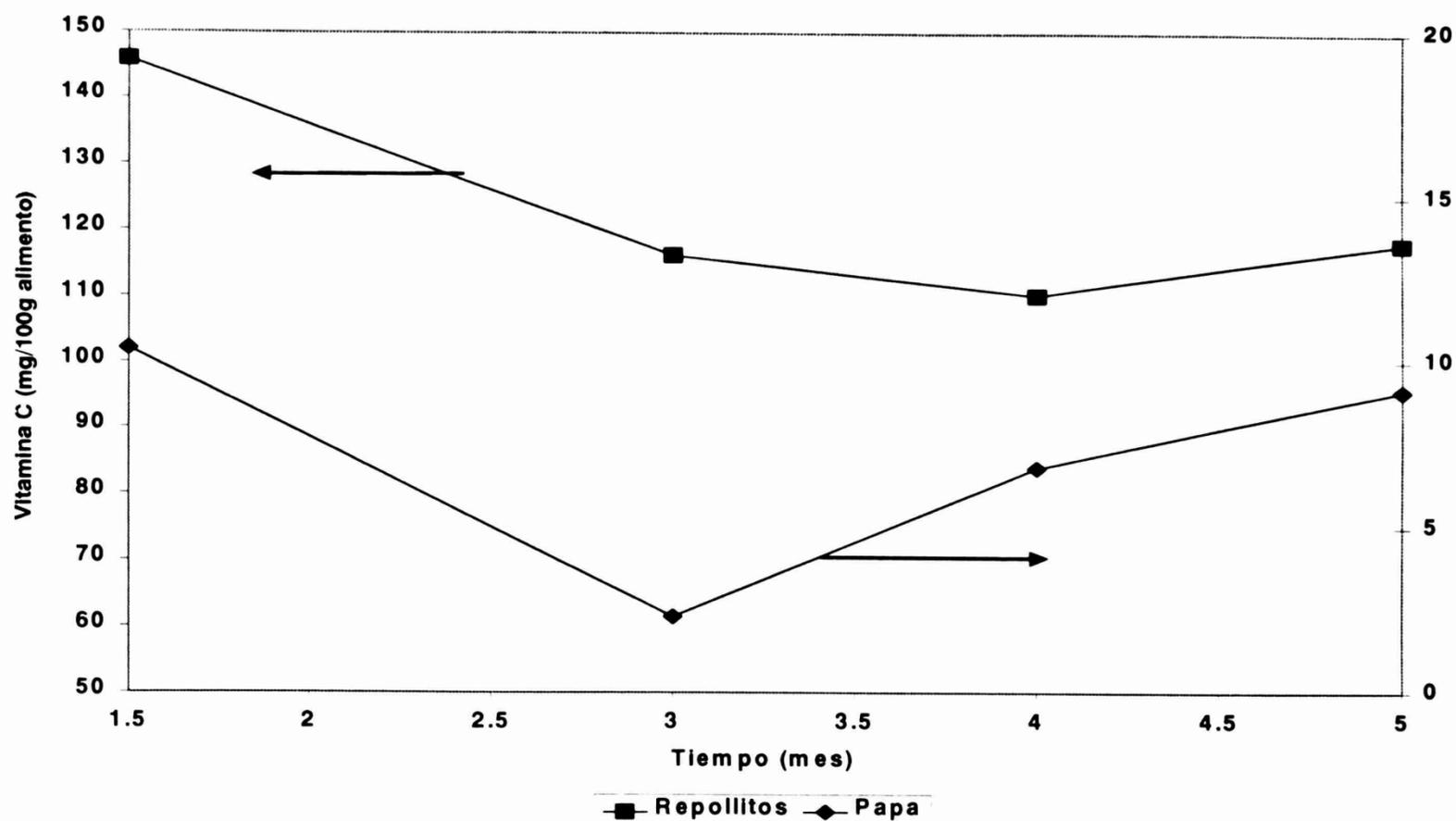


Figura 4.21. Evolución de la vitamina C de la papa y los repollitos de Bruselas durante el almacenamiento a -18°C . L.S.D._{P*} = 1,72; L.S.D._R = 23,19. La flecha indica la ordenada correspondiente.

4.2.8. Vitamina C contra tiempo de almacenamiento a -60°C .

En el Anexo 8 (tablas 16 y 17) aparecen los resultados de la concentración de vitamina C de la papa y los repollitos durante el almacenamiento a -60°C y en el Anexo 10 está el procesamiento estadístico de los mismos. De igual forma, la evolución objetiva de los resultados se presenta en la figura 4.22.

Se analiza que:

- No se puede comparar el contenido de vitamina C reportado para los alimentos frescos con el de los almacenados pues fueron cosechados en diferentes meses pero aún así se deja plasmado el valor para los frescos para tenerlo como valor de referencia.
- Para la papa, durante el período que cubrieron los ensayos, la vitamina C no está influenciada significativamente por el tiempo de almacenamiento ($P > 0,05$) y se observa que los valores medios prácticamente no varían (aplicando el test L.S.D.), oscilando alrededor de 11,5 mg/100g de papa, comprobándose lo planteado por Favell, 1998.
- Para los repollitos, aparentemente, se obtiene que influye el tiempo de almacenamiento en la vitamina C pero, al aplicar el test L.S.D., sólo se aprecian diferencias significativas entre la media del cuarto mes y medio de almacenamiento y el resto, por lo que puede plantearse que la vitamina C prácticamente no varía durante el almacenamiento, como había planteado Favell, 1998.

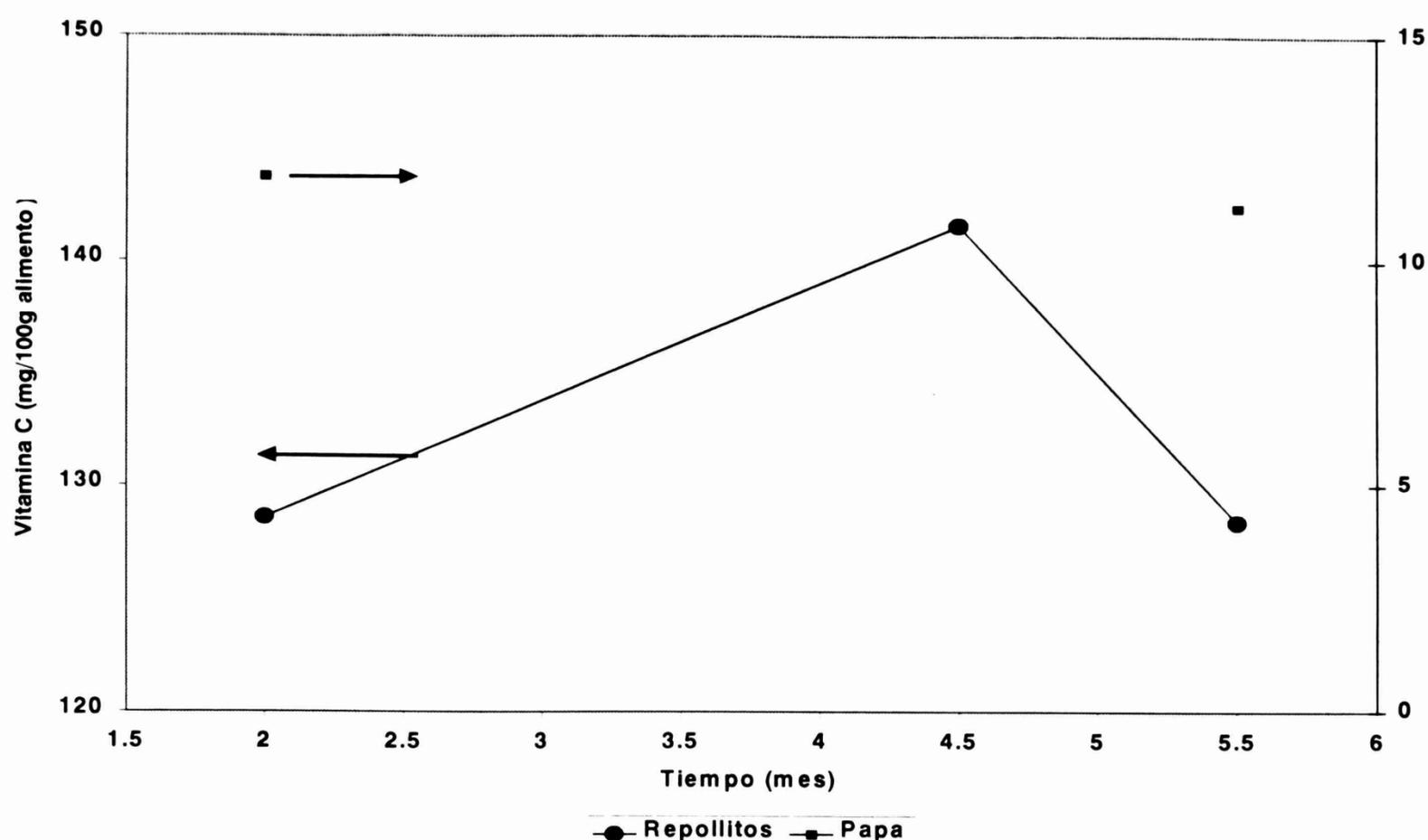


Figura 4.22. Evolución de la vitamina C de la papa y los repollitos de Bruselas durante el almacenamiento a -60°C . $\text{L.S.D.}_{P^*} = 2,28$; $\text{L.S.D.}_{R} = 10,88$. La flecha indica la ordenada correspondiente.

4.2.9 Comparación general.

En la tabla 4.3 se presenta un resumen de las tendencias de variación de los parámetros de calidad de cada alimento durante el almacenamiento, para las diferentes condiciones térmicas del mismo.

Tabla 4.3 Tendencias de variación de parámetros de calidad de cada alimento, almacenado a temperatura variable y a temperatura constante (-18°C y -60°C).

Alimento	Parámetro	T variable	-18°C (cte.)	-60°C (cte.)
Datos de papa	Fuerza máxima	≈	↓	↓
	Exudado	↑	↓	≈
	Color	-	↓ (H^*)	↓ (H^*)
	Vitamina C	-	↓	≈
Datos de zanahoria	Fuerza máxima	≈	↓	↓
	Exudado	↑	≈	≈
	Color	-	≈	≈
Repollitos de Bruselas	Fuerza máxima	≈	↑	≈
	Exudado	≈	↑	≈
	Color	-	≈	↓ (H^*)
	Vitamina C	-	≈	≈
Carne de vaca picada	Exudado	≈	≈	↓
	Color	-	↓ C^* ; ↓ (L^*)	↓ (L^*)

≈: Prácticamente constante durante el almacenamiento.

↑: Tendencia a aumentar durante el almacenamiento.

↓: Tendencia a disminuir durante el almacenamiento.

-: No se mide.

Del análisis de la tabla 4.3, se observa que:

- La papa prácticamente no varía la fuerza máxima de compresión a temperatura variable mientras que presenta una leve disminución de la misma a -18°C y -60°C . Lo mismo le sucede al color, o sea, H^* disminuye suavemente a estas temperaturas constantes y hay una tendencia al amarillamiento. El exudado se incrementa, de forma prácticamente continua, a temperatura variable y, a -18°C , disminuye ligeramente, manteniéndose aproximadamente constante a -60°C , esto es, hay una menor afectación cuando la temperatura es constante que cuando es variable, lo cual es totalmente razonable, por la influencia negativa de la recristalización en el caso de condiciones variables. Por su parte, la vitamina C se mantiene prácticamente constante tanto a -18°C como a -60°C .
- En la zanahoria, disminuye, de forma no muy marcada, la fuerza máxima de compresión a las temperaturas constantes y se mantiene prácticamente constante a la temperatura variable. Sin embargo, el exudado aumenta, de forma suave, a temperatura variable y no varía apreciablemente cuando el almacenamiento es a las temperaturas constantes consideradas, o sea que, nuevamente, está más afectada la calidad del producto a temperatura variable. A -18°C y a -60°C el color no varía perceptiblemente y sólo se hace ligeramente más claro y más vívido debido al escaldado y congelación inicial.
- Para los repollitos, parece existir una relación entre la fuerza máxima de tensión y el exudado pues varían en la misma forma: no hay variación apreciable del exudado tanto a temperatura variable como a temperatura de -60°C y tampoco la hay de la fuerza máxima; mientras que hay un ligero aumento del exudado a -18°C y lo mismo le sucede a la fuerza máxima. El aumento del exudado puede traer un aumento de la compactación que a su vez eleva la fuerza necesaria para su corte. El color se hace suavemente más amarillo (H^* se hace más negativo) a -60°C y la vitamina C no varía prácticamente.
- En la carne se aprecia que el color disminuye ligeramente en luminosidad y el exudado no varía apreciablemente; sólo hay una ligera tendencia a su disminución para la condición de -60°C de almacenamiento.

En general, se aprecia una variación oscilatoria de los resultados de una condición con respecto a las otras pudiéndose inferir que, en este rango de temperaturas y de condiciones de almacenamiento, no hay un cambio acentuado de la calidad para los alimentos estudiados.

4.2.10 Parámetros cinéticos determinados experimentalmente.

De forma general, la variación durante el almacenamiento de los distintos parámetros de calidad ha resultado poco marcada y no ha sido fácil determinar criterios absolutos para caracterizar el deterioro.

En el intento de cuantificar matemáticamente dicho deterioro, y basado en los resultados de variación de parámetros de calidad durante el tiempo de almacenamiento, presentados en los epígrafes 4.2.1 al 4.2.9, se analiza la cinética de deterioro de cada producto. Se selecciona para cada alimento el parámetro de calidad cuya variación es más marcada, como índice, y se llega a los resultados presentados en la tabla 4.4.:

- Para los datos de papa, es el parámetro H^* , relacionado con la intensidad del color, ya que se aprecia una tendencia a la disminución de H^* y del pardeamiento (la k_T es menor que cero).
- Para los datos de zanahoria, es la fuerza máxima de compresión ($F_{\text{máx}}$) el parámetro más afectado, observándose una tendencia hacia el ablandamiento ($k_T < 0$).
- Para los repollitos de Bruselas, a pesar de que hay poca variación de la calidad durante el almacenamiento, es el aumento de la fuerza máxima de tensión, F_{ma} , (la k_T es mayor que cero), el parámetro más afectado.
- Para la carne, la disminución del parámetro adimensional del color a^*/b^* (relacionado con la tendencia a adquirir un color rojo menos luminoso; k_T es negativa) es el parámetro más afectado

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos de los cuatro alimentos.

PRODUCTO Y CONDICIONES	Parámetro de calidad A	* $A = k_T \cdot t + b$		R ***	E_{ac} (J/mol)	k_0
		k_T **	b **			
Papa, -18°C	H^* (grados)	-1,398	-67,881	0,679	1641,2	$-7,020 \cdot 10^{-5}$ grados / min
Papa, -60°C	H^* (grados)	-1,200	-67,190	0,718		
Zanahoria, -18°C	$F_{\text{máx}}$ (N)	-167,959	1736,99	0,539	15780	$-6,665$ N / min
Zanahoria, -60°C	$F_{\text{máx}}$ (N)	-38,697	1526,73	0,646		
Repollitos, -18°C	F_{ma} (N/cm ²)	2,221	9,957	0,607	27430	925378,0 N/(cm ² min)
Repollitos, -60°C	F_{ma} (N/cm ²)	0,173	10,831	0,085		
Carne, -18°C	a^*/b^* (adim)	-0,015	1,402	0,311	9847	$-3,620 \cdot 10^{-5}$ 1 / min
Carne, -60°C	a^*/b^* (adim)	-0,006	1,436	0,127		

*: Ecuación de regresión lineal, A vs t, para cada alimento.

** : k_T tiene las mismas unidades de k_0 y b tiene las mismas unidades de A.

***: Coeficiente de regresión múltiple.

Estos resultados corroboran lo encontrado en la literatura (Labuza y Riboh, 1982; Nelson y Labuza, 1994; Taoukis y Labuza, 1989) sobre los modos de deterioro de los productos congelados, lo cual se resume en la tabla 4.5. Obsérvese, no obstante, la baja correlación para los repollitos a -60°C y para la carne a ambas temperaturas, que significa que dichos parámetros tienen una variación apenas perceptible.

Tabla 4.5 Modo de deterioro de los productos congelados.

Producto	Modo de deterioro
Frutas y vegetales	<ul style="list-style-type: none"> • Deterioro enzimático • Pérdida de nutrientes • Pérdida de color • Daño de la textura • Degradación de clorofila • Cristalización del producto • Oxidación del ácido ascórbico • Pérdida de palatabilidad (sabor y textura)
Carnes congeladas	<ul style="list-style-type: none"> • Desnaturalización de proteínas • Sabores indeseables por degradación de lípidos • Deseccación del tejido por pérdida de humedad • Cambios de color por alteración de mioglobina

A continuación se procede al análisis de la tabla 4.4. Las E_{ac} para cada alimento e índice de calidad fueron obtenidas usando los coeficientes dados en la tabla 4.4. Las mismas se encuentran dentro del rango de 2000 a 30000 J/mol, informadas en la tabla 4.6 como típicas para las reacciones que tienen lugar en los alimentos (Taoukis y Labuza, 1989), excepto la de la papa pero ésta es muy cercana a 2000 J/mol.

Para los datos de papa, la ecuación de velocidad de reacción del parámetro de intensidad de color H^* ($-dA/dt = k_T \cdot A^n$) que mejor ajusta es la que corresponde a una cinética de orden cero (ver ejemplo de cálculo en Anexo 11). El valor de R es de 0,679 para la temperatura de -18°C , considerándose adecuado, dado lo informado en la literatura para estudios de cinética de deterioro de alimentos (Giner y otros, 1991; Bhattacharya y otros, 1988), mientras que para orden uno es menor. Este comportamiento se repite para -60°C y para los datos de zanahoria, los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada (ver tabla 4.4). No se considera otro orden de reacción ya que la literatura consultada refiere que la mayoría de las reacciones que tienen lugar durante la conservación de los alimentos, siguen una cinética de reacción bien establecida y para el caso específico de los parámetros de calidad estas reacciones se ajustan a una expresión matemática de cero o primer orden (Labuza, 1982).

A pesar de que los coeficientes de regresión R (tabla 4.4) no son buenos, los valores de las constantes cinéticas reflejan la evolución de los parámetros estudiados. El rango de trabajo es de gran estabilidad de los parámetros de calidad, con lo cual pequeñas variaciones son difíciles de ajustar a un modelo.

En los cuatro productos se puede decir que el parámetro de calidad seleccionado como índice, matemáticamente permite establecer valores cinéticos en el rango que se especifica para alimentos (ver tabla 4.6). Para la papa, el valor de E_{ac} está en el rango correspondiente al de reacciones químicas, para la carne está en el que se informa para oscurecimiento no enzimático, que puede estar relacionado con un ligero desecado de la superficie de la carne. Tanto para los repollitos como para la zanahoria las E_{ac} están dentro del rango de 14000 a 28000 J/mol, siendo lógico que esté relacionado con la variación de la textura de dichos alimentos.

Para cada temperatura y cada alimento, en la tabla 4.4 aparecen las k_T , de cuyos resultados puede inferirse que, para los datos de papa, durante el almacenamiento a la temperatura más baja (-60°C) la velocidad de reacción es ligeramente menor (recta de menor pendiente negativa). Lo mismo sucede para los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada. Para los datos de zanahoria es también ligeramente menor la velocidad de reacción a la temperatura de almacenamiento de -60°C .

Lo anterior puede explicarse porque a -18°C , el efecto de la mayor temperatura determina que, aunque con una velocidad muy baja, las reacciones que provocan pérdida de calidad (como pueden ser: la recristalización de hielo, la desnaturalización de proteínas, la sublimación del hielo, la oxidación de lípidos, etc) y que pueden acelerar los procesos de cambios en el color y de variación de la textura, discurren con mayor intensidad.

4.2.11. Cálculo del deterioro de la calidad durante el almacenamiento a temperatura constante.

A través de la resolución analítica de la ecuación 3.8 se realiza el cálculo de la calidad puntual del producto a los 5 meses de almacenamiento a T_{air} constante, para lo cual se sustituye para cada alimento sus valores cinéticos determinados en la tabla 4.4 y obtenidos con los datos experimentales. Los resultados se presentan en las tablas 4.7 y 4.8.

Tabla 4.6. Valores típicos de la energía de activación (Taoukis y Labuza, 1989).

Reacción	E_{ac} (J/mol)
Reacciones enzimáticas	2400-3600
Hidrólisis	2400-3600
Oxidación de lípidos	2400-6000
Reacciones químicas	2400-7200
Pérdida de nutrientes	4800-7200
Oscurecimiento no enzimático	6000-12000
Crecimiento de microorganismos	4800-14400
Destrucción de esporas	14400-19200
Destrucción de células vegetativas	12000-35900
Desnaturalización de proteínas	19200-28700

Tabla 4.7. Calidad puntual de alimentos a los 5 meses de almacenamiento a -18°C .

Alimento	Parámetro de calidad	
	Valor calculado	Valor experimental
Dados de papa	$H^* = -73,04$ grados	$H^* = -72,70$ grados
Dados de zanahoria	Textura = 639,5 N	Textura = 204,2 N
Repollitos de Bruselas	Textura = 23,5 N/cm^2	Textura = 24,3 N/cm^2
Carne de vaca picada	$a^*/b^* = 1,29$	$a^*/b^* = 1,33$

De la tabla 4.7 se puede apreciar que los valores experimentales y calculados a -18°C son prácticamente iguales (el error relativo oscila entre el 0,5 y el 3 %), excepto para los datos de zanahoria en que no coinciden: el valor de fuerza máxima de compresión del quinto mes de almacenamiento (ver Tabla 1, Anexo 7) no tiene una explicación lógica pues disminuye bruscamente con respecto al de los anteriores meses, sin seguir la tendencia precedente de dar un valor mucho más alto, y a consecuencia de esto el cálculo no coincide (existe una gran cantidad de factores que pudieran causar esto).

Tabla 4.8. Calidad puntual de alimentos a los 5 meses de almacenamiento a -60°C .

Alimento	Parámetro de calidad	
	Valor calculado	Valor experimental
Dados de papa	$H^* = -72,05$ grados	$H^* = -73,01$ grados
Dados de zanahoria	Textura = 1285,89 N	Textura = 1282,00 N
Repollitos de Bruselas	Textura = 13,26 N/cm^2	Textura = 12,18 N/cm^2
Carne de vaca picada	$a^*/b^* = 1,34$	$a^*/b^* = 1,42$

En el caso de los alimentos almacenados a la temperatura constante de -60°C (tabla 4.8), la diferencia entre el cálculo y el valor experimental oscila entre 0,3 % y 8,9 %, siendo muy pequeña.

Para la condición de almacenamiento a temperatura constante (-18°C y -60°C), se comprueba la validez de la aplicación de esta metodología en la evaluación del deterioro de la calidad, pudiéndose también verificar los resultados de los parámetros cinéticos determinados en este estudio. Los resultados de la zanahoria a -18°C , como se dice anteriormente, son discutibles y no se ha encontrado una explicación adecuada.

4.3. OBTENCION DEL MODELO DE PREDICCION DE VARIACION DE TEMPERATURA Y CALIDAD

En el epígrafe 3.3 se explica en forma detallada el fundamento teórico del método de predicción, por medio de las funciones de transferencia “z”, de las fluctuaciones de la temperatura y de la pérdida de calidad de los alimentos almacenados congelados.

A continuación se aplican los pasos de la metodología explicada en dicho epígrafe.

4.3.1. Determinación de los coeficientes de la función de transferencia z.

Para obtener los coeficientes de la función de transferencia, la T_{air} se mantiene constante a -25°C durante el tiempo necesario para garantizar la estabilización de los productos a esta misma temperatura, previo al comienzo de la experiencia. Una vez conseguida la uniformidad de temperatura, un salto positivo de temperatura de 10°C se induce en la T_{air} , la cual es mantenida a un valor constante de -15°C por alrededor de 15 horas. Continuamente, se registra y controla la T_{air} y se registran las temperaturas de los productos (se miden todas las temperaturas cada 1 s y se controla la T_{air} cada 5 s, garantizando de esa forma la constancia de la T_{air} , en función sólo de la capacidad de respuesta del equipo de refrigeración/calentamiento).

El intervalo de muestreo (Δ), para utilizar en la determinación de los coeficientes, se fija en 10 minutos. Este valor se obtiene a partir del conocimiento previo del comportamiento del sistema, siendo este intervalo suficientemente breve como para permitir una predicción rápida y, por otro lado, con un número suficiente de coeficientes que aseguran que dicha predicción sea, a su vez, precisa.

Para realizar los cálculos indicados en la ecuación 3.17, se utilizan programas desarrollados en QUICK BASIC, cuyos listados se incluyen en el Anexo 12.

Siguiendo el criterio de que la suma de los coeficientes de la función de transferencia f_n tiene que ser mayor o igual que 0,99, se hace necesario determinar 65 coeficientes para cada producto (equivalente a un paso de temperatura constante de 650 minutos).

Los productos fueron almacenados durante 5 meses en la misma estiba (ver epígrafe 2.1.2) dentro de la cámara frigorífica regulada por su propio sistema de control.

En todos los casos, el rango de temperatura experimental de este estudio está por debajo de -12°C .

4.3.2. Predicción de las temperaturas del producto.

Las T_{ali} se predicen (ecuación 3.19) usando los coeficientes de la función de transferencia y la T_{air} registrada (historia térmica). Un Δ de 10 minutos es imprescindible en todos los cálculos ya que debe ser el mismo que se usa en la determinación de los f_n .

La Figura 4.23 presenta la variación experimental de las temperaturas del aire ambiental y de los productos estibados (papa, repollitos de Bruselas y carne) durante la

determinación de los coeficientes de la función de transferencia específica a cada producto. Como puede verse en dicha figura, los valores experimentales presentan cierta fluctuación, originada por las oscilaciones de la temperatura del aire ambiental alrededor del valor fijado de -15°C , principalmente en la fase inicial del experimento, en la que la rápida variación programada de la temperatura del aire dificulta su control fino.

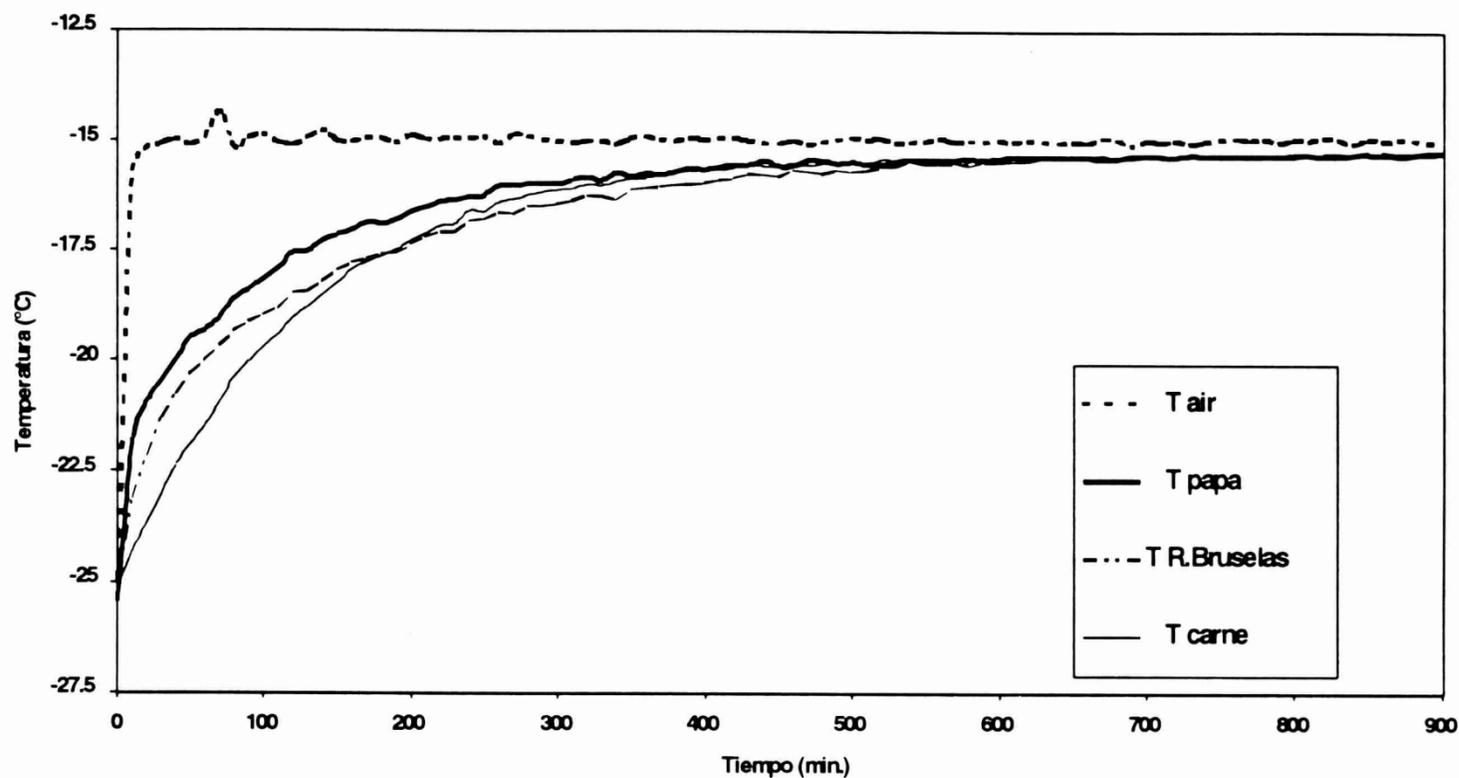


Figura 4.23. Temperaturas del aire y de los productos (papa, repollitos de Bruselas y carne) durante la determinación del coeficiente de la función de transferencia.

Los valores calculados de los coeficientes de la función de transferencia para los datos de papa, los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada están representados en las figuras 4.24, 4.25 y 4.26. En ellos se observa una cierta fluctuación, debida a la ya citada oscilación de la T_{air} alrededor de su valor de control.

Las figuras 4.27, 4.28 y 4.29 presentan las historias térmicas del aire, los datos de papa, los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada durante un día típico de almacenamiento. El mismo patrón se repite para todo el período de almacenamiento, siguiendo la variación de la T_{air} programada, a la que se suma la influencia del desescarche de los evaporadores y la, mucho menos importante, de la temperatura externa sobre la temperatura de condensación en el equipo de refrigeración.

Como puede verse, y ello es típico de este tipo de estiba, las fluctuaciones de la temperatura del aire ambiental se transmiten a la estiba parcialmente amortiguadas y con un cierto retardo. Esto último es el resultado de la acción aislante de la bolsa y el empaque externo, así como de los espacios de aire existentes en las cajas y el producto y a que la difusividad térmica de los alimentos retarda la respuesta al cambio exterior (señal externa).

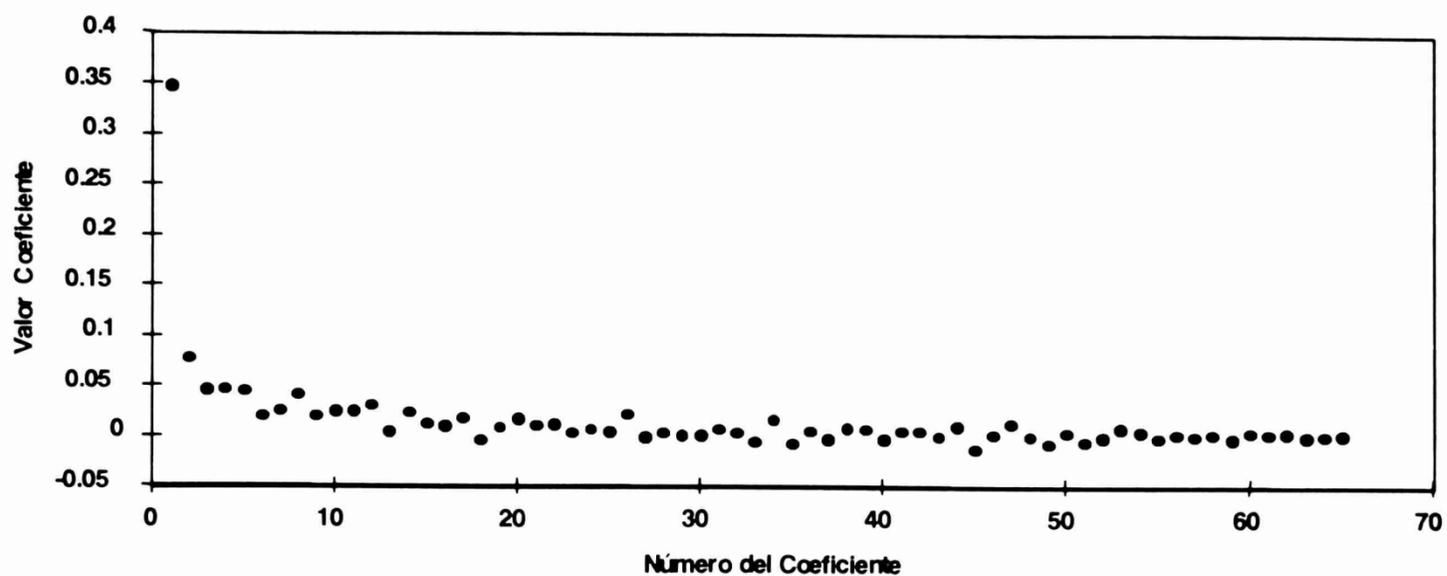


Figura 4.24. Coeficientes de la función de transferencia para las papas congeladas.

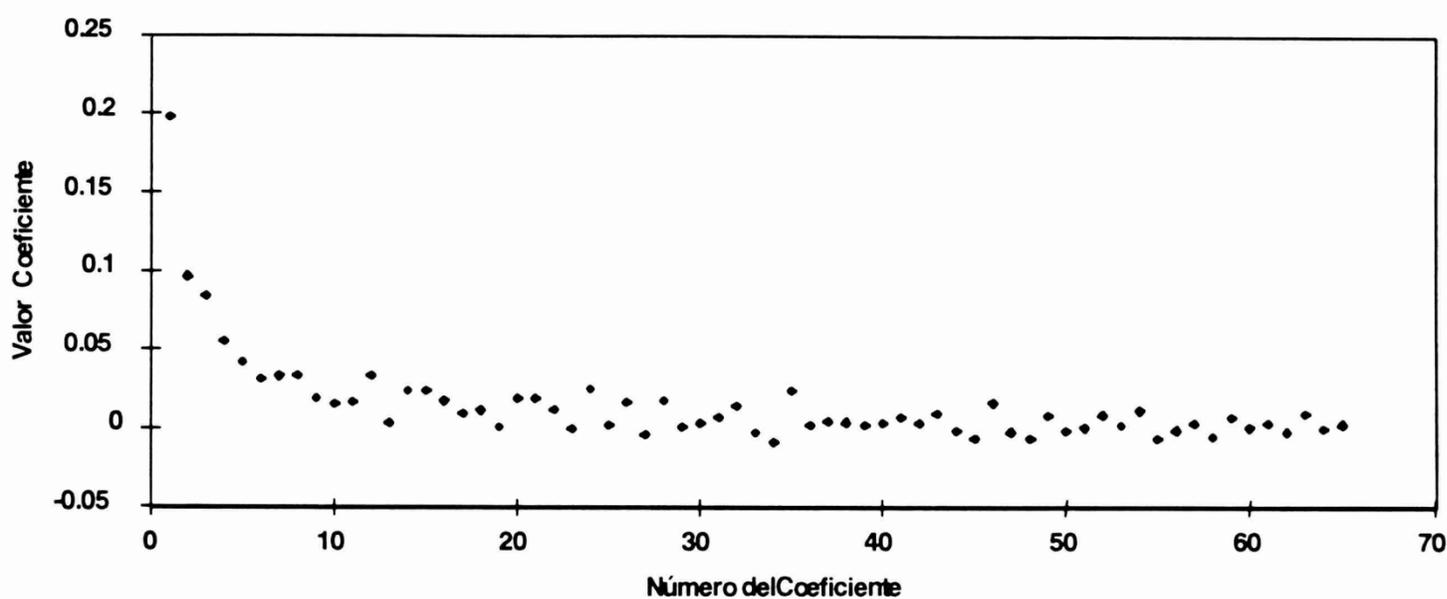


Figura 4.25. Coeficientes de la función de transferencia para los repollitos de Bruselas congelados.

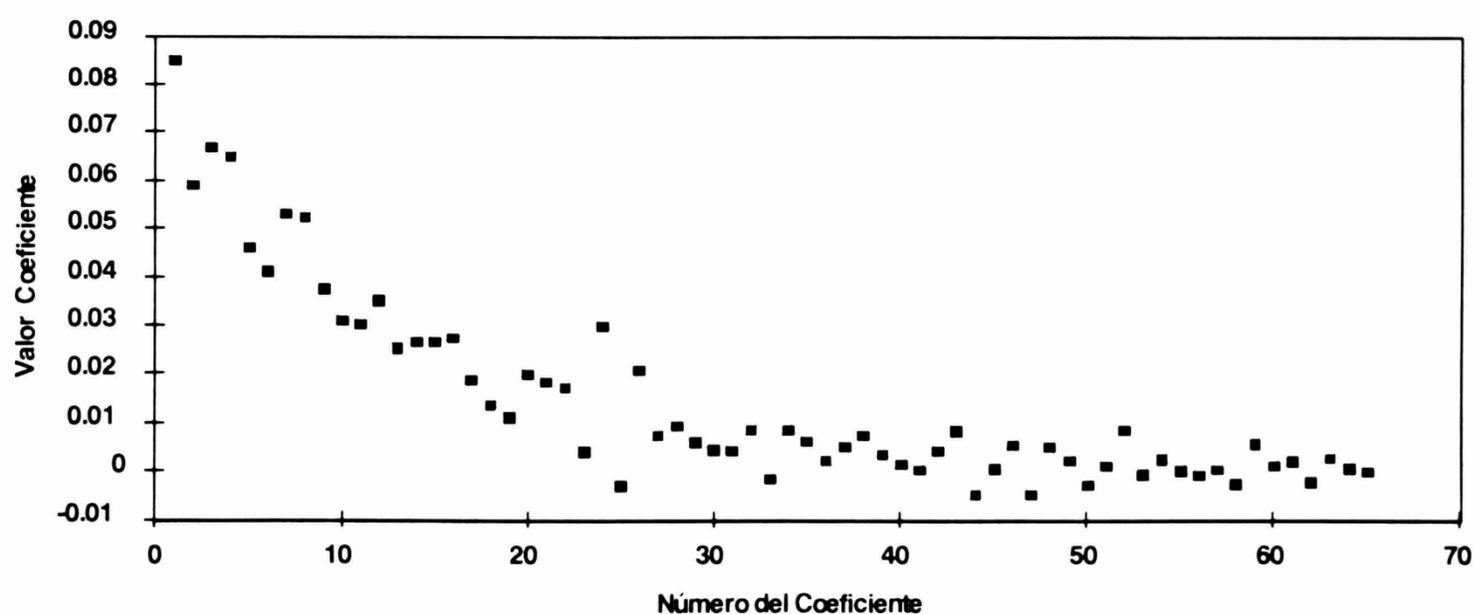


Figura 4.26. Coeficientes de la función de transferencia para la carne de vaca picada congelada.

Las temperaturas predichas, o sea, calculadas mediante las funciones de transferencia son también incluidas en las figuras 4.27, 4.28 y 4.29. Como se puede ver de estas figuras, se obtiene una precisión muy buena, tanto en la variación del valor como del tiempo, entre las temperaturas predichas y las experimentales, principalmente para la papa y los repollitos de Bruselas. Las variaciones de la temperatura en la carne tienen buena precisión en cuanto al tiempo pero son ligeramente menos precisas en cuanto a la amplitud predicha. Esto se debe probablemente a los valores calculados de los fn_i , menores (comparar la figura 4.26 con las figuras 4.24 y 4.25), lo cual podría estar originado por las fluctuaciones de la T_{air} durante la fase inicial de la determinación experimental de los coeficientes (ver figura 4.23)

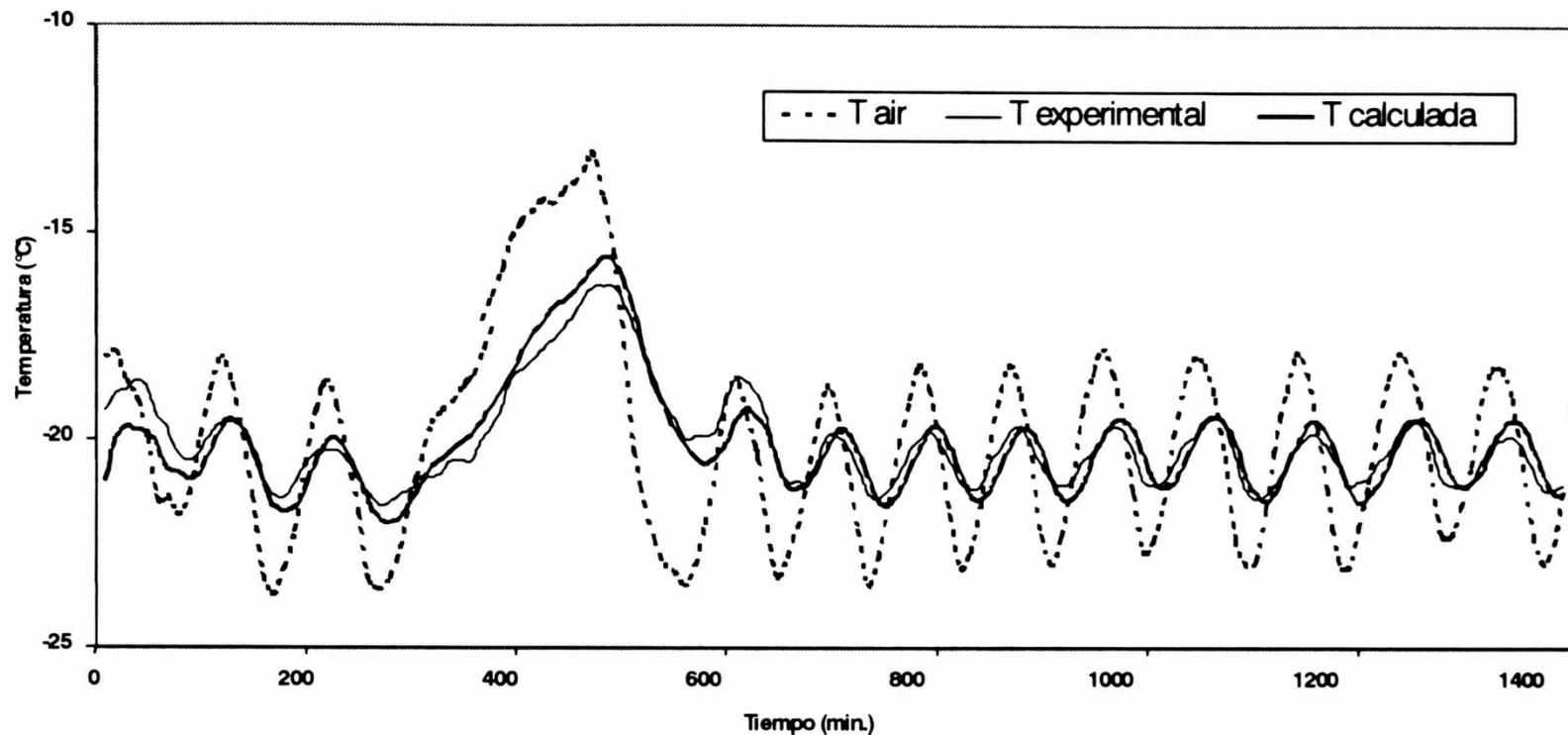


Figura 4.27. Temperaturas del aire y de los dados de papa congelados (calculada y experimental)

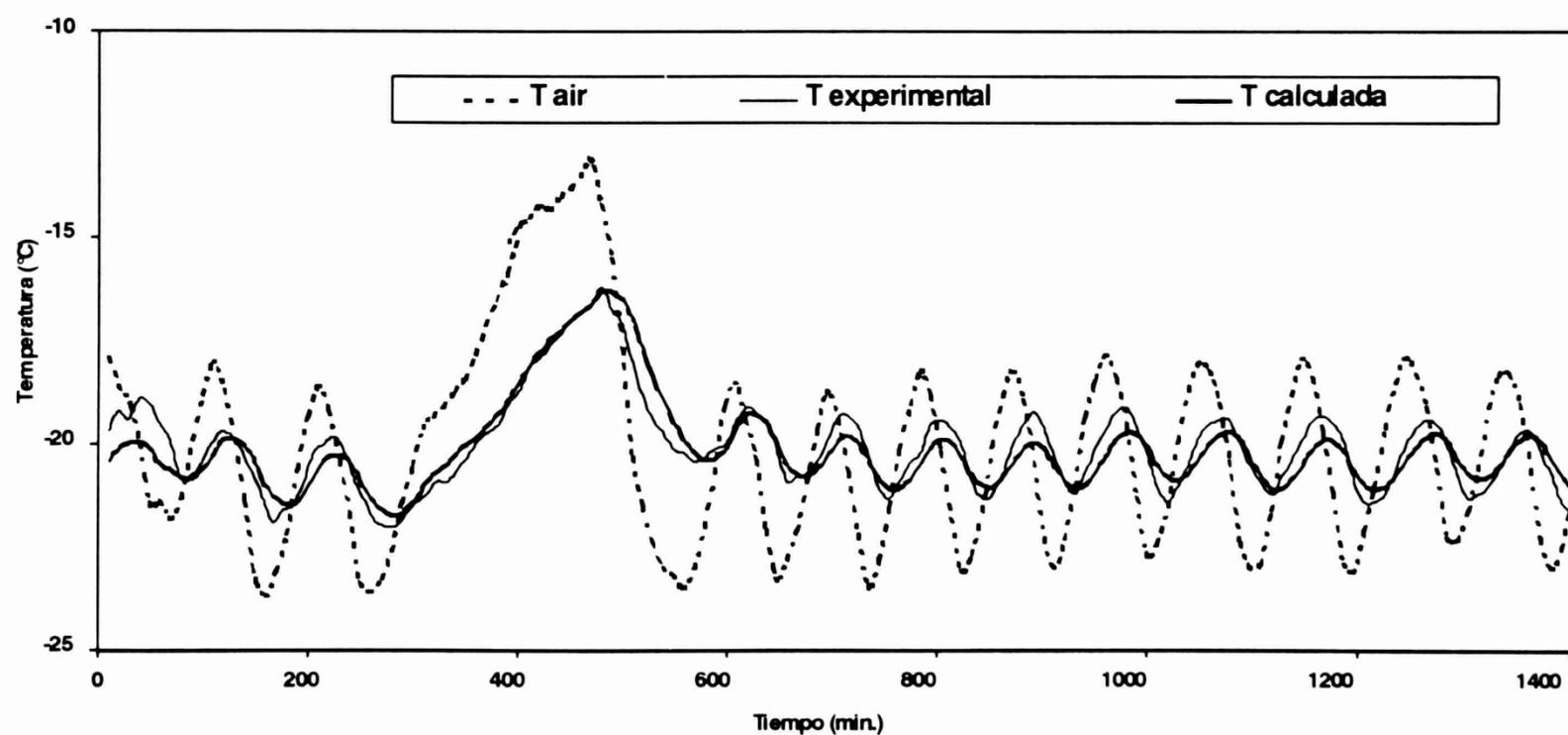


Figura 4.28. Temperaturas del aire y de los repollitos de Bruselas (calculada y experimental).

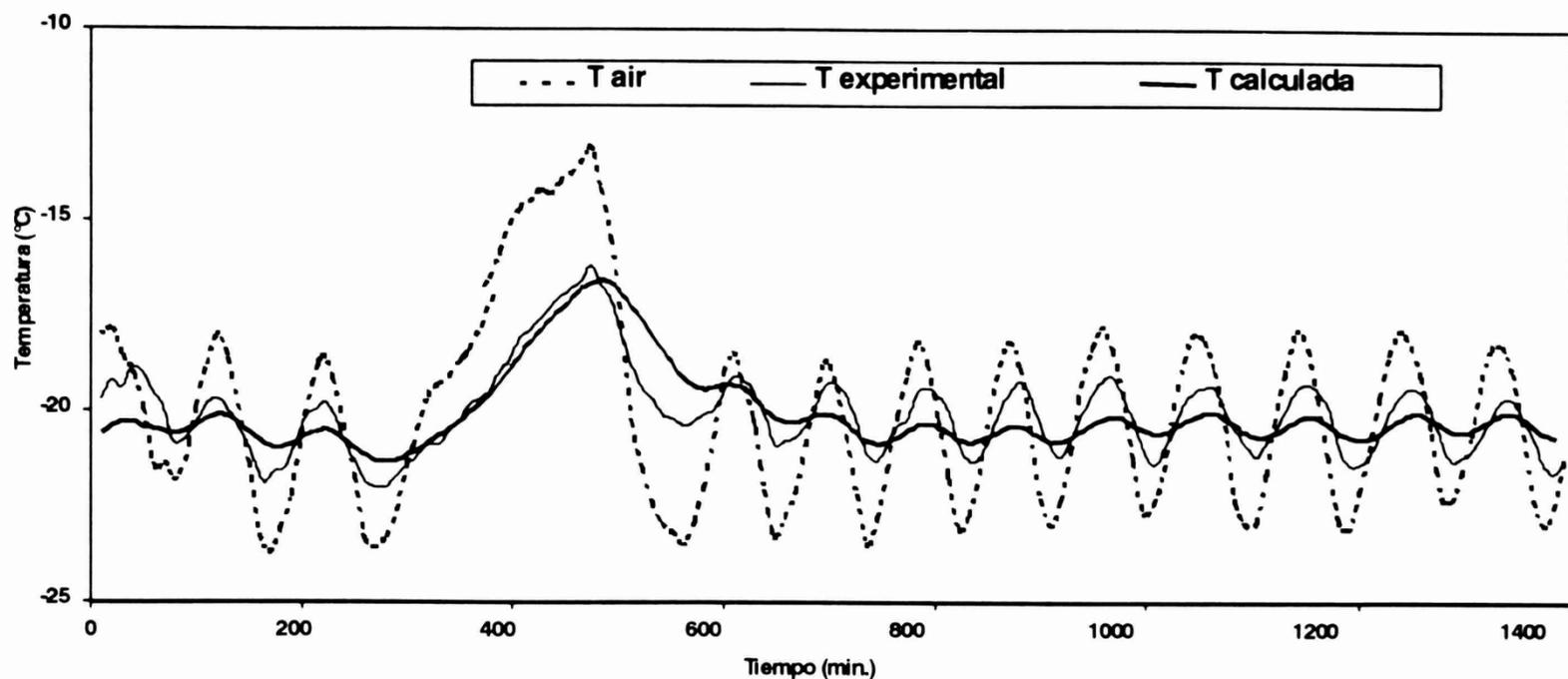


Figura 4.29. Temperaturas del aire y de la carne de vaca picada (calculada y experimental).

Del análisis de estas figuras se observa que las temperaturas predichas usando las funciones de transferencia tienen muy buena precisión si se comparan con las historias térmicas reales.

Esto corrobora que, aunque el sistema no sea estrictamente lineal, por la pequeña variación de las propiedades térmicas en el rango de temperaturas de trabajo, la suposición de propiedades constantes es válida en la práctica.

Por otro lado, se comprueba también que una única y simple determinación de los coeficientes, usando un escalón en la temperatura del aire ambiental (relativamente fácil de implementar, aún sin control automático) puede ser posteriormente utilizada para la predicción en otras condiciones ambientales totalmente diferentes (variación en forma de senoide de la T_{air}). Y esto se logra utilizando un algoritmo numérico extremadamente simple.

4.3.3. Predicción de la pérdida de calidad.

La predicción de la pérdida de calidad de la carne de vaca picada y de los repollitos de Bruselas congelados se calcula tanto para:

- Temperatura de almacenamiento constante (promedio de la T_{air} en el período).
- Temperatura de almacenamiento variable (siguiendo la T_{air} real).

Para este cálculo se utilizan las E_{ac} determinadas (tabla 4.4), las ecuaciones 3.22 a 3.24, las T_{air} medidas, las historias térmicas predichas para estos alimentos almacenados congelados y la metodología planteada en el epígrafe 3.2.2.2. Se emplea el programa Microsoft EXCEL 1997 para llevar a cabo la predicción de temperaturas y de la pérdida de calidad.

En la tabla 4.9 se presentan los resultados del cálculo de la predicción de la pérdida de calidad de estos alimentos después de almacenados cuatro meses en condiciones

fluctuantes. Se observa que la condición de temperatura de almacenamiento variable (control deficiente) origina una pérdida de calidad mucho mayor que si la temperatura de almacenamiento fuera constante, para el mismo valor promedio.

Tabla 4.9. Pérdidas de calidad predichas para los repollitos de Bruselas y la carne de vaca picada (basadas en E_{ac} de tabla 4.4) bajo condiciones de temperatura de almacenamiento constante y variable, después de 4 meses de almacenamiento.

Alimento congelado	Pérdida de calidad predicha (%)	
	Temperatura constante(-20°C)	Temperatura oscilante
Repollitos de Bruselas	39,6	46,8
Carne de vaca picada	38.4	51,6

También, numerosos datos de vida útil en función de la temperatura de almacenamiento se pueden extraer de la literatura (International Institute of Refrigeration, 1972; Van Arsdel et al, 1969). Entonces, los valores de E_{ac} pueden ser calculados a partir de dichos datos, o sea, de los valores de vida útil a dos temperaturas, empleando la ecuación 3.22. Los resultados del cálculo, por esta segunda vía, de las E_{ac} de la carne picada y los repollitos de Bruselas congelados, se presentan en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. E_{ac} calculadas para algunos productos congelados (basadas en P.S.L. tomados de la literatura: International Institute of Refrigeration, 1972; Van Arsdel et al, 1969; criterio de aceptabilidad general)

Producto	E_{ac} (J/mol)
Carne	39150
Repollitos de Bruselas	84645

Si se comparan los resultados de este trabajo, plasmados en la tabla 4.9, con los obtenidos por Dalmendray y otros (1999) utilizando las E_{ac} calculadas a partir de datos de P.S.L. de la literatura y de la ecuación 3.22 (ver tabla 4.11), empleando el mismo juego de T_{air} medida e historias térmicas predichas (T_{ali}), se obtienen resultados similares de pérdidas de calidad predichas a T_{air} constante vs. T_{air} variable: 40,0 % vs. 63,52 % para los repollitos, y 38,4 % vs. 45,4 % para la carne de vaca.

Tabla 4.11. Pérdidas de calidad predichas para algunos productos congelados (basadas en P.S.L. tomados de la literatura; criterio de aceptabilidad general) bajo condiciones de temperatura de almacenamiento constante y variable, después de 4 meses de almacenamiento.

Alimento congelado	Pérdida de calidad predicha (%)	
	Temperatura constante(-20°C)	Temperatura oscilante
Repollitos de Bruselas	40,00	63,52
Carne de vaca picada	38.40	45,40

Finalmente, como consecuencia de la obtención de este modelo, se puede plantear que las pérdidas de calidad debidas a condiciones ambientales, constantes o variables, pueden ser fácilmente predichas usando sencillas formulaciones matemáticas.

5. COSTOS DEL ALMACENAMIENTO, CONSUMO ENERGÉTICO Y PERDIDA DE CALIDAD DE ALIMENTOS CONGELADOS

5.1. INTRODUCCIÓN.

Los principios básicos para el diseño de cámaras frigoríficas no han cambiado durante los últimos años, teniendo que ser los factores económicos de esta operación y la influencia de las condiciones de almacenamiento en la calidad de los productos almacenados la esencia de las investigaciones (Lorentzen, 1990).

Después de que se lleva a cabo la etapa de congelación, en la conservación de los alimentos comienza una nueva etapa, la de almacenamiento, que puede durar muchos meses o aún años. Durante ésta, el producto puede ser estibado en almacenes frigoríficos en espera de su distribución o consumo, utilizándose continuamente la energía eléctrica para hacer funcionar los equipos de refrigeración que aseguran la temperatura adecuada de almacenamiento, de -18°C o aún menor.

Los costos de operación, principalmente el de energía eléctrica, relacionados con esta etapa pueden exceder significativamente los de procesamiento de estos productos, incluyendo el de congelación, especialmente en climas tropicales y subtropicales (Fleming, 1977; Olabode y otros, 1977; Kefford, 1982).

Cualquier alternativa de funcionamiento de las cámaras frigoríficas que pueda disminuir dichos costos de energía eléctrica sin afectar ostensiblemente la calidad del producto será la de mayor interés económico (Roussel, 1975; Ashby y otros, 1979; Herbert y otros, 1984; Poovarodom y otros, 1990; Salvadori, 1994).

Teniendo en cuenta los resultados previamente presentados en el epígrafe 4.1, que muestran que las oscilaciones moderadas de la T_{air} no afectan de forma marcada la calidad de los productos almacenados, son implementadas y probadas alternativas de operación de las cámaras que tienen en cuenta las ventajas de la existencia de tarifas diferenciales de la energía eléctrica a lo largo del día.

Una vez conocida la verdadera influencia de las fluctuaciones de la T_{air} sobre la calidad del alimento, se analizan diferentes estrategias de operación de la cámara frigorífica para tratar de lograr un ahorro de los gastos de energía eléctrica sin afectar la calidad del alimento. Para esto se planifica otra serie de experimentos, en los que se determina el consumo de potencia eléctrica (costos energéticos) y la respuesta térmica de la estiba para diferentes políticas de operación. Lo anterior se logra combinando el uso de las tarifas diferenciales horarias con la prueba de varias políticas de operación: control normal mediante el termostato de la cámara, operación sólo en horas “valle”, y en horas “valle” más horas “restantes”.

Finalmente, se predice la pérdida de calidad a lo largo del almacenamiento para las distintas políticas de operación y se comparan dichas variaciones entre sí y con las ocurridas en condiciones de temperatura constante.

5.2. TARIFAS DE ENERGÍA ELÉCTRICA.

Generalmente, las tarifas de energía eléctrica para uso industrial (fuerza motriz) tienen tres rangos de costo, según sea la hora del día (D'alessandro y Garrote, 1981). Además, se suelen tener distintos costos fijos, en dependencia de la potencia instalada y diferentes costos variables, en función del consumo.

Las tarifas de energía eléctrica válidas para la ciudad de La Plata (representativas de las mismas en cualquier ciudad argentina) son las utilizadas en los cálculos (ver Anexo 13).

Hay diferentes tarifas de acuerdo a la cantidad de energía utilizada por bimestre. La **tarifa 3** es la específica para el sector industrial (más de 50 kW.h/mes de energía consumida) y a su vez abarca diversas tarifas fijas y horarias, para cada uno de los tres períodos del día:

- Horas “restantes”: Desde las 5:00 A.M. hasta las 6:00 P.M.
- Horas “pico”: Desde las 6:00 P.M. hasta las 11:00 P.M.
- Horas “valle”: Desde las 11:00 P.M. hasta las 5:00 A.M.

Las tarifas se dividen en dos componentes:

⇒ **Carga fija:** Debe ser pagada independientemente de la cantidad de energía usada y es una función de la potencia contratada con el distribuidor de energía eléctrica.

⇒ **Carga variable:** Es una función del consumo de energía eléctrica.

En el caso de la tarifa 3, los valores de cada carga para los diferentes períodos del día son:

- Horas “restantes”: Tarifa fija: \$5,25 por kW.mes
Tarifa Variable: 1 kW.h = \$ 0,035;
- Horas “pico”: Tarifa fija: \$9,06 por kW.mes
Tarifa Variable: 1 kW.h = \$ 0,035;
- Horas “valle”: Tarifa fija: \$5,25 por kW.mes
Tarifa Variable: 1 kW.h = \$ 0,033;

Se debe hacer notar que, debido a que tienen igual tarifa fija, tanto las horas “valle” como las horas “restantes” se unen (dentro de la carga fija; ver anexo 12: tarifa 3, baja tensión), denominándose: horas “*fuera de punta*”, y las horas “pico” se llaman horas “*punta*”.

Por concepto de diferentes impuestos, debe ser adicionado un 31% del costo total calculado por las tarifas antes mencionadas.

De todo lo explicado con relación a las tarifas de energía eléctrica es obvio que las distintas alternativas de operación se diferencian en las cargas fijas y variables debido a la prevalencia de una u otra tarifa horaria. Esto se tiene en cuenta de manera ventajosa en la planificación de las experiencias.

5.3. ALTERNATIVAS DE OPERACIÓN.

Pueden implementarse diferentes políticas de funcionamiento de las cámaras frigoríficas que se utilizan en el almacenamiento de los alimentos congelados, en dependencia del uso de la energía. Una de las opciones es aprovechar las tarifas diferenciales de costo de la energía eléctrica para hacer funcionar los equipos de refrigeración, preferentemente, en horas “valle”, con el consiguiente ahorro económico aunque no necesariamente energético (ya que el menor costo de la energía puede justificar, en alguna medida, un mayor consumo).

Se considera que la cámara frigorífica del estudio forma parte del sector industrial de una empresa para el cual la tarifa 3 es válida.

En función de lo anterior, se prueban tres *alternativas de operación* y se calcula qué diferencias hay en los costos energéticos:

- A) **Operación normal:** El equipo de refrigeración es controlado por su termostato, determinándose una oscilación de la T_{air} no mayor de 2°C alrededor del punto de control.
- B) **Operación intermedia:** El equipo de refrigeración opera continuamente durante las horas “valle”, determinándose un sobreenfriamiento que actúa como una reserva (pulmón de frío) para los otros períodos. Durante estos otros períodos (horas “restantes” y “pico”), la operación de dicho equipo es controlada mediante una termocupla situada en el paquete más expuesto de la caja más expuesta en la estiba (el control está dado por la T_{ali} y no por la T_{air} , de manera de reducir el consumo energético al mínimo imprescindible para mantener la temperatura de almacenamiento prescripta).
- C) **Operación económica:** El equipo de refrigeración opera continuamente durante las horas “valle” y, también, durante las cuatro últimas horas “restantes” (de 2:00 a 6:00 P.M.), de tal forma de evitar la necesidad de que funcione durante las horas “pico”. En el período remanente del día, el sistema es controlado por la T_{ali} , como en la alternativa B).

En las opciones B) y C) la temperatura promedio de operación se eligió más baja que la habitual de almacenamiento (-18°C), de forma que en los períodos de “parada”, al subir la temperatura de la estiba, no se alcanzan valores altos, que conspiren contra la calidad del producto almacenado.

5.4. COSTOS ENERGÉTICOS.

5.4.1. Parte experimental.

Para hacer el estudio de las alternativas anteriores, se ha tenido en cuenta lo siguiente:

- Se emplea siempre la misma cámara frigorífica con la misma estiba (para no cambiar la carga térmica total de los productos almacenados, la que influye en la velocidad de calentamiento/enfriamiento tanto cuando funciona el equipo de refrigeración como cuando éste está detenido).
- En todos los casos, se debe dejar estabilizar la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento de la cámara antes de empezar el experimento.

- Se ha registrado la historia térmica de la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento y de los cuatro alimentos usando termocuplas conectadas al equipo sensor (ver anexo 2).
- La potencia efectiva del compresor, medida utilizando una pinza amperométrica digital, de una precisión de $\pm 0,1$ A, y empleando para su cálculo la conocida expresión: $Pot = V I' \cos \phi$, es de 2,81 kW.

5.4.2. Consideraciones para los cálculos.

- En todos los casos se ha considerado que la cámara de refrigeración de la experiencia pertenece a una industria de alta demanda de consumo energético por lo que le corresponde la tarifa 3 (ver anexo 13) y baja tensión.
- Para los cálculos, se supone que esta cámara está dentro de un gran almacén frigorífico, que tiene contratado un consumo de potencia de 60 kW para las horas “punta” y de 120 kW para las horas “fuera de punta”.
- Se supone una situación de operación promedio en la cual el consumo de potencia es de 50 kW en las horas “punta” y de 100 kW en las horas “fuera de punta”.
- La carga fija es distribuida a través de todo el equipamiento del almacén, de acuerdo a su contribución a la carga total. De esta forma, para esta cámara frigorífica el costo total por carga fija para horas “restantes” y “valle” (horas “fuera de punta”) es $(120.5,25/100)$ \$/mes.kW consumido de potencia y para horas “pico” es $(60.9,06/50)$ \$/mes.kW consumido de potencia.
- Del registro de la historia térmica de cada alternativa ensayada, se determina el tiempo de funcionamiento del equipo de refrigeración en las 24 horas del día. Para esto, sólo se tiene en cuenta el tiempo en que la temperatura comienza a disminuir, a partir de un valor de temperatura máxima (ver las figuras 5.2 y 5.3). Lo anterior se registra mediante un sencillo programa de computación, desarrollado al efecto, que permite determinar las horas totales de funcionamiento del equipo de refrigeración y cuántas de éstas tienen lugar en los horarios de horas “punta” y “fuera de punta”; también se calculan el número de horas “valle”, horas “pico” y horas “restantes”.
- Sólo se considera el consumo energético del compresor porque las otras cargas energéticas (ventiladores, calentadores de puertas, luces, etc) son las mismas para las tres alternativas de operación estudiadas.

5.4.3. Cálculos.

Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 presentan, respectivamente, las historias térmicas de un día de operación para los casos A), B) y C). En las mismas, se muestran las temperaturas del aire y del control (bolsa del alimento más expuesta), siendo evidente que la operación en períodos de tarifas eléctricas bajas, disminuye (caso B) o directamente evita (caso C) el uso de tarifas de costo mayores.

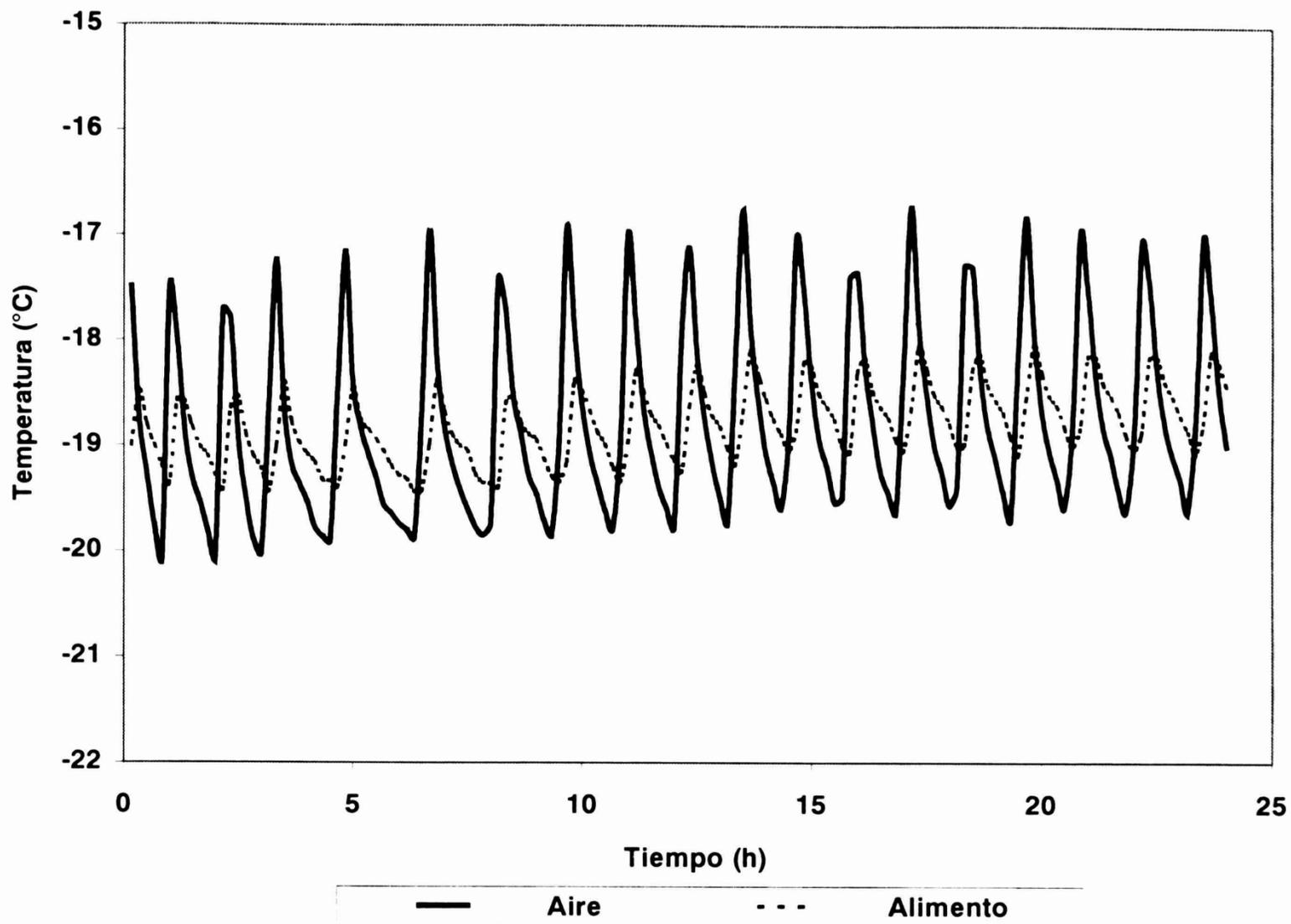


Figura 5.1. Historias térmicas del aire y del alimento durante la alternativa de operación (A).

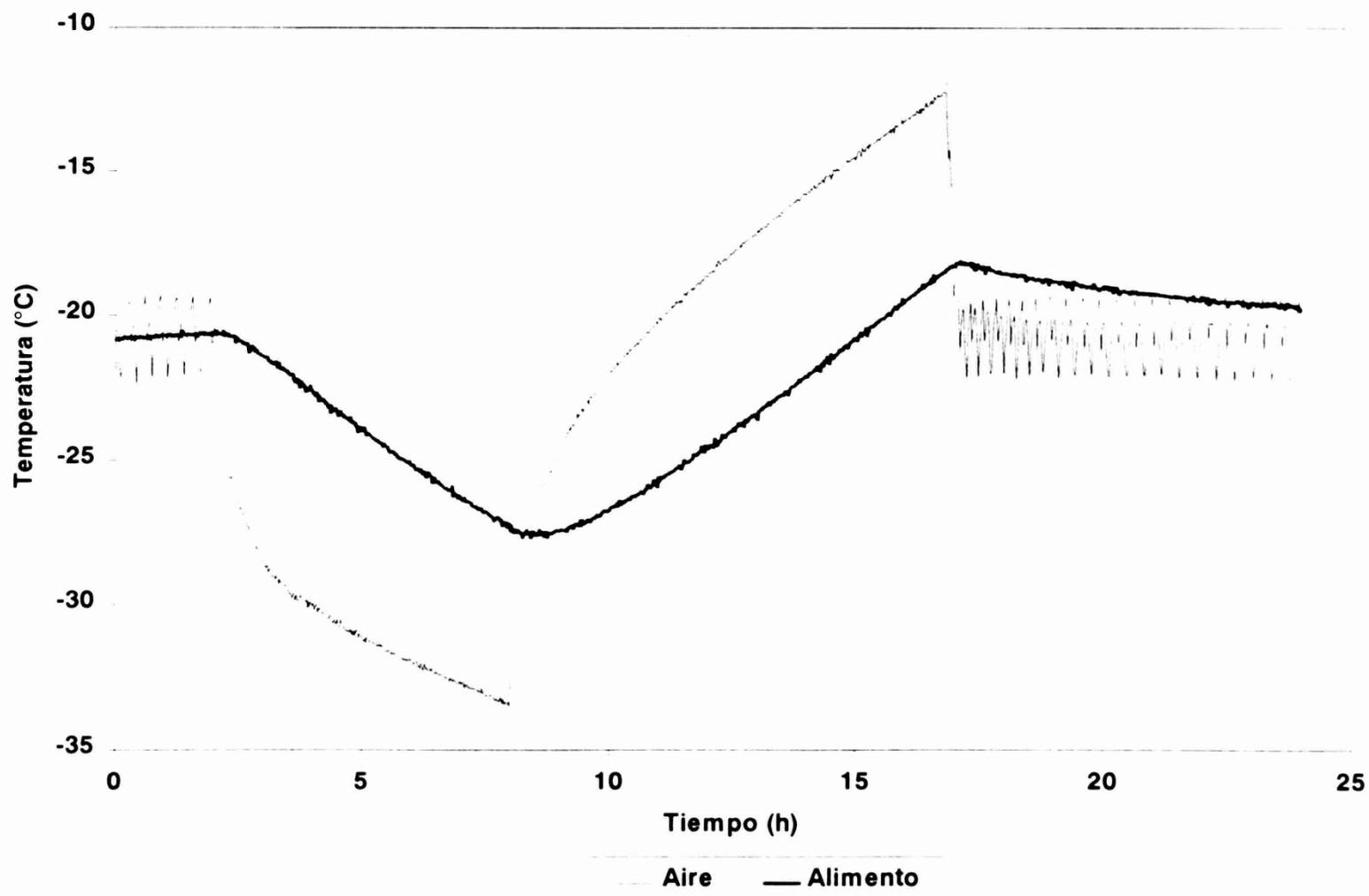


Figura 5.2. Historias térmicas del aire y del alimento durante la alternativa de operación (B). Nota: el $t = 0$ corresponde a las 21 horas.

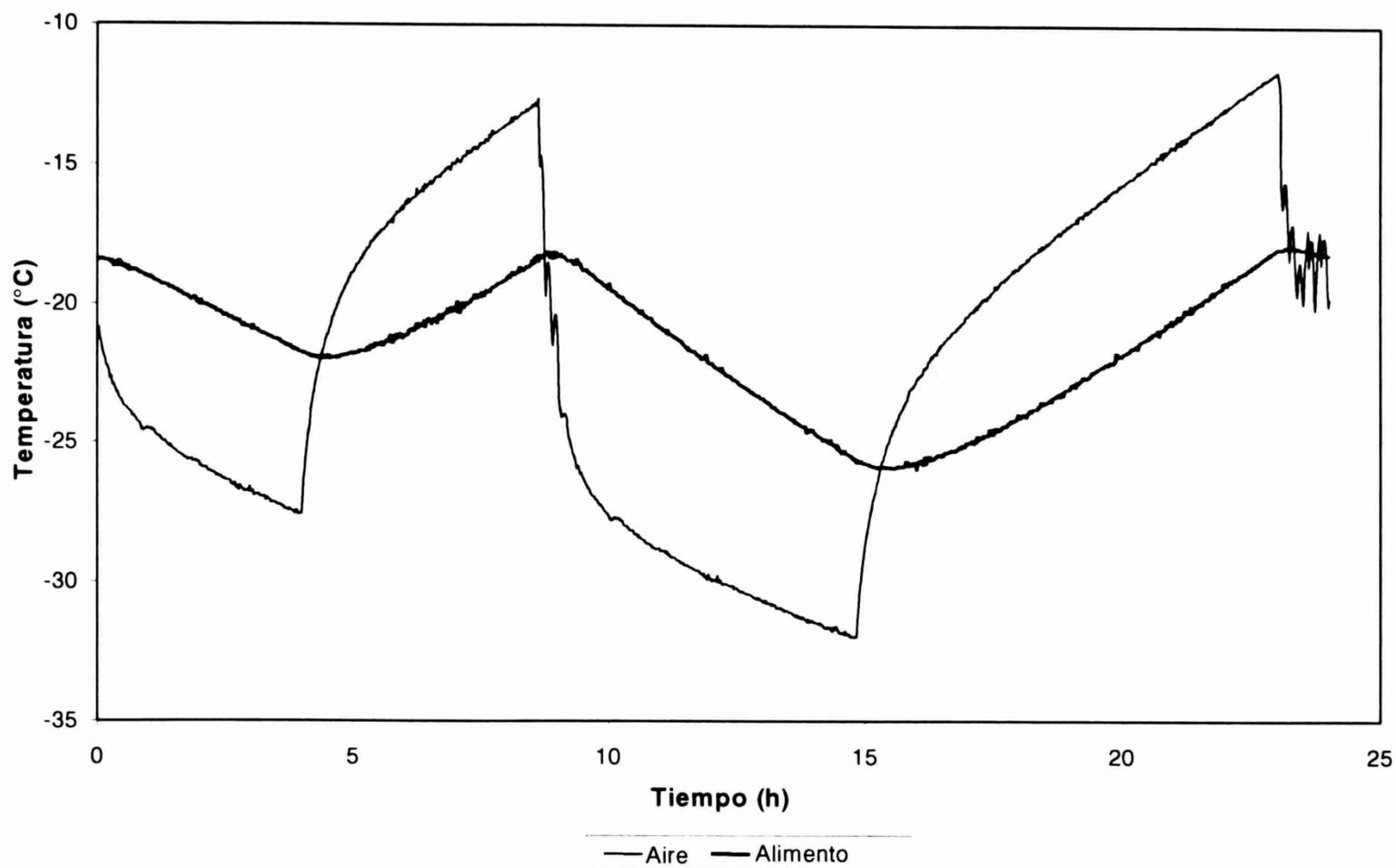


Figura 5.3. Historias térmicas del aire y del alimento durante la alternativa de operación (C). Nota: el $t = 0$ corresponde a las 14 horas.

A modo de ejemplo, se calculan los diferentes costos de energía, que corresponden al equipo de refrigeración de la cámara frigorífica experimental usada en las experiencias, teniendo en cuenta las consideraciones del epígrafe 5.4.2.

La tabla 5.1 muestra el costo total de operación del compresor correspondiente a las diferentes alternativas (ver ejemplo de cálculo en Anexo 13).

Tabla 5.1. Costo total (sólo del compresor) para las diferentes alternativas de operación (\$/mes)

Alternativa de operación	Costo fijo	Costo variable	Impuestos	Costo total
A) Normal	24,13	34,89	18,30	77,32
B) Intermedia	22,52	30,94	16,57	70,03
C) Económica	9,78	29,97	12,32	52,07

Del análisis de la misma es obvio que la alternativa económica (C) trae como resultado más del 32 % de ahorro en estos costos con respecto a la normal (A).

Considerando los aspectos económicos del funcionamiento de las cámaras frigoríficas, se demuestra claramente que la alternativa C), la cual opera en períodos de tarifas eléctricas poco costosas, permite una considerable reducción de los costos de energía eléctrica, manteniendo las temperaturas del alimento dentro de límites seguros.

5.5. CONSUMO ENERGÉTICO.

Para el cálculo de la energía consumida se emplea la siguiente expresión:

$$E = Pot t' \quad (5.1)$$

Donde:

E: Energía consumida (kW.h/mes).

Pot: Potencia consumida (kW).

t': Tiempo de funcionamiento del compresor en un mes (h/mes).

Con lo cual, para un mes de funcionamiento de la cámara frigorífica mediante la alternativa A), por ejemplo, el consumo energético es de 1011,6 kW.h (ver tabla 5.2).

Los resultados del cálculo de E para las tres alternativas de operación estudiadas aparecen plasmados en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Consumo energético (sólo del compresor) en un mes de funcionamiento para las tres alternativas de operación estudiadas.

Alternativas	t' (h/mes)	E (kW.h)
A) Normal	(12 h/d) . 30 d/mes = 360	1011,6
B) Intermedia	(10,83 h/d) . 30 d/mes = 324,9	913,0
C) Económica	(10,5 h/d) . 30 d/mes = 315	885,2

Del análisis de la misma se infiere que la alternativa de menor consumo energético es la C), coincidiendo con la de menor costo de energía eléctrica.

Si se comparan los resultados de las tablas 5.1 y 5.2 se observa que, para las alternativas estudiadas, a medida que disminuye el consumo energético también lo hace el costo de energía eléctrica, lo cual no necesariamente siempre tiene que ser así pues depende del período del día en que esté funcionando el equipo de refrigeración. Para los casos estudiados se produce la siguiente coincidencia: en las alternativas donde menos horas funciona el compresor, estas horas son las de tarifas eléctricas más bajas.

5.6. PERDIDA DE CALIDAD, DURANTE EL ALMACENAMIENTO, EN FUNCION DE LAS ALTERNATIVAS DE OPERACION.

Para comparar la variación de la calidad, durante el almacenamiento congelado, entre las diferentes políticas de operación, se realiza lo siguiente:

- Se obtienen experimentalmente las historias térmicas de un “día típico” de operación para el aire de la cámara (T_{air}) y se predicen, mediante las funciones de transferencia “z”, las de cada uno de los cuatro productos estibados. Las figuras 5.4 a 5.6 presentan dichas historias térmicas para las políticas de operación A), B) y C), respectivamente.
- Se considera un período de almacenamiento razonable, de cuatro meses de duración, para el cálculo de la pérdida de calidad. Al final de dicho período, las diferencias, si existen, deben poder ser fácilmente apreciadas.

- Se supone que la historia térmica del aire y de los productos estibados del “día típico” (figuras 5.4 a 5.6) se repiten a lo largo de los cuatro meses de almacenamiento.
- Se utiliza para cada producto las constantes cinéticas de pérdida de calidad previamente determinadas en este mismo trabajo.
- Para la predicción de la pérdida de calidad a temperatura constante y variable, se utilizan las ecuaciones desarrolladas en el Capítulo 3 (ver epígrafe 3.2.2).
- Para los datos de zanahoria se utilizan los coeficientes de la función de transferencia de los datos de papa.

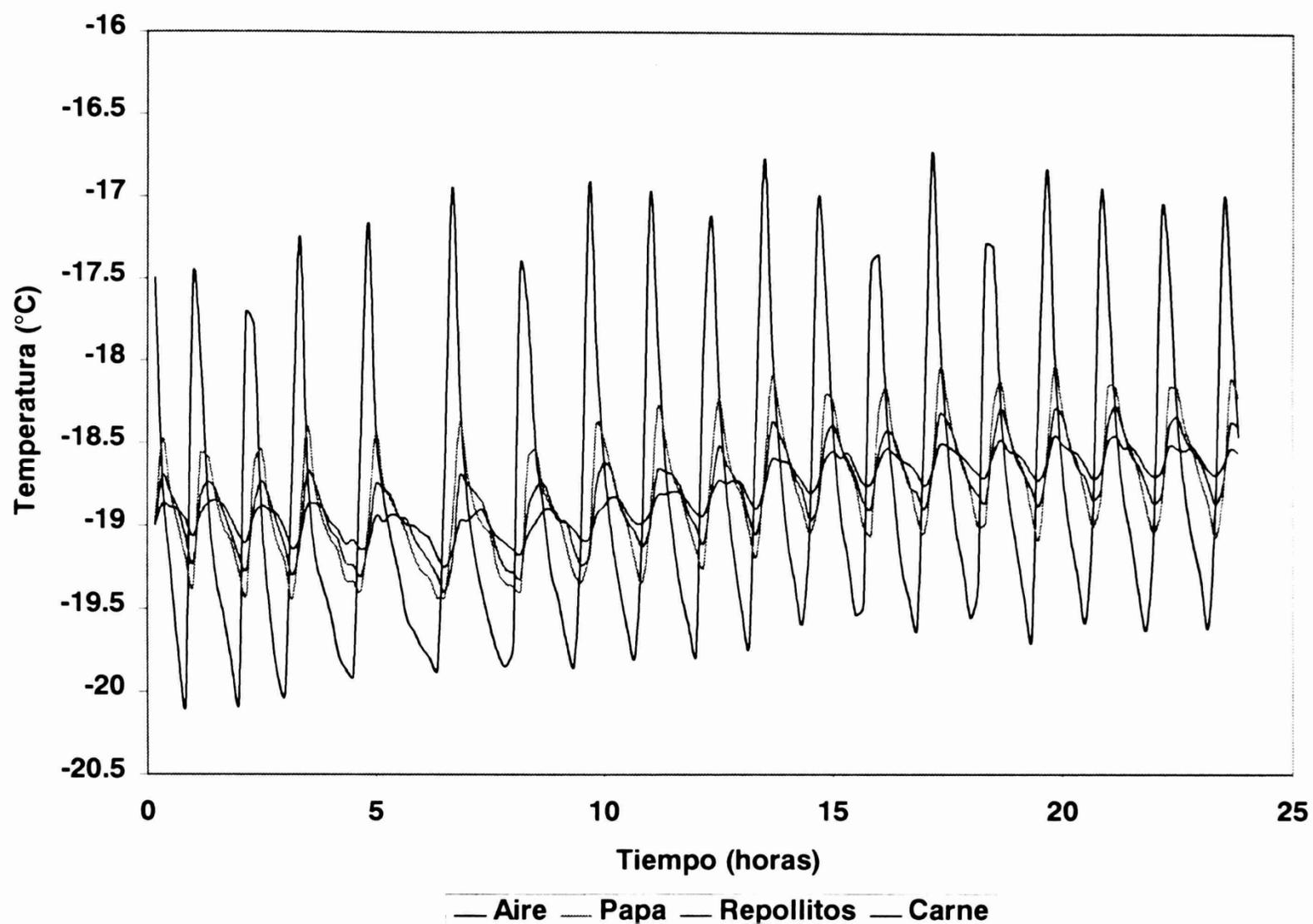


Figura 5.4. Temperaturas experimentales del aire (siguiendo alternativa A de operación de la cámara) y calculadas de los cuatro alimentos congelados.

En las tablas 5.3 y 5.4 se resumen los resultados alcanzados, mientras que los cálculos realizados se hicieron siguiendo el mismo procedimiento explicado en el epígrafe 4.3.3.

Tabla 5.3. Temperatura del aire de la cámara (T_{air}) en las distintas políticas de consumo energético.

Política de operación	Normal (A)	Intermedia (B)	Económica (C)
Temperatura máxima (°C)	-16,72	-12,22	-11,62
Temperatura mínima (°C)	-20,07	-33,34	-32,01
Temperatura promedio (°C)	-19,04	-22,32	-22,13

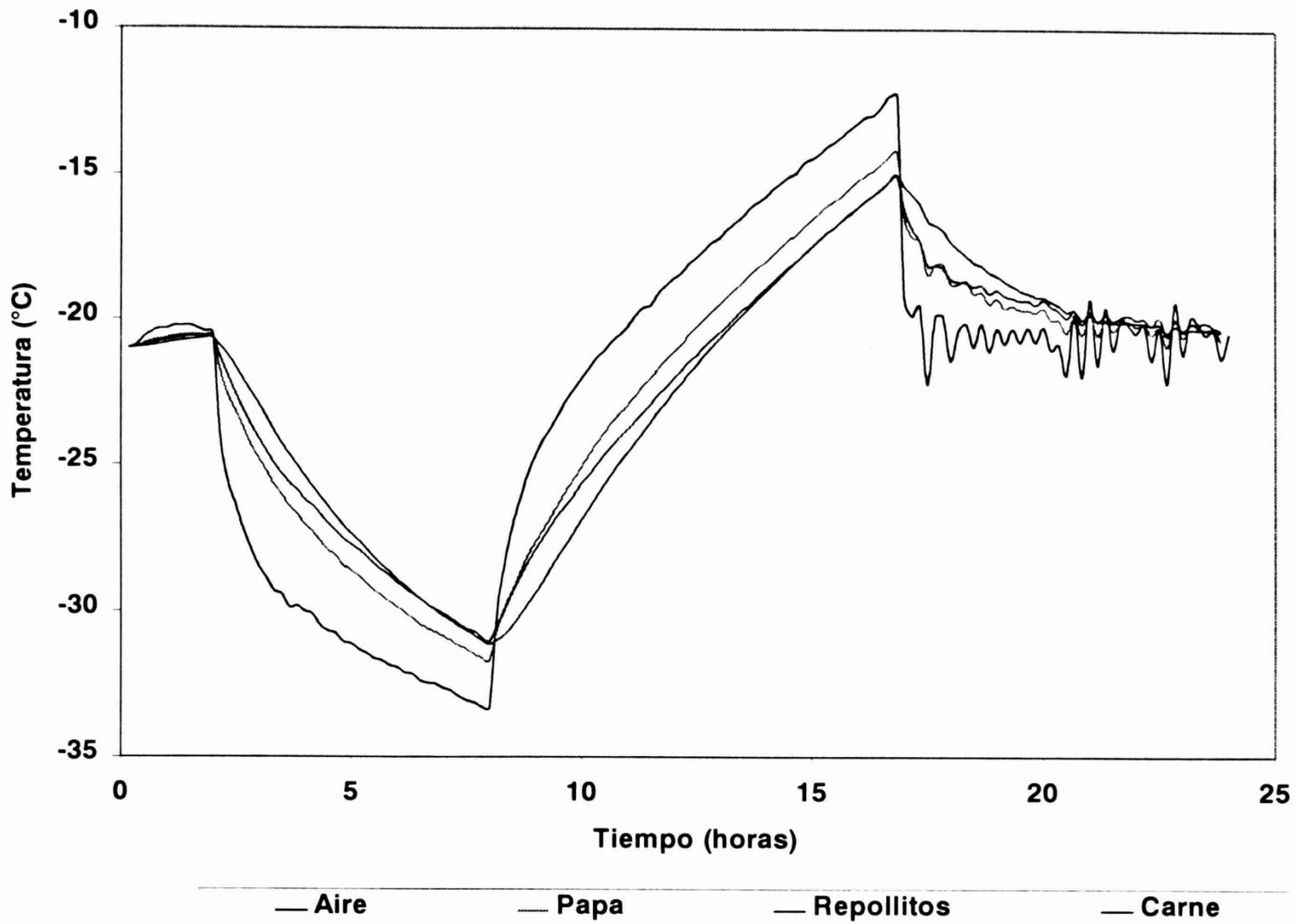


Figura 5.5. Temperaturas experimentales del aire (siguiendo alternativa B de operación de la cámara) y calculadas de los cuatro alimentos congelados.

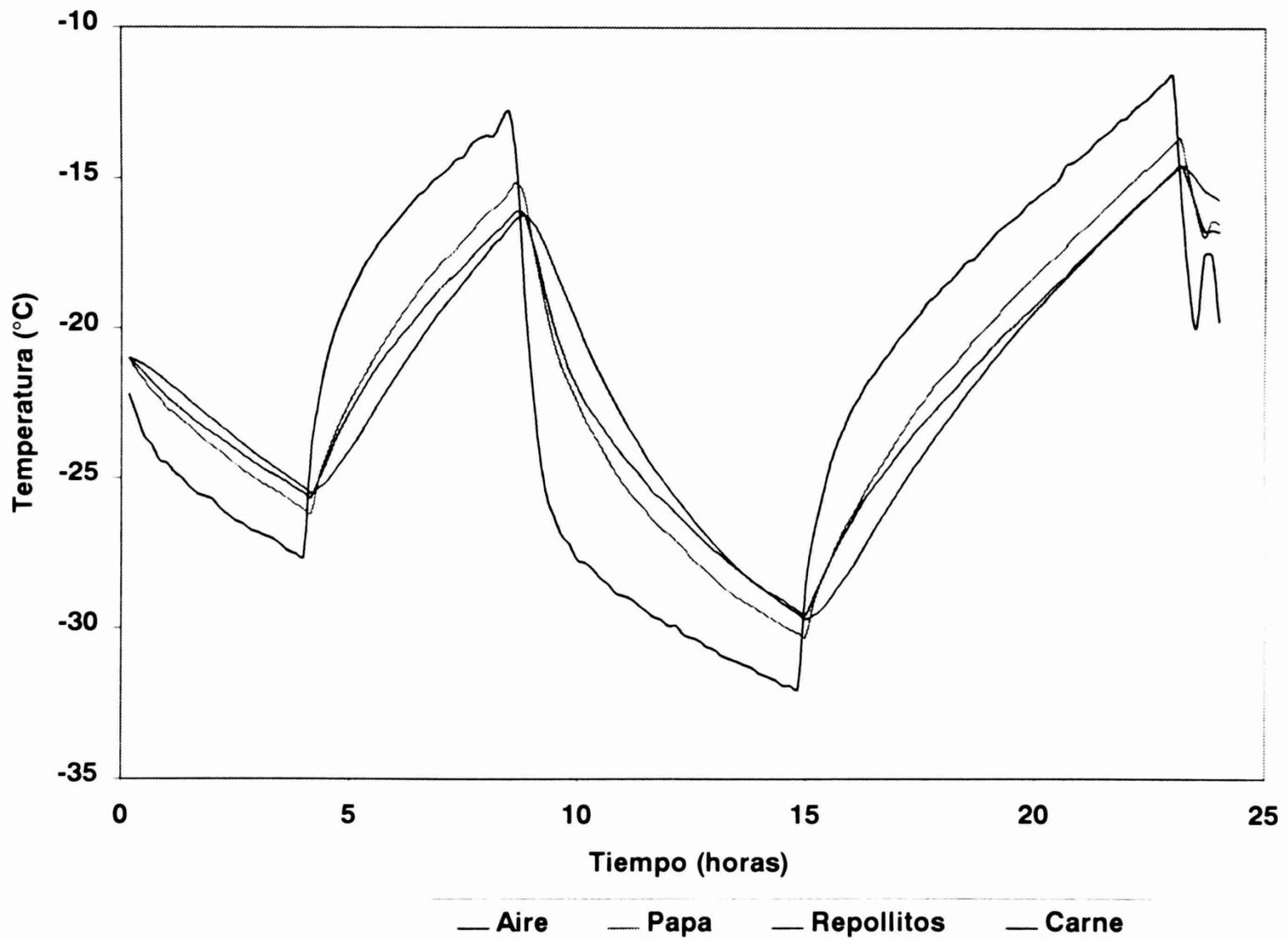


Figura 5.6. Temperaturas experimentales del aire (siguiendo alternativa C de operación de la cámara) y calculadas de los cuatro alimentos congelados.

Tabla 5.4. Pérdida de calidad, durante el almacenamiento congelado, para la papa, la zanahoria, la carne de vaca picada y los repollitos de Bruselas, como porcentaje de vida útil.

Producto	Papa	Zanahoria*	Carne	Repollitos
Operación Normal:				
-Temperatura oscilante	32,78 %	16,29 %	53,76 %	34,51 %
-Temperatura promedio equivalente	32,78 %	16,29 %	53,52 %	34,50 %
Operación Intermedia:				
-Temperatura oscilante	32,44 %	14,77 %	50,71 %	29,69 %
-Temperatura promedio equivalente	32,43 %	14,66 %	50,34 %	29,08 %
Operación Económica:				
-Temperatura oscilante	32,48 %	14,91 %	50,88 %	30,12 %
-Temperatura promedio equivalente	32,47 %	14,81 %	50,80 %	29,47 %

*Estimadas con la función de transferencia para datos de papa.

Como puede observarse de los datos presentados en la tabla 5.4, no existen diferencias detectables en el porcentaje de pérdida de calidad para ninguno de los productos, si se comparan las distintas alternativas de almacenamiento.

Lo anterior se debe a dos factores importantes:

- Las temperaturas promedio durante el almacenamiento, así como los valores máximos de temperatura alcanzados por los productos, son suficientemente bajas como para que no haya un aceleramiento de la pérdida de calidad.
- Para las políticas B) y C) se trabaja con una temperatura promedio del aire de unos 3 grados más baja que en la operación normal, lo que compensa los efectos negativos en la calidad de los períodos de corte de refrigeración.

Como conclusión a este tema se puede decir que utilizando políticas de ahorro de energía y costos de operación, y teniendo la precaución de trabajar a una temperatura promedio algo más baja, se obtienen importantes ahorros en el costo del almacenamiento sin reducirse la vida útil de los productos almacenados.

6. CONCLUSIONES

- ◆ Del análisis de las historias térmicas se infiere que, aunque la temperatura del ambiente de almacenamiento oscile considerablemente, llegando a existir una diferencia entre los valores máximo y mínimo de hasta 7 u 8 °C, la variación de la temperatura de los alimentos es menor, no superando los 3°C, debido fundamentalmente a la baja difusividad térmica de los alimentos y también a la acción aislante de la bolsa, del empaque externo y de los espacios de aire existentes en las cajas y el producto.
- ◆ Para los cuatro alimentos estudiados se verifica que los cambios producidos durante el escaldado (cuando éste se emplee) y la congelación son significativamente mayores que los que provoca el almacenamiento a temperatura oscilante.
- ◆ Se aprecia que el rango de temperaturas de trabajo cubierto en este estudio es de gran estabilidad de los parámetros de calidad, con lo cual pequeñas variaciones de la misma son difíciles de ajustar a un modelo cinético de deterioro. Los coeficientes de regresión no son altos, no obstante los valores de las constantes cinéticas reflejan la evolución de los parámetros estudiados.
- ◆ Para cada uno de los cuatro productos se ha encontrado un parámetro de calidad representativo del mecanismo de deterioro. El mismo permite determinar constantes cinéticas cuyos valores se encuentran dentro del rango informado en la literatura para alimentos.
- ◆ Relacionado con lo anterior, también se ha verificado experimentalmente que condiciones de almacenamiento de temperatura fluctuante no inducen una pérdida de calidad adicional significativa en los alimentos.
- ◆ Se ha obtenido experimentalmente la función de transferencia z de los distintos alimentos empleados, sometiendo al sistema a una perturbación del tipo escalón de la temperatura del ambiente de almacenamiento.
- ◆ Las temperaturas predichas para los diferentes alimentos usando las funciones de transferencia z , tienen muy buena precisión si se comparan con las historias térmicas reales. Con ello se corrobora que la función de transferencia caracteriza adecuadamente este tipo de sistemas pudiendo ser utilizada para predecir el comportamiento del mismo frente a diferentes condiciones ambientales
- ◆ Las pérdidas de calidad producidas durante el almacenamiento, tanto en condiciones ambientales constantes como variables, pueden ser fácilmente predichas usando sencillas formulaciones matemáticas que relacionan las historias térmicas calculadas por las funciones de transferencia con las cinéticas de deterioro.
- ◆ Respecto a los aspectos económicos del almacenamiento congelado, se demuestra claramente que la alternativa económica (C), la cual opera en períodos de tarifas eléctricas poco costosas, permite una considerable reducción de los costos de energía eléctrica, manteniendo las temperaturas del alimento dentro de límites seguros.

- ◆ La alternativa de operación de la cámara frigorífica de menor consumo energético es la C, coincidiendo con la de menor costo de energía eléctrica.
- ◆ Para las tres alternativas estudiadas, la pérdida de calidad es similar, por lo que es posible operar en la condición de menor consumo energético y de menor costo operativo sin afectar los parámetros de calidad evaluados. Así, utilizando políticas de ahorro de energía y de costos de operación, y teniendo la precaución de trabajar a una temperatura promedio algo más baja, se obtienen importantes ahorros en el costo del almacenamiento sin reducirse la vida útil de los productos almacenados.

NOMENCLATURA

- a^* : Parámetro de color que da la variación verde-rojo (adimensional).
 A : Parámetro de calidad o calidad remanente del producto.
 A_0 : Calidad inicial del producto.
 A_t : Parámetro de calidad al cabo de un tiempo de almacenamiento.
 a^*/b^* : Cociente entre los parámetros a^* y b^* (adimensional).
 b^* : Parámetro de color que da la variación azul-amarillo (adimensional).
 C^* : Saturación del color (adimensional).
 C_p : Capacidad calorífica a presión constante (J/kg.K).
 Det : Deterioro del índice de calidad del producto.
 E : Energía consumida (kW.h).
 E_{ac} : Energía de activación (J/mol).
 $E(z)$: Transformada Z de $e(t)$.
 F_{ma} : Fuerza máxima de compresión.
 $F_{máx}$: Fuerza máxima de tensión.
 f_n : Coeficiente de la función de transferencia en cada n .
 $f(A)$: Función de calidad.
 $F(z)$: Función de transferencia "z".
 H^* : Angulo de intensidad del color (grados).
 i : Factor numérico igual al número de meses de almacenamiento.
 I : Altura del pulso triangular o doble rampa (señal normalizada).
 I' : Intensidad de corriente (A).
 k : Conductividad térmica (W/m.K).
 k_0 : Factor preexponencial de Arrhenius.
 k_T : Constante cinética de velocidad de reacción a una temperatura dada.
 k_{T1} y k_{T2} : Constantes cinéticas de reacción de pérdida de calidad, a ambas temperaturas, considerando cinética de reacción de orden cero,
 L : Semiespesor de una placa.
 L^* : Luminosidad del color (adimensional).
 n : Intervalo de tiempo de pequeña duración.
 N : Número finito de f_n .
 n' : Orden de reacción (adimensional).
 P : Nivel de significación estadística.
 Pot : Potencia consumida (kW).
 $P.S.L.$: Practical Storage Life o vida útil práctica.
 $p(t)$ o $e(t)$: Perturbación o entrada externa al sistema.
 R : Constante universal de los gases ideales (8,314 J/mol.K).
 $r(t)$ o $s(t)$: Respuesta a la perturbación o salida del sistema.
 $S(z)$: Transformada Z de $s(t)$.
 T : Temperatura (K).
 t : Tiempo (mes o min.).
 t' : Tiempo de funcionamiento del compresor en un mes (h/mes).
 T_{air} : Temperatura del aire dentro de la cámara frigorífica (K).
 T_{ali} : Temperatura del alimento (K).
 T_n : Temperatura, aproximadamente constante, para cada intervalo n .
 $T(t)$: Temperatura en función del tiempo.
 T_1 y T_2 : Dos temperaturas diferentes de almacenamiento del producto.
 V : Voltaje (V).
 ρ : Densidad (kg/m³).

x : Dimensión característica.

Δ : Mitad del ancho del pulso triangular o perturbación doble rampa.

θ_T : Vida útil (P.S.L.) a una temperatura dada (días o meses).

θ_{T_1} y θ_{T_2} : P.S.L. para las T_1 y T_2 , respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- Agnelli, M. E. y Mascheroni, R. H. (1999). Chryomechanical freezing of foodstuffs: Quality improvements. *Proceedings XXth International Congress of Refrigeration. IIR/IIF*, Sidney, Vol. IV: 1968-1975.
- Añón, M. C. y Calvelo, A. (1978). Freezing rate effects on the drip loss of frozen beef. *Meat Science* 4 (1): 1-14.
- Añón, M. C. (1990). Efectos del frío sobre los constituyentes no proteicos de los alimentos. Curso avanzado de Bioquímica y Tecnología de la aplicación del frío en alimentos. *Eds. Universitarias de Valparaíso*, Chile.
- ASHRAE (1997). *Handbook of Fundamentals*. Cap. 28: Nonresidential cooling and heating load calculations.
- Ashby, B. H., Moleeratanond, W., Cross, H. R., Kramer, A. y Bailey, W. A. (1979). Energy savings and quality deterioration in frozen boxed beef stored at two daily temperature levels. *Proceedings XVth International Congress of Refrigeration IIR/IIF*, Venice. Vol. IV: 59-69.
- Barakat, S. A. (1987). Experimental determination of the z-transfer function coefficients for houses. *ASHRAE Transactions* 93 (Part 1): 146-160.
- Barret, D. M. y Theerakulkait, C. (1995). Quality indicators in blanched, frozen, stored vegetables. *Food Technology*. 49: 62-65.
- Bertola, N. C., Bevilacqua, A. E. y Zaritzky, N. E. (1994). Heat treatment effect on texture changes and thermal denaturation of proteins in beef muscle. *Journal of Food Processing and Preservation* 18: 31-46.
- Bevilacqua, A. E., Zaritzky, N. E. y Calvelo, A. (1979). Histological measurements of ice in frozen beef. *Journal of Food Technology* 14: 237-251.
- Bhattacharya, M., Hanna, M. A. y Mandigo, R. W. (1988). Effect of frozen storage conditions on yields, shear strength and color of ground beef patties. *Journal of Food Science* 53 (3): 696-700.
- Bolumen, M. S. (1998). Utilización de envases electrosoldados en salsa para pastas. *Tesis de Master en Ciencia y Tecnología de los Alimentos*. Universidad de La Habana, Cuba.
- Bourne, M. (1982). Food texture and viscosity: Concept and measurement. Chaps I, III y VII. *Academic Press, Inc.* USA.
- Brennan, J. G., Butters, J. R., Cowell, N. D. y Lilly, A. E. V. (1980). Las operaciones de ingeniería de los alimentos. Cap. 16. *Ed. ACRIBIA, S. A.* España.

- **Canet, W., Gil, M., Alique, R. y Alonso, J. (1991).** Efecto de diferentes escaldados en la textura y contenido de ácido ascórbico de coles de Bruselas congeladas. *Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos* **31**: 46-55.
- **Ceylan, H. T. (1987).** Transient heat transfer in long cylinders with time-dependent surface temperature. *ASHRAE Transactions* **93 (Part 2)**: 768-775.
- **Chaves, A. (1997).** Diseños Experimentales y Análisis Regresional en Ciencias de los Alimentos. Curso de Actualización. *CIDCA-Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, Argentina.*
- **Cheftel, J. C. y Cheftel, H. (1977).** Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Capítulo VII. *Ed. ACRIBIA, España.*
- **D'Alessandro, C. y Garrote, R. L. (1981).** Producción, distribución y consumo de vegetales congelados. Evaluación de la energía en las distintas etapas. *La Alimentación Latinoamericana* **131**: 67-74.
- **Deneke, U., Michal, G. y Beutler, H. O. (1978).** Neue Methode zur Bestimmung von Vitamin C in Lebensmitteln. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **74**: 400-403.
- **Denisienia, E., Roche, L. A. y Mascheroni, R. H. (1995).** Transporte de alimentos refrigerados en pequeños contenedores aislados. *La Alimentación Latinoamericana* **206**: 60-64.
- **D.E.S.A. – I.S.E.T.A. (1991).** Jornadas de evaluación sensorial. *Departamento de Evaluación Sensorial de Alimentos, Instituto Superior Experimental de Tecnología Alimentaria, Argentina.*
- **Ensminger, A. H., Ensminger, M. E., Kolande, J. E. y Robson, J. R. K. (1993).** Vegetables, En: *Food & Nutrition Encyclopedia*, 2da.Edición, **2**, 2163 p.
- **FAO (1994).** Estadística No. 117. *Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación. Anuario FAO.* Roma.
- **Favell, D. J. (1998).** A comparison of the vitamin C content of fresh and frozen vegetables. *Food Chemistry* **62 (1)**: 59-64.
- **Fennema, O. R.; Powrie, W. D. y Marth, E. H. (1973).** Low-temperature preservation of foods and living matter. Cap. 4. *Marcel Dekker Inc., New York.*
- **Fernández, P. M., Marrero, Z. M. y Pérez, B. N. (1999).** Consumos per cápitas de frutas y vegetales. Informe de investigación, *Instituto de Investigación de la Industria Alimentaria.* La Habana.
- **Fleming, A. K. (1977).** Refrigeration demands for meat processing. *IIR Bulletin, Annexe 1*: 285-292.
- **Freeman, M., Jarvis, M. C. y Duncan, H. J. (1992).** The textural analysis of cooked potato. III. Simple methods for determining texture. *Potato Research* **35**: 103-109.

- Fricker, A. (1969). Enzymatische Veränderungen in tiefgefrorenen. *Lebensmitteln. Zt. für Ernährungswirtschaft* 8.
- Fu, B. y Labuza, T. P. (1997). Shelf-life testing: procedures and prediction methods. En: *Quality in Frozen Foods*. (Ed. Erickson, M.C.). *International Thomson Publishing*. New York.: 377-413.
- García, M. A. (1999). Desarrollo de recubrimientos comestibles de matriz amilósica en frutas y vegetales. *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- Gilbert, S. G. (1985). Food / package compability. *Food Technology* 39 (12): 54-56, 63.
- Giner, S. A.; Lupano, C. E. y Añón, M. C. (1991). A model for estimating loss of wheat seed viability during hot-air drying. *Cereal Chemistry* 68(1): 77-80.
- Gruda, Z. y Postolski, J. (1986). Tecnología de la congelación de los alimentos. *Editorial Acribia, S. A.* España.
- Herbert, L. S.; Anderson, J., Buhot, J. W. y Larnach, W. K. (1984). Test of an electrical energy saving technique in an Australian abattoir. *International Journal of Refrigeration* 7(3): 190-193.
- Hortal, J. D. y Serena, N. E. (1995). Programador de temperatura para la determinación de la cinética de cristalización de ceras en aceites vegetales. Cátedra de proyecto final. Departamento de Electrotecnia, Facultad de Ingeniería, *UNLP*.
- **International Institute of Refrigeration (1972)**. Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. Paris, 112 p.
- Jul, M. (1969). Quality and stability in frozen meat. Cap. 8. En: *Quality and Stability of Frozen Foods*.(Ed. Wiley-Interscience) New York: 197 p.
- Kefford, J. F. (1982), Energy consumption in different food processing technologies. *CSIRO Food Res. Q.*, 42 (3-4): 60-64.
- Klimczak, J., Irzyniec, Z. y Michalowski, S. (1993). Color stability of unblanched Brussels sprouts during cold storage. *Chlodnictwo* 28: 28-31.
- Labuza, T. P. (1980). Enthalpy / entrophy compensation in food reactions. *Food Technology*. 34 (2): 67.
- Labuza, T. P. (1982). Shelf-life dating of foods. *Food and Nutrition Press Inc.*
- Labuza, T. P. y Riboh, D. (1982). Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology* 36 (10): 66-74.

- Lanari, M. C. y Zaritzky, N. E. (1991). Effect of packaging and frozen storage temperature on beef pigments. *International Journal of Food Science and Technology* 26: 629-640.
- Lorentzen, G. (1990), Refrigeration, energy and the environment. Elements for a responsible technology. *Progress in the Science and Technology of Refrigeration in Food Engineering*, Com. B2, C2, D1, D2/3, IIF/IIR: 31-42.
- Levenspiel, O. (1976). Ingeniería de las reacciones químicas. *Editorial Reverté*. Buenos Aires.
- Lozano, R. (1978). El color y su medición. Cap. VI y VIII. *Editorial América Lee*.
- Man, C. M. y Jones. (1994). Shelf Life Evaluation of foods. *Ed. Chapman-Hall*. Reino Unido.
- Mascheroni, R. H., Sanz, P. D. y Domínguez, M. (1987). A new way to predict thermal histories in multidimensional heat conduction: the z-transfer function method. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 14: 81-90.
- Michener, H. D. (1968). Microbiological deterioration of frozen parfried potatoes upon holding after thawing. *Applied Microbiology*: 759-761.
- Mitalas, G. P. (1978). Comments on the z-transfer function method for calculating heat transfer in buildings. *ASHRAE Transactions* 84 (Part 1): 667-674.
- Mizrahi, S. y Karel, M. (1978). Evaluation of kinetic models for reactions in moisture-sensitive products using dynamic storage conditions. *Journal of Food Science*. 43 (3): 750-753.
- Mokrosinska, K. y Niedzielski, Z. (1990). Organoleptic evaluation of Brussels sprouts during frozen storage. *Chlodnictwo* 25: 19-21.
- Nelson, K. A. y Labuza, T. P. (1994). Water activity and food polymer science: Implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life. *Journal of Food Engineering*. 22 (2): 271-289.
- Ness, A. R. y Powles, J. W. (1996). Does eating fruit and vegetables protect against heart attack and stroke ? *Chemistry & Industry* 20: 792-794.
- Olabode, H. A., Standing, C. N. y Chapman, P. A. (1977). Total energy to produce food servings as a function of processing and marketing modes. *Journal of Food Science* 42 (3): 768-774.
- Poovarodom, N., Letang, G., Bouvier, J. y Billiard, F. (1990). Influence de l'emballage et des fluctuations de température de conservation sur la qualité des denrées alimentaires surgelées. *Progress in the Science and Technology of Refrigeration in Food Engineering*. Com. B2, C2, D1, D2/3, IIF/IIR: 559-568.

- **Reeve, R. M. (1977).** Pectin, starch and texture of potatoes: some practical and theoretical implications. *Journal of Texture Studies* **8**: 1-17.
- **Reyes, H. (1997).** La evaluación sensorial y la investigación y desarrollo de nuevos productos en la industria alimentaria. *Red iberoamericana de evaluación de propiedades sensoriales de los alimentos. Subprograma XI: Tratamiento y conservación de alimentos.* **3** (4).
- **Roussel, L., 1975.** Economie d'énergie électrique dans les entrepôts, par marche discontinue des machines; importance de la capacité calorifique des structures. *Proc. 14th International Congress of Refrigeration* **4**: 138-144.
- **Saguy, I. y Karel, M. (1980).** Modeling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technology.* **34** (2): 78-85.
- **Salvadori, V. O. (1994).** Transferencia de calor durante la congelación, el almacenamiento y la descongelación de alimentos. *Tesis doctoral.* Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- **Salvadori, V. O. y Mascheroni, R. H. (1995).** Advantages of the use of z-transfer functions to improve the quality of stored frozen foods. *Proc. 19th International Congress of Refrigeration II*: 339-346.
- **Salvadori, V. O., Mascheroni, R. H., Sanz, P. D. y Domínguez, M. (1994).** Application of z-transfer functions to multidimensional heat transfer problems. *Latin American Applied Research* **24**: 137-147.
- **Sánchez-Pineda-Infantas, M. T., Cano-Muñoz, G. y Hermida-Bun, J. R. (1994).** Blanching, freezing and frozen storage influence texture of white asparagus. *Journal of Food Science* **59** (4): 821-823.
- **Sanz, P. D. (1984).** Análisis de las funciones de transferencia para la resolución de problemas de transmisión de calor en régimen variable en cámaras adiabáticas y de régimen controlado. *Tesis doctoral.* Universidad Complutense, Madrid.
- **Sanz, P. D., Mascheroni, R. H., Domínguez, M. y García de Vinuesa, S. (1986).** Time - temperature prediction curves of foodstuffs by means of the z-transfer function method. *International Journal of Refrigeration* **9**: 89-92.
- **Schettini, S. G., Suárez, I., Gariglio, J., Campagnale, F. H., Salvadori, V. O. y Mascheroni, R. H. (1997).** Efecto del escaldado en la calidad final de hortalizas congeladas. *X Seminario Latinoamericano y del Caribe en Ciencia y Tecnología de los Alimentos y del 7mo. Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos.*
- **Scott, L. (1996).** Many americans are not meeting food guide pyramidal recommendations. *Food Review* **19** (1): 7-15.
- **Seem, J. E., Klein, S. A., Beckman, W. A. y Mitchel, J. W. (1989 a).** Transfer functions for efficient calculation of multidimensional transient heat transfer. *ASME Journal of Heat Transfer* **111**: 5-12.

- Seem, J. E., Klein, S. A., Beckman, W. A. y Mitchel, J. W. (1989 b). Comprehensive room transfer functions for efficient calculation of the transient heat transfer process in buildings. *ASME Journal of Heat Transfer* 111: 264-273.
- Singh, R. P. y Wang, C. Y. (1977). Quality of frozen foods - a review. *Journal of Food Process Engineering* 1: 97-127.
- Spiazzi, E. A., Raggio, Z. I., Bignone K. A. y Mascheroni, R. H. (2000). Experiments in dehydrofreezing of fruits and vegetables: Mass transfer and quality factors. *Advances in Refrigeration Systems, Food Technologies and Cold Chain*: 401-408.
- Steinmetz, K. A. y Potter, J. D. (1996). Vegetables, fruits and cancer prevention: A review. *Journal of American Dietetic Association* 96 (10): 1027-1039.
- Taoukis, P. S. y Labuza, T. P. (1989). Applicability of time-temperature indicators as shelf life monitors of food products. *Journal of Food Science* 54 (4): 783-788.
- Taylor, M. (1981). The meaning of pH at low temperatures. En Labuza, T.P. y Riboh, D. (1982). *Food Tehnology*. 36 (10): 66-74.
- Van Arsdel, W. B., Copley, J. J. y Olson, R. L. (1969). Quality and Stability of Frozen Foods (Ed. W.B). Wiley-Inter-science, New York.
- Wagner, J. R. (1986). Desnaturalización de proteínas de músculo bovino durante la congelación y el almacenamiento en estado congelado. *Tesis doctoral*. Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- Zuritz, C. y Singh, R. (1985). Modelling temperature fluctuations in stored frozen foods. *International Journal of Refrigeration* 8: 289-293.

ANEXO 1: CAMARAS FRIGORIFICAS MODULARES.

Los parámetros que se tienen en cuenta en la construcción de las cámaras frigoríficas modulares (marca DISTHEL) son:

- **PANEL.** Es el elemento básico de estas cámaras y está compuesto por un núcleo de espuma rígida de poliuretano inyectado entre dos chapas metálicas conformadas, con una densidad media de 40 kg/m^3 .
- **ESPESOR DE AISLACION.** Los espesores pueden variar desde 35 mm hasta 180 mm en dependencia del tipo de aislamiento que se desee. Para las cámaras de temperatura media el espesor es de 65 mm y de 100 mm en adelante para las de temperatura baja.
- **PUERTA.** La misma está incorporada en un panel - marco de ubicación variable. Las medidas varían según cada modelo de cámara, siendo:

Modelo B-BZ y ZBT.....90 x 200 cm
 Modelo C-ZC-CT y ZCT.....90 x 248 cm

Las puertas de las cámaras para baja temperatura llevan instalado un sistema calefactor para evitar la condensación en el sector y el congelamiento del burlete.

- **VALVULA COMPENSADORA DE PRESION.** Se usa en las cámaras de baja temperatura para mantener estable el nivel de presión atmosférica interior, anulando los efectos de su elevación violenta y su consiguiente depresión durante cada ciclo de descongelación.
- **TERMOMETRO.** Va instalado en la parte delantera y tiene una escala de $\pm 40^\circ\text{C}$.
- **TABLERO ELECTRICO.** Se utiliza para poder maniobrar de forma centralizada la electricidad y la refrigeración.
- **ILUMINACION.** Las cámaras constan de un sistema de iluminación interna mediante un artefacto hermético blindado y con un interruptor exterior.

Nota: Tomado de: **DISTHEL.** Catálogos de cámaras frigoríficas modulares. **Avenida Pueyrredón 1171 (1118), Bs. As., Argentina.**

ANEXO 2: TERMOCUPLAS Y REGISTRO DE TEMPERATURA.

- TERMOCUPLAS.

Las termocuplas son los transductores (sensores) de temperatura más versátiles disponibles en el mercado y son especialmente útiles cuando se necesita monitorear una gran cantidad de datos. Basan su funcionamiento en que, cuando a dos metales diferentes, en este caso de cobre - constantan, en forma de alambre, se los une por ambos extremos y uno de ellos se calienta, existe una corriente continua que fluye por el circuito termoeléctrico. Si a este circuito se le interrumpe en el centro, se obtiene un voltaje (voltaje de Seebeck) que será función de la temperatura de la unión y de la composición de los dos metales. Todas las uniones de metales diferentes presentan este efecto. Para pequeños cambios en la temperatura, el voltaje de Seebeck es linealmente proporcional a la temperatura:

$$e_{AB} = \alpha T$$

donde α es el coeficiente de Seebeck, que es la constante de proporcionalidad.

- REGISTRO DE DATOS Y CONTROL

Las medidas experimentales de temperatura contra tiempo (historia térmica) se realizan mediante un sistema de adquisición de datos y control confeccionado por el Departamento de Electrónica del C.I.D.C.A. (Hortal y Serena, 1995).

Este utiliza para la adquisición una placa comercial ADQ - 12 de marca AXIAL, de confección argentina y que se expende en dicho mercado. Dicha placa consta de:

- *Convertor A/D de 12 bits

16 canales no balanceados, 8 diferenciados.

Tiempo de conversión: 10 microsegundos.

Ganancia programable por software en 4 rangos.

Entradas bipolares: ± 5 , ± 2 , ± 1 , $\pm 0,5$ V

Entradas unipolares: ± 5 , ± 2 , ± 1 , $\pm 0,5$ V

- *Entradas - salidas digitales

Puerto de salida de 8 bits, programable por bits.

Un puerto de entrada de 5 bits.

El sistema de adquisición en sí es una estación de trabajo que, mediante una tarjeta de entradas analógicas, específica para medir temperaturas (provista de compensación por junta fría), puede leer 8 termocuplas simultáneamente. Las señales leídas son digitalizadas por un convertidor A/D y transferidas, mediante su interfase, a una computadora personal AT. En él, las señales son procesadas mediante un programa, desarrollado en lenguaje PASCAL ("Sistema de adquisición y control C.I.D.C.A. 2.5"), que consiste en rutinas y comandos provistos con el equipo que simplifican las tareas de entrada/salida de las señales analógicas y digitales, la generación de vectores y matrices de variables, la medida del tiempo, etc. y rutinas propias. Se registran los datos cada 10 minutos.

Las medidas experimentales realizadas en la estiba de cajas eran controladas mediante un termostato normal que tenía como objetivo el de regular el equipo de refrigeración, de modo tal que la temperatura del aire dentro de la cámara se mantuviera dentro de un cierto rango, de varios grados Celsius, fijados por el operador. A este rango de temperaturas se le conoce como banda muerta y es de $7\sim 8^{\circ}\text{C}$, aproximadamente, en el caso del experimento, oscilando entre $(- 22 \sim - 14)^{\circ}\text{C}$ la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento de la cámara frigorífica.

Se mide, experimentalmente, la respuesta térmica de los alimentos a las oscilaciones de la temperatura del aire del ambiente de almacenamiento de la cámara.

ANEXO 3: PLANILLA DE EVALUACIÓN SENSORIAL

Alimento:

Fecha:

Calificación:

4. Me gusta mucho
3. Me gusta
2. Ni me gusta ni me disgusta
1. Me disgusta.
0. Me disgusta mucho.

Característica	Muestra 1	Muestra 1*	Muestra 1	Muestra 1*
Color				
Textura				
Sabor				

Comentarios:

Nota: La muestra 1 es la del alimento almacenado y la 1* es la del alimento fresco, y se hace el análisis por duplicado.

ANEXO 4: DETERMINACION DE VITAMINA C (KIT DE DETERMINACION RAPIDA MEDIANTE EMPLEO DE METODO COLORIMETRICO)

L-Ascorbic acid

1 Colorimetric method

for the determination of L-ascorbic acid in foodstuffs and other materials

Determination of iso-ascorbic acid: see pt. 3 and 13

Determination of dehydroascorbic acid: see separate instructions (available from Boehringer Mannheim GmbH, Biochemicals)

Cat.No. 409 677

Test-Combination for approx. 20 determinations

Enzymatic BioAnalysis Food Analysis

Not for use in diagnostic procedures for clinical purposes
FOR IN VITRO USE ONLY

For recommendations for methods see references (2)

Principle (Ref. 1)

L-Ascorbic acid (L-ascorbate) and some more reducing substances ($x-H_2$) reduce the tetrazolium salt MTT [3-(4,5-dimethylthiazolyl-2)-2,5-diphenyltetrazolium bromide] in the presence of the electron carrier PMS (5-methylphenazinium methosulfate) at pH 3.5 to a formazan. In the cuvette with the sample the sum of the reducing substances is measured (1).



For the specific determination of L-ascorbate, in a sample blank determination, only the L-ascorbate fraction as part of all reducing substances present in the sample is oxidatively removed by ascorbate oxidase (AAO) in the presence of oxygen (2). The dehydroascorbate formed does not react with MTT/PMS.



The absorbance difference of the sample minus the absorbance difference of the sample blank is equivalent to the quantity of L-ascorbate in the sample. The MTT-formazan is the measuring parameter and is determined by means of its light absorbance in the visible range at 578 nm.

The Test-Combination contains:

1. Bottle 1 with approx. 43 ml solution, consisting of: sodiumphosphate/citrate buffer, pH 3.5; MTT; stabilizers
2. Tube 2 containing approx. 20 ascorbate oxidase spatulas, approx. 17 U AAO each
3. Bottle 3 containing approx. 4 ml PMS solution

Preparation of solutions

1. Use the contents of bottle 1 undiluted.
2. Use the spatula from tube 2 unchanged.
3. Use the contents of bottle 3 undiluted.

Stability of reagents

Solution 1 is stable at +4°C stored in the dark (see pack label). Bring solution 1 to 37°C before use.
The contents of tube 2 are stable at 20–25°C (see pack label).
Solution 3 is stable at +4°C stored in the dark (see pack label; a slightly red color of the solution does not influence accuracy of the result).

Procedure

Wavelength: (Hg) 578 nm
Glass cuvette¹: 1.00 cm light path
Temperature: 37°C
Final volume: 2.700 ml
Read against air (without a cuvette in the light path), against water or against sample blank²
Sample solution: 0.5–20 µg L-ascorbic acid/cuvette³ (in 0.100–1.600 ml sample volume, see also instructions)
For each sample a sample blank is to be carried out.

- 1 If desired, disposable cuvettes may be used instead of glass cuvettes.
- 2 For example, when using a double-beam photometer
- 3 See instructions for performance of the assay
- 4 If water is used the determination has to be performed immediately. For stabilization dilute sample, if necessary, with meta phosphonic acid (e.g. from E.Merck, Darmstadt; Cat.No. 545), 1.5% (w/v), adjusted to pH 3.5–4.0 with KOH (10 mol/l)

Pipette into cuvettes	Sample blank	Sample
solution 1 (warmed up to 37°C)	1.000 ml	1.000 ml
redist. water	1.500 ml	1.500 ml
sample solution*	0.100 ml	0.100 ml
tube 2 (AAO spatula)**	1 spatula	—
Mix**** and incubate for 6 min at 37°C. While incubating mix the contents of the sample blank cuvette every 2 min for about 5 s with the spatula (see pt. 2.4.). After removing the ascorbate oxidase spatula**, read the absorbances of the sample blank and sample (A ₁). Start the reaction by the addition of:		
solution 3***	0.100 ml	0.100 ml
Mix**** and allow the solutions to stand for 15 min at 37°C. Read the absorbances of sample blank and sample immediately one after another (A ₂); see pt. 2.5 and pt. 2.6.		

- * Rinse the enzyme pipette or the pipette tip of the piston pipette with sample solution before dispensing the same solution.
- ** Use the spatula only once.
- *** The reaction system is sensitive to light after addition of solution 3. The cuvettes should therefore not stand in the light.
- **** For example, with a plastic spatula or by gentle swirling after closing the cuvette with Parafilm® (registered trademark of the American Can Company, Greenwich, Ct., USA)

Determine the absorbance differences (A₂–A₁) for both, sample and sample blank. Subtract the absorbance difference of the sample blank from the absorbance difference of the sample.

$$\Delta A = (A_2 - A_1)_{\text{sample}} - (A_2 - A_1)_{\text{sample blank}}$$

The measured absorbance differences should, as a rule, be at least 0.100 absorbance units to achieve sufficiently accurate results (see "Instructions for performance of assay").

Calculation

The calculation is carried out with the aid of the absorption coefficient of MTT-formazan.

According to the general equation for calculating the concentration:

$$c = \frac{V \times MW}{\epsilon \times d \times v \times 1000} \times \Delta A \text{ [g/l]}$$

V = final volume [ml]
v = sample volume [ml]
MW = molecular weight of the substance to be assayed [g/mol]
d = light path [cm]
ε = extinction coefficient for MTT-formazan at 578 nm = 16.9 [l x mmol⁻¹ x cm⁻¹]

It follows for L-ascorbic acid:

$$c = \frac{2.700 \times 176.13}{16.9 \times 1.00 \times 0.100 \times 1000} \times \Delta A = 0.2814 \times \Delta A$$

[g L-ascorbic acid/l sample solution]

If the sample has been diluted during preparation, the result must be multiplied by the dilution factor F.

When analyzing solid and semi-solid samples which are weighed out for sample preparation, the result is to be calculated from the amount weighed:

$$\text{Content}_{\text{L-ascorbic acid}} = \frac{c_{\text{L-ascorbic acid}} \text{ [g/l sample solution]}}{\text{weight}_{\text{sample}} \text{ in g/l sample solution}} \times 100 \text{ [g/100 g]}$$

BOEHRINGER MANNHEIM

1. Instructions for performance of assay

The amount of L-ascorbic acid present in the cuvette has to be between 0.5 and 20 µg. In order to get a sufficient absorbance difference, the sample solution is diluted⁴ to yield a concentration of L-ascorbic acid between 0.03 and 0.20 g/l.

Dilution table

Estimated amount of L-ascorbic acid per liter	Dilution with water	Dilution factor F
< 0.20 g	—	1
0.20–2.0 g	1 + 9	10
2.0–20 g	1 + 99	100
> 20 g	1 + 999	1000

If the measured absorbance difference (ΔA) is too low (e.g., 0.100), the sample solution should be prepared again (weigh out more sample or dilute less strongly) or the sample volume to be pipetted into the cuvette can be increased up to 1.600 ml (adjust sample solution to pH 3.5–4.0!). The volume of water added must then be reduced to obtain the same final volume in the cuvettes for the sample and sample blank. The new sample volume v must be taken into account in the calculation.

2. Technical information

- 2.1 In order to guarantee the stability of solution 1 (MTT buffer) for at least one year, it is recommended that only the amount immediately needed be taken from bottle 1 and warmed up to 37°C.
- 2.2 To economize on pipetting during serial measurements, a solution can be prepared from solution 1 and water in a ratio of 2 parts solution 1 and 3 parts water.
- 2.3 Incubation with AAO at 37°C can take place:
 - a) in the temperable cuvette holder of the photometer
 - b) in a water-bath – using a cuvette holder or aluminium block
 - c) if necessary, also in a thermal cupboard.
 During incubation the spatula remains inside the cuvette.
- 2.4 In the sample blank cuvette, one must "sufficiently" stir with the ascorbate oxidase spatula. Air must be mixed in and the ascorbate oxidase washed out of the spatula. If it is not sufficiently stirred, the results obtained will be false, i.e. too low.
- 2.5 After addition of PMS (solution 3), the reaction system is sensitive to light (daylight and artificial light). The following incubation (15 min at 37°C) must take place in the dark.
 - a) If incubating in the photometer, close cuvette space of the photometer and block out light.
 - b) Cover the cuvettes in the water-bath (Alublock).
 - c) Store in a darkened thermal cupboard.
 Light causes an uncontrolled "creep reaction". When the sample cuvette and the sample blank cuvette are exposed to light for the same amount of time, the sample and blank reactions run parallel, so that by successive measurement of the absorbances A_2 , a creep extrapolation is unnecessary.
- 2.6 Should creep reactions appear despite light exclusion, then these are caused by the sample. As the sample and sample blank cuvettes contain the same sample volume, the creep reactions are identical. In this case an extrapolation can be neglected. Care must be taken, however, that the absorbances A_2 are read successively one after another.

Important note

Normally, an absorbance difference ($A_2 - A_1$)_{sample blank} of < 0.020 absorbance units is an indication for:

- a) good storage conditions for solution 3 (PMS) in the dark. The solution has not been exposed to direct sun or artificial light when taken out of the bottle.
- b) sufficient mixing with the AAO spatula (see pt. 2.4).
- c) Exclusion of light from the cuvettes after the addition of solution 3 (PMS) (see pt. 2.5).

2.7 An aqueous L-ascorbic acid solution, e.g. as standard, is extremely unstable. Therefore, it is recommended to dissolve the L-ascorbic acid with meta-phosphoric acid (1.5%, w/v; pH with KOH, approx. 10 mol/l, adjusted to pH 3.5–4.0). Do not use an oxalate solution for stabilization; the ascorbate oxidase is inhibited by oxalate.

2.8 Water can be used to dilute the sample solution only, however, when measurement takes place immediately after the dilution. The dilution with meta-phosphoric acid (see pt. 2.7.) is less problematic. In this case, a stabilization of the L-ascorbic acid is attained; furthermore a pH adjustment of the sample to 3.5–4.0 may not be necessary.

2.9 In carrying out the calculation, a clear indication should be given as to whether the results are to be given as L-ascorbic acid (molar mass 176.13 g/mol) or as L-ascorbate (molar mass 175.12 g/mol). (In enzymatic determinations, the L-ascorbate ion is measured.)

2.10 L-Ascorbyl palmitate cannot be measured with the enzymatic method because free L-ascorbic acid is spontaneously destroyed under the alkaline reaction conditions which are necessary for hydrolysis.

3. Specificity (Ref. 1)

Under the stated assay conditions this method is specific for L-ascorbic acid. Only D-arabo-ascorbic acid (iso-ascorbic acid) is determined simultaneously (see pt. 13).

Results of 94 to 100% will be achieved in the analysis of freshly produced L-ascorbic acid when air and moisture are excluded during storage. (The 'quality' of the results depends on the age of the solid L-ascorbic acid, the solvent used for the production of solutions (meta-phosphoric acid, 1.5% (w/v); pH 3.5–4), the storage conditions for L-ascorbic acid and the solutions, as well as the working conditions in the analytical determination. (One has to pay attention especially to the sufficient mixing with the AAO spatula (see pt. 2.4) and the exclusion of light after the addition of PMS (see pt. 2.5): the light absorbance difference for the sample blank should be small (e.g. < 0.020).

When interpreting data from recovery experiments, the low stability of L-ascorbic acid solutions, especially in the presence of heavy metal ions e.g. of iron and copper and of oxygen, has to be considered. (Results of less than 100% may not indicate an incomplete conversion of L-ascorbic acid in the determination; they may result from the loss of L-ascorbic acid in sample and sample solution.)

4. Sensitivity and detection limit (Ref. 1.3)

The smallest differentiating absorbance for the procedure is 0.005 absorbance units. This corresponds to a maximum sample volume $v = 1.600$ ml of an L-ascorbic acid concentration of approx. 0.1 mg/l sample solution (if $v = 0.100$ ml, this corresponds to 1.4 mg/l sample solution).

The detection limit of approx. 0.3 mg/l is derived from the absorbance difference of 0.015 and a maximum sample volume $v = 1.600$ ml).

5. Linearity

Linearity of the determination exists from 0.5 µg /L-ascorbic acid/assay (0.3 mg L-ascorbic acid/l sample solution; sample volume $v = 1.600$ ml) to 20 µg L-ascorbic acid/assay (0.2 g L-ascorbic acid/l sample solution; sample volume $v = 0.100$ ml).

6. Precision

In a double determination using one sample solution, a difference of 0.005 to 0.010 absorbance units may occur. With a sample volume of $v = 0.100$ ml this corresponds to an L-ascorbic acid concentration of approx. 1.5–3 mg/l. (If the sample is diluted during sample preparation, the result has to be multiplied by the dilution factor F. If the sample is weighed in for sample preparation, e.g. using 1 g sample/100 ml = 10 g/l, a difference of 0.015–0.03 g/100 g can be expected.)

The following data have been published in the literature:

$x = 0.059$ g/l	CV = 2.4%	$n = 15$	in series
$x = 0.192$ g/l	CV = 1.8%	$n = 15$	in series
$x = 0.380$ g/l	CV = 1.2%	$n = 15$	in series
$x = 0.059$ g/l	CV = 3.8%	$n = 15$	from day to day
$x = 0.192$ g/l	CV = 2.2%	$n = 15$	from day to day
$x = 0.380$ g/l	CV = 2.0%	$n = 15$	from day to day (Ref. 1.1)

7. Interference/sources of error

Sugars usually found in foodstuffs do not interfere with the assay up to a quantity of 30 mg each per cuvette.

Of the sugar alcohols, only D-sorbitol interferes, at a quantity above 20 mg/cuvette by inhibition of the ascorbate oxidase.

Similarly, alcohols at high concentrations inhibit the ascorbate oxidase (e.g. > 100 mg ethanol/cuvette). By prolonging the reaction time of the incubation with AAO to 10 min, most interferences can be excluded.

High amounts of sulfur dioxide (> 50 µg SO₂/cuvette) react with the MTT and PMS and may be the reason for a creep reaction. If the presence of SO₂ is suspected, it is recommended to remove it as stated under pt. 11 "Determination of L-ascorbic acid in wine".

Metal ions are adequately complexed in the assay system. Higher concentrations (> 100 µg/cuvette) may, however, lower the pH and thus inhibit the ascorbate oxidase.

Whilst nitrite ions do not interfere with the assay, their presence leads to spontaneous decomposition of the L-ascorbic acid.

Oxalate ions already inhibit the ascorbate oxidase markedly at a concentration of 30 µg/cuvette. Higher oxalate concentrations should be removed from the sample with a slight excess of Ca-ions in a weakly acid medium (pH 5–6).

8. Recognizing interference during the assay procedure

8.1 If the conversion of L-ascorbic acid has been completed according to the time given under 'determination', it can be concluded in general that no interference has occurred.

8.2 On completion of the reaction, the determination can be restarted by adding L-ascorbic acid (qualitative or quantitative): if the absorbance is altered subsequent to the addition of the standard material, this is also an indication that no interference has occurred.

8.3 Operator error or interference of the determination through the presence of substances contained in the sample can be recognized by carrying out a double determination using two different sample volumes (e.g. 0.100 ml and 0.200 ml): the measured differences in absorbance should be proportional to the sample volumes used.

When analyzing solid samples, it is recommended that different quantities (e.g. 1 g and 2 g) be weighed into 100 ml volumetric flasks. The absorbance differences measured and the weights of sample used should be proportional for identical sample volumes.

8.4 Possible interference caused by substances contained in the sample can be recognized by using an internal standard as a control: in addition to the sample, blank and standard determinations, a further determination should be carried out with sample and standard solution in the same assay. The recovery can then be calculated from the absorbance differences measured.

8.5 Possible losses during the determination can be recognized by carrying out recovery tests: the sample should be prepared and analyzed with and without standard material. The additive should be recovered quantitatively within the error range of the method.

9. Reagent hazard

The reagents used in the determination of L-ascorbic acids are not hazardous materials in the sense of the Hazardous Substances Regulations, the Chemicals Law or EC Regulation 67/548/EEC and subsequent alteration, supplementation and adaptation guidelines. However, the general safety measures that apply to all chemical substances should be adhered to.

After use, the reagents can be disposed of with laboratory waste, but local regulations must always be observed. Packaging material can be disposed of in waste destined for recycling.

10. General information on sample preparation

In carrying out the assay:

Use clear, colorless or colored liquid samples directly, or after dilution according to the dilution table, and of a volume up to 1.600 ml.

Filter turbid solutions;

Degas samples containing carbon dioxide (e.g. by filtration);

Treat 'strongly colored' samples that are used undiluted or with a higher sample volume with polyvinylpyrrolidone (PVPP) – (e.g. 1 g/100 ml);

Crush or homogenize solid or semi-solid samples, extract with meta-phosphoric acid⁴ or dissolve in meta-phosphoric acid⁴ and filter if necessary;

Deproteinize samples containing protein with meta-phosphoric acid (15% w/v), adjust the to 3.5–4 with potassium hydroxide (2 mol/l), and dilute with water to a meta-phosphoric acid concentration of 1.5%;

Extract samples containing fat with an aqueous solution of meta-phosphoric acid⁴ (extraction temperature should be above the melting point of the fat involved). Cool to allow the fat to separate, make up to the mark, place the volumetric flask in a ice bath for 15 min and filter.

Important note

The Carrez-clarification cannot be used in the sample preparation for L-ascorbic acid determination due to a too low recovery rate.

11. Application examples

Determination of L-ascorbic acid in fruit juices, vegetable juices and beverages

Use clear, light-colored juices for the assay after adjustment to pH 3.5–4.0 and after dilution according to the L-ascorbic acid content with water or with meta-phosphoric acid⁴ (see dilution table) (see pt. 2.8.).

Decolorize dark juices with 1% polyvinylpyrrolidone (PVPP) (e.g. 10 ml juice, pH 3.5–4.0, + approx. 100 mg PVPP), stir for 1 min and filter. Use the generally clear solution for the assay. Decolorization can often be omitted on dilution.

Filter turbid juices.

Determination of L-ascorbic acid in alcoholic beverages

Wine

Adjust wine to pH 3.5–4.0 and dilute with water or meta-phosphoric acid⁴ to a suitable L-ascorbic acid concentration (see dilution table). Red wine does not have to be decolorized.

Wine which contains sulfur dioxide (SO₂) has to be treated with formaldehyde as follows:

Mix 10 ml wine with 1 drop of formaldehyde solution (approx. 5%, w/v), mix and allow to stand for 5 min at room temperature. Adjust to pH 3.5–4.0 and dilute, if necessary, (see dilution table) and use the solution for the assay.

If a higher sample volume is used (0.200–0.500 ml) the spatula (AAO) should be left in the blank cuvette for 10 min.

Beer

Stir approx. 10 ml beer with a glass rod or filter to remove the carbon dioxide. Adjust the sample to pH 3.5–4.0.

Determination of L-ascorbic acid in milk

Adjust 100 ml milk to pH 3.5–4.0 by addition of approx. 1 g citric acid (monohydrate). Filter and discard the first part of the filtrate. Use the slightly opalescent solution (up to v = 0.500 ml) immediately for the assay.

Determination of L-ascorbic acid in meat products

Homogenize approx. 4 g sample which has previously been minced in a mixer (3 times for 20 s, followed by waiting time of 40 s), with 10 ml meta-phosphoric acid (15%, w/v) in a homogenizer for 1 min. (The metal parts of the apparatus should be cleaned before use with acid as iron ions can interfere with the assay). Adjust the pH of the mixture with potassium hydroxide solution (2 mol/l) to pH 3.5–4.0 and transfer quantitatively to a 100 ml volumetric flask. Rinse the apparatus with water and add to the flask. Fill up to the mark and mix. To remove the fat, keep the volumetric flask for 15 min at +4°C, then filter or centrifuge (about 3000–5000 rpm). Use the supernatant solution diluted, if necessary, for the assay.

Determination of L-ascorbic acid in potatoes

Mince approx. 50 g potatoes with 50 ml meta-phosphoric acid (15% w/v) and 0.1 ml n-octanol with a household mixer (approx. 1 min).

Adjust to pH 3.5–4.0 with potassium hydroxide solution (2 mol/l). Transfer the mixture quantitatively to a 500 ml volumetric flask with water, fill up to the mark and mix. Filter and use 0.500 ml of the sample solution for the assay.

Incubate the sample blank in the assay for 15 min with the AAO spatula. Take the altered sample volume into account in the calculation.

Determination of L-ascorbic acid in flour

Accurately weigh approx. 20 g flour into a 100 ml volumetric flask and add approx. 60 ml meta-phosphoric acid⁴. Shake gently until a homogeneous dispersion is obtained. Fill up to the mark with meta-phosphoric acid⁴, mix, filter and use the clear solution (up to v = 1.500 ml) immediately for the assay.

It is recommended to perform sample preparation and assay as fast as possible to avoid precipitation of starch in the assay system.

12. Further applications

The method may also be used in the examination of pharmaceuticals (e.g., vitamin tablets and solutions, analgetica, antipyretica, Ref. 3.2–3.4), and in research when analyzing biological materials.

Examples:

12.1. Determination of L-ascorbic acid in vitamin tablets

Dissolve vitamin C containing tablets with meta-phosphoric acid⁴, dilute solution according to the dilution table and use it for the assay.

Important note

If the sample to be analyzed for L-ascorbic acid contains also heavy metals (e.g. copper and iron in the case of pharmaceuticals or additives to animal feed), it is absolutely necessary to prepare the sample solution immediately before pipetting into the cuvettes (because of the high instability of L-ascorbate in solutions containing metal ions), otherwise the results would be too low.

12.2 Determination of L-ascorbic acid in serum (Ref. 1.3)

Add 0.050 ml trichloroacetic acid (3 mol/l) to 1.000 ml fresh serum, mix and centrifuge at high speed (approx. 10 000 rpm). Dilution factor (F) = 1.05. Use 0.100–0.300 ml of the supernatant for the assay (sample volume = v).

Calculation:

$$c = \frac{2.700 \times 176.13 \times 1.05}{16.9 \times 1.00 \times v \times 1000} \times \Delta A = \frac{0.02955}{v} \times \Delta A \quad [\text{g L-ascorbic acid/l sample}]$$

$$c = \frac{2.700 \times 1.05}{16.9 \times 1.00 \times v} \times \Delta A = \frac{0.1678}{v} \times \Delta A \quad [\text{mmol L-ascorbic acid/l sample}]$$

12.3 Determination of L-ascorbic acid in urine (Ref. 1.3)

Add 1.0 ml meta-phosphoric acid, 20% (w/v), to 10 ml urine and mix (dilution factor = 1.1), dilute with redist. water, if necessary, and use 0.100 ml for the assay.

Stability of diluted urine at +2°C to +8°C: 1 day.

Calculation:

$$c = \frac{2.700 \times 176.13 \times 1.1}{16.9 \times 1.00 \times 0.100 \times 1000} \times \Delta A = 0.3095 \times \Delta A \quad [\text{g L-ascorbic acid/l sample}]$$

$$c = \frac{2.700 \times 1.1}{16.9 \times 1.00 \times 0.100} \times \Delta A = 1.757 \times \Delta A \quad [\text{mmol L-ascorbic acid/l sample}]$$

If the sample has been diluted further during preparation the result must be multiplied by the dilution factor F.

13. Determination of iso-ascorbic acid in meat products

Iso-ascorbic acid reacts with reduced speed under the given assay conditions (see pt. 3).

The sample preparation for the analysis of meat products is performed as described under pt. 11. 0.500 to 1.000 ml of filtrate are used for the assay, dependent on the concentration of iso-ascorbic acid in the sample solution.

In Procedure, the incubation time is approx. 20 min at 37°C (instead of 6 min for the determination of L-ascorbic acid). While incubating, the contents of the sample blank cuvette should be mixed for 5 s every 3 min.

References

- 1.1 Denke, U., Michal, G. & Beutler, H.-O. (1978) Neue Methode zur Bestimmung von Vitamin C in Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 74, 400–403
- 1.2 Beutler, H.-O. & Beinzingl, G. (1980) Bestimmung von L-Ascorbinsäure in Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 76, 69–75
- 1.3 Beutler, H.-O. (1984) in Methods of Enzymatic Analysis (Bergmeyer, H. U., ed.) 3rd ed., vol. VI, pp. 376–385, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel
- 2.1 Gombocz, E., Hellwig, E., Vojir, F. & Petuely, F. (1981) Deutsche Lebensmittel-Rundschau 77, 8–9
- 2.2 Brautechnische Analysenmethoden, Band III, S. 559–562 (1982), Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), herausgegeben von F. Drawert im Selbstverlag der MEBAK, Freising
- 3.1 Hughes, R. E., Hurley, R. J. & Jones, P. R. (1971) Vitamin C activity of D-Arabo-ascorbic Acid. Nutrition Reports International 4, 177–183
- 3.2 Henniger, G. (1981) Enzymatische Bestimmung von L-Ascorbinsäure in Lebensmitteln, Pharmazie und biologischen Flüssigkeiten, alimenta 20, 12–14
- 3.3 Henniger, G. & Hoch, H. (1981) Enzymatische Substratbestimmungen in der pharmazeutischen Analytik, dargestellt an den Bestimmungen von L-Ascorbinsäure Ethanol und Lactose, Deutsche Apothekerzeitung 121, 643–649
- 3.4 Gliniecki, K., Hagemann, U., Kuhne, W. & Lander, C. (1982) Hagebutten – Bestimmung des Vitamin C-Gehaltes, Pharm. Zeitung 127, 823–826

L-Ascorbic acid standard solution

The standard solution serves as a control for the enzymatic determination of L-ascorbic acid in foodstuffs and other materials.

Reagents

L-Ascorbic acid (Vitamin C), A.R.
meta-Phosphoric acid (e.g. Merck Darmstadt, Cat.No. 546), 1.5% (w/v); adjusted to pH 3.5–4.0 with KOH (10 mol/l).

Preparation of the standard solution

Accurately weigh approx. 200 mg L-ascorbic acid to the nearest 0.1 mg into a 100 ml volumetric flask, fill up to the mark with meta-phosphoric acid, and mix thoroughly. Dilute solution 1:10 (1 + 9) with meta-phosphoric acid in a volumetric flask and mix thoroughly.

The solution is stable for 1 day at 20°C, for 3 days at 4°C, and for 1 week at –20°C.

Application:

1. Addition of L-ascorbic acid standard solution to the assay mixture:

Instead of sample solution the standard solution is used for the assay. (For recovery see pt. 3)

2. Restart of reaction, quantitatively:

After completion of the reaction with sample solution and measuring A_2 , add 0.050 ml standard solution of the assay mixture. Read absorbance A_3 after the end of the reaction (approx. 15 min).

Calculate the concentration from the difference of ($A_3 - A_2$) according to the general equation for calculating the concentration. The altered total volume must be taken into account. Because of the dilution of the assay mixture by addition of the standard solution, the result differs insignificantly from the result got according to pt. 1.

3. Internal standard:

The standard solution can be used as an internal standard in order to check the determination for correct performance (gross errors) and to see whether the sample solution is free from interfering substances:

Pipette into cuvettes:	Sample blank Sample	Sample	Sample blank Standard	Standard	Sample blank Sample + Standard	Sample + Standard
solution 1 (37°C)	1.000 ml	1.000 ml	1.000 ml	1.000 ml	1.000 ml	1.000 ml
redist. water	1.500 ml	1.500 ml	1.500 ml	1.500 ml	1.500 ml	1.500 ml
sample solution	0.100 ml	0.100 ml	–	–	0.050 ml	0.050 ml
standard solution	–	–	0.100 ml	0.100 ml	0.050 ml	0.050 ml
tube 2 (AAO-spatula)	1 spatula	–	1 spatula	–	1 spatula	–

Mix and incubate for 6 min at 37°C. Continue as described in the pipetting scheme under „Procedure“. Follow the instructions given under „Instructions for performance of assay“ and the footnotes.

The recovery of the standard is calculated according to the following formula:

$$\text{recovery} = \frac{2 \times \Delta A_{\text{sample + standard}} - \Delta A_{\text{sample}}}{\Delta A_{\text{standard}}} \times 100 [\%]$$

© 1996

**BOEHRINGER
MANNHEIM**



ANEXO 5: TABLAS DE DATOS A T_{air} OSCILANTE

1) Fuerza máxima de compresión o tensión vs. tiempo de almacenamiento a T_{air} oscilante.

Tabla 1. Zanahoria.

t (mes)	fresco	1	2	3	4	5
Fuerza de Compresión (N)	4950	1900	2150	2650	2300	2550
	5000	2000	2425	2850	2050	2450
	4900	2025	2625	2300	2300	2100
	----	1850	2300	3130	2200	2300
Promedio	4950	1950	2287,5	2750	2175	2500
Desviación estándar	50,0	70,7	194,4	141,2	176,8	70,7

Tabla 2. Papa.

t (mes)	fresco	1	2	3	4	5
Fuerza de Compresión (N)	2400	920	1150	1280	950	880
	2250	940	1140	1080	945	980
	2350	825	1180	1020	940	1140
	----	980	1090	1200	1085	1080
Promedio	2333,33	895	1156,67	1126,67	945	1000
Desviación estándar	76,4	61,4	20,8	136,1	5,0	131,1

Tabla 3. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	1	2	3	4	5
Tensión (N/cm ²)	7,5	10,0	9,3	10,0	7,5	7,5
	20,1	6,7	5,8	10,9	8,4	5,8
	15,0	8,4	5,0	12,9	16,7	9,2
	17,6	9,2	9,2	15,9	5,0	10,0
	20,9	7,5	10,0	6,7	10,9	0,0
	15,0	14,2	9,2	15,0	9,2	6,7
	14,2	3,3	5,0	15,0	0,8	6,7
	16,7	12,5	6,7	2,5	10,0	10,0
	12,5	11,3	7,5	4,0	12,5	0,8
	15,9	15,0	15,9	15,0	10,0	6,7
	12,5	12,5	9,2	12,5	11,7	15,9
	14,2	13,4	13,4	4,2	12,5	9,2
	16,7	12,5	9,2	8,7	13,4	8,4
	13,4	2,5	11,7	15,0	9,2	6,7
	16,7	2,1	8,4	14,2	9,2	0,0
	-	5,8	3,3	9,7	14,2	9,2
	-	11,3	0,8	9,2	5,8	6,7
	-	10,0	5,8	4,0	4,2	10,9
	-	8,8	11,7	14,2	3,3	15,9
	-	4,2	14,2	14,2	1,7	13,4
	-	5,0	10,0	20,1	10,9	9,2
	-	8,4	9,2	20,9	12,5	15,0
	-	7,9	11,7	12,5	2,5	14,2
	-	0,0	4,2	7,4	-	9,2
Promedio	15,3	8,4	8,6	11,4	8,8	8,6
Desviación estándar.	3,2	4,1	3,6	4,9	4,3	4,4

2) Exudado vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} oscilante.

Tabla 4. Zanahoria.

t (mes)	1	2	3	4	5
Exudado (%)	0,37	0,81	2,89	0,95	0,27
	1,47	1,15	2,53	3,83	0,62
	0,68	2,25	2,34	1,86	0,54
	----	0,97	1,44	-	0,76
Promedio	0,84	1,29	2,30	2,21	0,55
Desviación estándar.	1,13	0,56	0,53	2,15	0,18

Tabla 5. Papa.

t (mes)	1	2	3	4	5
Exudado (%)	1,56	3,16	0,41	7,29	5,60
	0,80	4,40	1,24	4,83	3,85
	0,40	5,88	0,54	6,41	10,95
	2,44	4,77	4,16	3,84	8,46
Promedio	1,30	4,55	1,59	5,59	7,21
Desviación estándar	0,90	1,12	1,75	1,55	3,13

Tabla 6. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	1	2	3	4	5
Exudado (%)	3,50	1,07	3,79	2,58	15,48
	3,48	1,65	3,58	2,53	0,62
	4,00	2,34	2,81	3,47	5,71
Promedio	3,66	1,69	3,39	2,86	7,27
Desviación estándar	0,29	0,64	0,52	0,53	7,55

Tabla 7. Carne.

t (mes)	1	2	3	4	5
Exudado (%)	0,48	0,23	1,04	4,22	1,17
	0,86	0,41	1,17	0,19	1,28
	2,89	1,52	1,02	1,03	2,29
Promedio	1,41	0,72	1,08	1,81	1,58
Desviación estándar	1,30	0,70	0,08	2,13	0,62

3) Fuerza máxima de compresión o tensión vs. oscilación de la condición térmica (T_{air}) en el quinto mes de almacenamiento.

Tabla 8. Zanahoria.

T_{air} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Fuerza de Compresión (N)	2440	2420	2550
	2360	-	2450
	-	-	2100
	-	-	2300
Promedio	2400	2420	2500

Tabla 9. Papa.

T_{air} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Fuerza de Compresión (N)	1040	980	880
	980	-	980
	-	-	1140
	-	-	1080
Promedio	1010	980	1000

Tabla 10. Repollitos de Bruselas.

T_{air} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Tensión (N/cm ²)	6,7	0,0	7,5
	3,3	2,5	5,8
	0,0	8,4	9,2
	9,2	0,0	10,0
	1,7	7,5	0,0
	2,5	4,2	6,7
	0,0	2,5	6,7
	0,0	0,8	10,0
	-	3,2	0,8
	-	-	6,7
	-	-	15,9
	-	-	9,2
	-	-	8,4
	-	-	6,7
	-	-	0,0
	-	-	9,2
	-	-	6,7
	-	-	10,9
	-	-	15,9
	-	-	13,4
	-	-	9,2
	-	-	15,0
	-	-	14,2
	-	-	9,2
Promedio	2,9	3,2	8,6

4) Exudado vs. oscilación de la condición térmica (T_{air}) en el quinto mes de almacenamiento.

Tabla 11. Zanahoria.

T_{air} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Exudado (%)	2,29	0,05	0,27
	2,49	-	0,62
	-	-	0,54
	-	-	0,76
Promedio	2,39	0,05	0,55

Tabla 12. Papa.

T_{air} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Exudado (%)	6,26	6,82	5,60
	6,39	-	3,85
	-	-	10,95
	-	-	8,46
Promedio	6,32	6,82	7,21

Tabla 13. Repollitos de Bruselas.

T_{aire} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Exudado (%)	6,84	1,16	15,48
	-	-	0,625
	-	-	5,71
Promedio	6,84	1,16	7,27

Tabla 14. Carne.

T_{aire} (°C)	-18 (constante)	-60 (constante)	(-22 ~ -14)
Exudado (%)	0,44	0,59	1,17
	-	-	1,28
	-	-	2,29
Promedio	0,44	0,59	1,58

ANEXO 6: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA A T_{AIR} OSCILANTE.

A los datos de T_{air} oscilante, plasmados en el Anexo 5 se les aplica un estudio estadístico (ANOVA), cuyos resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resultados de ANOVA a T_{air} oscilante.

V. D.	V.I.	P			
		Zanahoria	Papa	Repollitos	Carne
F máx.	t	0,000	0,000	0.000	-
Exudado	t	0,026	0,002	0,394	0,810

Donde:

V.D.: Variable dependiente.

V.I.: Variable independiente.

P: Nivel de significación estadística.

F máx.: Fuerza máxima de compresión o tensión.

t: tiempo de almacenamiento.

ANEXO 7: TABLAS DE DATOS A $T_{AIR} = -18^{\circ}C$

1) Fuerza máxima de compresión o tensión vs. tiempo de almacenamiento a T_{air} de $-18^{\circ}C$.

Tabla 1. Zanahoria,

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
Fuerza de compresión (N)	5036,0	1562,0	1657,0	1658,0	1818,0	201,5
	4455,0	1420,0	1530,0	1392,0	1590,0	202,0
	5027,0	1456,0	1341,0	1480,0	1736,0	209,0
Promedio	4839,3	1479,3	1509,0	1510,0	1714,7	204,2
Desviación estándar	332,9	73,8	159,0	135,5	115,5	4,2

Tabla 2. Papa.

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
Fuerza de compresión (N)	2583,0	852,5	566,0	736,0	865,0	229,5
	2315,0	750,0	593,7	841,5	956,5	227,5
	2361,0	866,2	746,2	731,5	-	227,0
Promedio	2419,7	822,9	635,3	769,7	910,8	228,0
Desviación estándar	143,3	63,5	97,0	62,3	64,7	1,3

Tabla 3. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
Tensión (N/cm^2)	14,9	10,0	8,9	10,6	13,2	23,1
	10,7	14,9	8,7	11,6	12,9	18,0
	15,5	16,1	10,6	15,5	23,5	30,0
	13,5	12,6	9,5	12,5	17,9	24,4
	12,9	9,5	3,4	16,7	15,8	24,8
	13,5	12,4	14,2	22,9	16,9	16,1
	12,8	14,1	6,9	10,7	27,6	29,1
	14,7	9,6	26,4	-	-	29,2
	11,9	-	-	-	-	-
Promedio	13,4	12,4	11,1	14,3	18,2	24,3
Desviación estándar	1,5	2,5	6,9	4,4	5,4	5,2

2) Exudado vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de -18°C .

Tabla 4. Zanahoria.

t (mes)	0	1,5	3	4	5
Exudado (%)	14,66	13,92	9,79	13,04	16,50
	13,07	14,08	10,20	11,27	10,70
	16,51	14,33	12,66	8,18	16,30
Promedio	14,75	14,11	10,88	10,83	14,50
Desviación estándar	1,72	0,21	1,55	2,46	3,30

Tabla 5. Papa.

t (mes)	0	1,5	3	4	5
Exudado (%)	10,01	7,40	9,06	8,84	10,13
	11,75	4,76	11,96	10,67	10,79
	14,08	6,62	12,93	8,36	8,70
Promedio	11,95	6,26	11,32	9,29	9,87
Desviación estándar	2,04	1,36	2,01	1,22	1,07

Tabla 6. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	0	1,5	3	4	5
Exudado (%)	0,87	0,41	0,48	3,87	4,03
	0,59	0,50	0,41	3,59	5,59
	0,33	0,47	0,45	2,77	2,92
Promedio	0,60	0,46	0,45	3,41	4,18
Desviación estándar	0,27	0,05	0,04	0,57	1,34

Tabla 7. Carne.

t (mes)	0	1,5	3	4	5
Exudado (%)	0,94	0,66	1,15	3,40	2,63
	1,36	0,60	0,99	6,30	1,02
	2,11	0,64	2,30	1,92	0,70
Promedio	1,47	0,63	1,48	3,87	1,45
Desviación estándar	0,59	0,04	0,72	2,23	1,04

3) Color vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de -18°C .

Tabla 8. Zanahoria.

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
\bar{L}^* media	46,10	52,75	53,24	52,83	49,68	56,0
Desviación estándar	0,19	3,85	1,23	3,08	0,85	2,50
a^* media	22,17	25,63	21,94	26,06	23,38	25,40
Desviación estándar	1,13	1,96	4,29	2,14	4,92	4,80
b^* media	41,30	49,31	44,21	44,51	43,92	46,60
Desviación estándar	0,86	1,23	2,17	2,55	2,80	5,30
H^* media (grados)	61,79	62,57	63,77	59,68	62,20	61,50
Desviación estándar	0,74	1,21	3,72	0,94	3,68	2,90
C^* media	46,87	55,58	49,43	51,58	49,82	53,10
Desviación estándar	1,29	1,99	3,64	3,23	4,72	6,70

Tabla 9. Papa.

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
\bar{L}^* media	68,60	60,56	60,02	67,29	66,17	63,27
Desviación estándar	3,65	4,57	6,11	1,61	0,89	2,08
a^* media	-3,37	-6,25	-5,34	-5,16	-5,95	-5,47
Desviación estándar	0,73	0,63	1,56	0,47	0,55	0,27
b^* media	22,82	14,27	15,53	18,99	20,71	17,70
Desviación estándar	2,41	2,15	4,64	3,47	1,29	2,53
H^* media (grados)	-81,59	-66,05	-71,01	-74,63	-73,93	-72,67
Desviación estándar	1,83	4,51	0,71	1,73	1,73	1,82
C^* media	23,08	15,61	16,43	19,68	21,55	18,53
Desviación estándar	2,41	1,91	4,89	3,45	1,24	2,48

Tabla 10. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
\bar{L}^* media	71,73	55,80	58,85	61,02	61,41	55,21
Desviación estándar	3,90	6,07	6,51	5,62	5,71	5,98
a^* media	-19,81	-18,82	-17,73	-16,37	-15,25	-17,46
Desviación estándar	-2,54	3,06	3,23	4,18	5,68	2,14
b^* media	40,44	42,18	42,91	45,97	45,83	42,07
Desviación estándar	2,77	3,15	5,79	3,71	4,42	4,56
H^* media (grados)	-63,89	-65,95	-67,59	-70,41	-71,64	-67,21
Desviación estándar	3,02	3,65	2,79	4,77	6,75	4,43
C^* media	45,09	46,27	46,48	48,95	48,59	45,66
Desviación estándar	2,84	3,23	6,23	3,71	4,43	3,73

Tabla 11. Carne.

t (mes)	fresco	0	1,5	3	4	5
\bar{L}^* media	43,1	47,03	47,73	46,53	46,86	45,47
Desviación estándar	3,27	2,98	2,35	2,04	2,15	0,08
a^* media	19,39	22,46	23,49	23,58	19,32	19,52
Desviación estándar	4,41	1,53	3,36	1,71	0,26	1,92
b^* media	11,58	16,43	17,01	16,96	14,58	14,62
Desviación estándar	1,47	0,84	1,65	1,13	0,93	0,73
a^*/b^* media	1,68	1,37	1,38	1,39	1,33	1,33
Desviación estándar	0,34	0,09	0,13	0,1°	0,10	0,09
H^* media (grados)	31,30	36,23	36,04	35,74	37,01	36,92
Desviación estándar	4,74	1,79	2,45	1,92	2,07	1,78
C^* media	22,65	27,84	29,02	29,06	24,21	24,40
Desviación estándar	4,22	1,52	3,52	1,81	0,42	1,91

4) Evaluación sensorial (*) vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de $-18^{\circ}C$

Tabla 12. Zanahoria. *

t (mes)	fresco	1,5	3	4	5
Color *	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1
Textura *	3 ± 0	1 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
Sabor *	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1

Tabla 13. Papa. *

t (mes)	fresco	1,5	3	4	5
Color *	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1
Textura *	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
Sabor *	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	3 ± 1

Tabla 14. Repollitos de Bruselas. *

t (mes)	fresco	1,5	3	4	5
Color *	3 ± 0	3 ± 0	3 ± 0	3 ± 1	3 ± 1
Textura *	2 ± 1	1 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
Sabor *	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1

Tabla 15. Carne. *

t (mes)	fresco	1,5	3	4	5
Color *	2 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
Textura *	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
Sabor *	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 0

* 4.: "Me gusta mucho"

3: "Me gusta"

2: "Ni me gusta ni me disgusta"

1: "Me disgusta"

0: "Me disgusta mucho"

±: Se utiliza para dar la desviación estándar.

5) Vitamina C vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de $-18^{\circ}C$.

Tabla 16. Papa.

t (mes)	fresco	1,5	3	4	5
mg/100g de producto	9,0 *	10,7	3,3	7,6	9,7
		11,2	2,1	6,0	9,3
		9,4	1,6	-	8,3
Promedio	9,0 *	10,4	2,3	6,8	9,1
Desviación estándar	0	0,9	0,9	1,2	0,7

* Del mes de septiembre.

Tabla 17. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	1,5	3	4	5
mg/100g de producto	68,6 *	144,14	115,1	86,4	119,8
	66,3 *	147,4	119,8	129,5	113,9
		-	113,3	114,5	120,0
Promedio	67,4 *	145,7	116,1	110,1	117,9
Desviación estándar	1,6	2,3	3,4	21,9	3,5

* Del mes de septiembre.

ANEXO 8: TABLAS DE DATOS A $T_{AIR} = -60^{\circ}C$

1) Fuerza máxima de compresión o tensión vs. tiempo de almacenamiento a T_{air} de $-60^{\circ}C$.

Tabla 1. Zanahoria,

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
Textura (N)	5036,0	1562,0	1667,0	1342,0	1333,0
	4455,0	1420,0	1953,0	1506,0	1242,0
	5027,0	1456,0	1843,0	1230,0	1271,0
Promedio	4839,3	1479,3	1821,0	1359,0	1282,0
Desviación estándar	332,9	73,8	144,3	138,8	46,5

Tabla 2. Papa.

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
Textura (N)	2583	852,5	1211	696	518,5
	2315	750	1252	757	687,5
	2361	866,2	-	760	552,0
Promedio	2419,7	822,9	1232	737	586,0
Desviación estándar	143,3	63,5	29	36	89,5

Tabla 3. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
Textura (N/cm ²)	14,9	10,0	8,4	10,0	13,7
	10,7	14,9	7,3	6,8	20,4
	15,5	16,1	8,8	3,0	8,9
	13,5	12,6	7,8	9,5	10,8
	12,9	9,5	8,3	14,2	7,6
	13,5	12,4	9,4	26,1	8,6
	12,8	14,1	6,3	15,6	13,0
	14,7	9,6	11,5	14,3	13,7
	11,9	-	-	-	-
Promedio	13,4	12,4	8,5	12,4	12,18
Desviación estándar	1,5	2,5	1,5	6,9	4,1

2) Exudado vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de -60°C .

Tabla 4. Zanahoria.

t (mes)	0	2	4,5	5,5
Exudado (%)	14,66	14,99	17,83	11,33
	13,07	13,17	14,00	16,62
	16,51	12,42	12,62	13,12
Promedio	14,75	13,53	14,82	13,69
Desviación estándar	1,72	1,32	2,70	2,69

Tabla 5. Papa.

t (mes)	0	2	4,5	5,5
Exudado (%)	10,01	11,75	10,11	5,89
	11,75	6,69	8,48	10,01
	14,08	4,50	4,64	3,43
Promedio	11,95	7,65	7,74	6,44
Desviación estándar	2,04	3,72	2,81	3,32

Tabla 6. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	0	2	4,5	5,5
Exudado (%)	0,87	0,30	0,63	0,30
	0,59	0,31	0,34	0,41
	0,33	0,33	0,40	0,26
Promedio	0,60	0,31	0,46	0,32
Desviación estándar	0,27	0,02	0,15	0,08

Tabla 7. Carne.

t (mes)	0	2	4,5	5,5
Exudado (%)	0,94	0,36	0,60	0,52
	1,36	0,42	1,04	0,43
	2,11	0,32	0,60	0,23
Promedio	1,47	0,37	0,74	0,39
Desviación estándar	0,59	0,05	0,26	0,15

3) Color vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de -60°C .

Tabla 8. Zanahoria.

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
L* media	46,10	52,75	48,82	52,70	54,15
Desviación estándar	0,19	3,85	1,27	1,96	1,47
a* media	22,17	25,63	20,17	25,19	25,02
Desviación estándar	1,13	1,96	5,40	2,68	7,45
b* media	41,30	49,31	41,69	49,55	47,92
Desviación estándar	0,86	1,23	2,94	2,70	0,33
H* media (grados)	61,79	62,57	64,52	63,05	62,70
Desviación estándar	0,74	1,21	4,75	2,60	7,38
C* media	46,87	55,58	46,41	55,62	54,35
Desviación estándar	1,29	1,99	4,91	2,81	2,92

Tabla 9. Papa.

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
L* media	68,60	60,56	68,59	63,75	63,54
Desviación estándar	3,65	4,57	1,32	1,94	5,60
a* media	-3,37	-6,25	-5,97	-5,69	-5,63
Desviación estándar	0,73	0,63	0,64	0,22	0,46
b* media	22,82	14,27	18,14	18,35	18,45
Desviación estándar	2,41	2,15	4,52	0,23	1,48
H* media (grados)	-81,59	-66,05	-71,34	-72,77	-73,01
Desviación estándar	1,83	4,51	2,94	0,82	0,61
C* media	23,08	15,61	19,12	19,21	19,29
Desviación estándar	2,41	1,91	4,47	0,16	1,54

Tabla 10. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
L* media	71,73	55,80	57,57	61,58	60,43
Desviación estándar	3,90	6,07	6,69	4,59	4,96
a* media	-19,81	-18,82	-16,31	-13,76	-15,05
Desviación estándar	-2,54	3,06	4,60	3,07	3,43
b* media	40,44	42,18	44,45	41,41	45,84
Desviación estándar	2,77	3,15	3,96	5,89	1,74
H* media (grados)	-63,89	-65,95	-69,84	-71,77	-71,87
Desviación estándar	3,02	3,65	5,55	2,69	3,90
C* media	45,09	46,27	47,55	43,68	48,34
Desviación estándar	2,84	3,23	3,90	6,36	2,00

Tabla 11. Carne.

t (mes)	fresco	0	2	4,5	5,5
L* media	43,1	47,03	39,81	47,41	45,55
Desviación estándar	3,27	2,98	2,08	2,09	1,13
a* media	19,39	22,46	20,76	22,65	21,97
Desviación estándar	4,41	1,53	1,01	4,48	2,10
b* media	11,58	16,43	13,80	16,54	15,53
Desviación estándar	1,47	0,84	1,24	1,94	1,65
a*/b* media	1,68	1,37	1,51	1,36	1,42
Desviación estándar	0,34	0,09	0,10	0,13	0,08
H* media (grados)	31,30	36,23	33,58	36,41	35,26
Desviación estándar	4,74	1,79	1,80	2,66	1,51
C* media	22,65	27,84	24,93	28,06	26,91
Desviación estándar	4,22	1,52	1,39	4,71	2,58

4) Evaluación sensorial (*) vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de $-60^{\circ}C$

Tabla 12. Zanahoria. *

t (mes)	fresco	2	4,5	5,5
Color *	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
Textura *	3 ± 0	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
Sabor *	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1

Tabla 13. Papa. *

t (mes)	fresco	2	4,5	5,5
Color *	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1
Textura *	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1
Sabor *	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1

Tabla 14. Repollitos de Bruselas. *

t (mes)	fresco	2	4,5	5,5
Color *	3 ± 0	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 0
Textura *	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1
Sabor *	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 1

Tabla 15. Carne. *

t (mes)	fresco	2	4,5	5,5
Color *	2 ± 1	3 ± 0	3 ± 1	3 ± 1
Textura *	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 1
Sabor *	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	3 ± 1

* 4.: “Me gusta mucho”

3: “Me gusta”

2: “Ni me gusta ni me disgusta”

1: “Me disgusta”

0: “Me disgusta mucho”

±: Se utiliza para dar la desviación estándar.

5) Vitamina C vs. tiempo de almacenamiento para T_{air} de $-60^{\circ}C$.

Tabla 16. Papa.

t (mes)	fresco	2	4,5	5,5
mg/100g de producto	9,0 *	12,9	-	12,31
		11,8	-	11,13
		11,1	-	10,13
Promedio	9,0 *	11,9	-	11,19
Desviación estándar	0	0,9	-	1,09

* Del mes de septiembre.

Tabla 17. Repollitos de Bruselas.

t (mes)	fresco	2	4,5	5,5
mg/100g de producto	68,6 *	134,8	144,1	126,84
	66,3 *	123,2	146,6	126,25
		127,9	134,0	132,13
Promedio	67,4 *	128,6	141,6	128,41
Desviación estándar	1,6	5,9	6,7	3,24

* Del mes de septiembre.

ANEXO 9: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA A $T_{AIR} = -18^{\circ}C$.

A los datos de $T_{air} = -18^{\circ}C$, plasmados en el Anexo 7 se les aplica un estudio estadístico (ANOVA), cuyos resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resultados de ANOVA a $-18^{\circ}C$.

V. D.	V.I.	P			
		Zanahoria	Papa	Repollitos	Carne
F máx.	t	0,000	0,000	0,000	-
Exudado	t	0,097	0,011	0,000	0,059
L*	t	0,113	0,118	0,143	0,776
a*	t	0,650	0,501	0,419	0,058
b*	t	0,25	0,145	0,207	0,043
a*/b*	t	-	-	-	0,667
H*	t	0,500	0,011	0,107	0,917
C*	t	0,440	0,195	0,427	0,033
Vitamina C	t	-	0,000	0,063	-

Donde:

V.D.: Variable dependiente.

V.I.: Variable independiente.

P: Nivel de significación estadística.

F máx.: Fuerza máxima de compresión o tensión.

t: tiempo de almacenamiento.

ANEXO 10: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA A T_{AIR} = -60°C.

A los datos de T_{air} = -60°C, plasmados en el Anexo 8 se les aplica un estudio estadístico (ANOVA), cuyos resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resultados de ANOVA a -60°C.

V. D.	V.I.	P			
		Zanahoria	Papa	Repollitos	Carne
F máx.	t	0,001	0,000	0.213	-
Exudado	t	0,832	0,211	0,182	0,012
L*	t	0,108	0,154	0,179	0,009
a*	t	0,515	0,479	0,054	0,816
b*	t	0,005	0,224	0,123	0,165
a*/b*	t	-	-	-	0,358
H*	t	0,950	0,046	0,024	0,300
C*	t	0,027	0,288	0,152	0,557
Vitamina C	t	-	0,416	0,040	-

Donde:

V.D.: Variable dependiente.

V.I.: Variable independiente.

P: Nivel de significación estadística.

F máx.: Fuerza máxima de compresión o tensión.

t: tiempo de almacenamiento.

ANEXO 11: EJEMPLO DE CALCULO DE LA CARACTERIZACION CINETICA DEL DETERIORO DE LA CALIDAD DE LOS DATOS DE PAPA.

Basado en los fundamentos teóricos explicados en el acápite 3.2, se aplica la siguiente metodología a los datos de papa:

- 1) De los análisis de variación de los parámetros de calidad en función del tiempo (A vs t) para cada una de las condiciones de temperatura constantes (-18°C y -60°C) se obtiene que la intensidad de color (H*) varía significativamente (P < 0,05) con el tiempo de almacenamiento (ver epígrafe 4.2.9).
- 2) A este parámetro (H*) se le aplica regresión lineal, ajustando los datos experimentales a una línea recta (A = k_T · t + b), considerando cinéticas de velocidad de reacción de orden cero (H* vs t) y de orden uno (ln H* vs t), obteniéndose los siguientes coeficientes de regresión múltiples (R) para P < 0,05:

Condición térmica	Parámetro	k _T *	b **	R
-18°C	H* (grados)	-1,398	-67,881	0,679
-60°C	H* (grados)	-1,200	-67,190	0,718
-18°C	ln H*	0,020	4,216	0,675
-60°C	ln H*	0,018	4,206	0,710

* k_T: Es la pendiente de la recta de ajuste y tiene las mismas unidades de k₀ (ver ecuaciones 3.1 y 3.2), como se muestra en el paso 4.

** b: Es el intercepto (x = 0) de la recta de ajuste y tiene las mismas unidades de A (ver ecuación 3.1)

- 3) Se considera que la cinética de orden cero es la que mejor ajusta y se calcula la E_{ac} de la reacción de deterioro de la calidad dada por la variación de H*, para lo cual se emplea la ecuación 3.5:

$$E_{ac} \text{ (J/mol)} = R \cdot 1293,21 \cdot \ln (k_{-18^\circ\text{C}} / k_{-60^\circ\text{C}})$$

$$E_{ac} \text{ (J/mol)} = 8,314 \cdot 1293,21 \cdot \ln (-1,398 / -1,200)$$

$$E_{ac} = 1641,2 \text{ J/mol}$$

- 4) El factor preexponencial de Arrhenius (k₀) se despeja y calcula de la ecuación 3.3:

$$k_{-18^\circ\text{C}} = k_0 \cdot \exp [- E_{ac} / (R \cdot 255)]$$

$$k_0 = k_{-18^\circ\text{C}} / \{ \exp [- E_{ac} / (R \cdot 255)] \}$$

$$k_0 = -1,398 / \{ \exp [- 1641,2 / (8,314 \cdot 255)] \}$$

$$k_0 = -7,020 \cdot 10^{-5} \text{ grados / min}$$

ANEXO 12: PROGRAMAS DESARROLLADOS EN QUICK BASIC PARA HACER LOS CALCULOS DE LOS f_n . Y LAS T_{ali} .

Este programa (FFINA.BAS) calcula los coeficientes de la función de transferencia usando un escalón de T_{air} como señal patrón:

```

DIM T(200), A(200), B(200), D(200)           'Arreglos de variables
DIM COEF(200)                               'Arreglos de variables
INPUT "ARCHIVO DE ENTRADA DE DATOS EXPERIMENTALES:";
NOMBRE1$
OPEN NOMBRE1$ FOR INPUT AS #1   'Pide nombre y abre archivo de datos de  $T_{ali}$ 
INPUT "ARCHIVO DE COEFICIENTES:"; NOMBRE2$
OPEN NOMBRE2$ FOR OUTPUT AS #2   'Pide nombre del archivo de  $f_n$  a calcular
INPUT #1, PER, N, TI, TEXT      'Lee: período, número de datos de T, T inicial y T
                                'externa deseada ( $T_{air}$ ) y guarda: PER y N

PRINT #2, PER, N
FOR I = 1 TO N
    INPUT #1, T(I)               'Lee las  $T_{ali}$  depositándolas en arreglo T(I)
NEXT I
LPRINT "CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE LA FUNCION DE
TRANSFERENCIA ("; NOMBRE2$; ")"   'Ímprime este título
LPRINT "METODO: COCIENTE DE POLINOMIOS" 'Ímprime este título
FOR I = 1 TO N
    'Resta T inicial a cada  $T_{ali}$  y lo divide entre:
    A(I) = (T(I) - TI) / (TEXT - TI) '  $T_{air} - T_{inicial} = \text{constante}$ , depositándolas
    B(I) = 1!                       'en arreglo A(I)
    D(I) = A(I)
NEXT I
D(N + 1) = 0!
COEF(0) = 0!
COEF(1) = A(1)                       'Se le asigna al coeficiente 1 el valor de A(1)
FOR I = 2 TO N                       'Calcula los  $f_n$  según la ecuación 3.16
    FOR L = 1 TO N
        D(L) = D(L + 1) - COEF(I - 1) * B(L)
    NEXT L
    COEF(I) = D(1)
NEXT I
LPRINT "PERIODO DE MUESTREO="; PER, "MINUTOS" 'Ímprime el período
LPRINT "    I          COEFICIENTE" 'Ímprime el encabezamiento del listado
FOR I = 0 TO N                       'Ímprime y almacena el número de orden y el correspondiente  $f_n$ 
    LPRINT I;
    LPRINT USING "##.####"; COEF(I)
    PRINT #2, I; COEF(I)
NEXT I
END

```

Este programa (SALIDA1.BAS) predice las respuestas (T_{ali}) a la perturbación o señal de entrada (T_{air} experimentales), a partir de los datos de los coeficientes de la función de transferencia calculados para cada alimento:

```

DIM TENT(500), tsal(500), ent(500), coef(100)           'Arreglos de variables
INPUT "ARCHIVO DE COEFICIENTES"; NOMBRE$              'Pide el nombre y abre
OPEN NOMBRE$ FOR INPUT AS #1                          'el archivo de coeficientes
INPUT "TEMPERATURA DEL AIRE"; NOMBRE$                 'Pide el nombre y abre
OPEN NOMBRE$ FOR INPUT AS #2                          'el archivo de  $T_{air}$  experimentales
INPUT "TEMPERATURA DE LA ESTIBA"; NOMBRE$            'Pide el nombre y abre
OPEN NOMBRE$ FOR INPUT AS #3                          'el archivo de  $T_{ali}$  a calcular
INPUT #1, PERIODO, NN                                 'Lee el período y el número de coeficientes
INPUT #2, TINICIAL, num                               'Lee temperatura inicial y el número de datos de  $T_{air}$ 
FOR I = 1 TO num                                     'Lee las  $T_{air}$  de entrada depositándolas en el arreglo
    INPUT #2, TENT(i)                                'TENT(i), le resta la temperatura inicial y lo deposita
    ent(i) = TENT(i) - TINICIAL                       'en el arreglo ent(i)
NEXT
Ent(0) = 0                                           'Para t=0: TENT(0) = TINICIAL
Coef(0) = 0!
FOR i = 1 TO NN                                       'Lee el número de orden del coeficiente y los
    INPUT #1, i, coef(i)                              'coeficientes
NEXT i
PRINT #3, PERIODO                                     'Guarda el PERÍODO en el archivo de las  $T_{ali}$ 
FOR i = 0 TO num                                     'Calcula la  $T_{ali}$  para cada  $t = n\Delta$  (ver ecuación 3.19)
    SUM = 0
    IF NN < i THEN COTA = NN ELSE COTA = i
    FOR L = 0 TO COTA
        SUM = SUM + coef(L) * ent(i - L)
    NEXT L
    tsal(i) = TINICIAL + SUM
    PRINT i, tsal(i)                                  'Imprime el número de orden y la  $T_{ali}$  predicha
    PRINT #3, i, tsal(i)
NEXT i
END

```

ANEXO 13: TARIFAS Y EJEMPLO DE CALCULO DEL COSTO DE ENERGIA ELECTRICA

TARIFAS DE ENERGIA ELECTRICA

Las tarifas de energía eléctrica válidas para la ciudad de La Plata (representativas de las mismas en cualquier ciudad argentina) son las utilizadas en los cálculos (ver Tabla N° 1 de este anexo).

En dependencia de la potencia contratada y declarada entre el consumidor y la Empresa de Energía Eléctrica de la ciudad de La Plata (E.D.E.L.A.P.), se define:

- **Tarifa No. 1:** Corresponde al nivel residencial o de pequeñas demandas: menos de 10 kW de consumo de potencia.
- **Tarifa No. 2:** Corresponde al nivel de medianas demandas: (10 ~ 50) kW de potencia consumida.
- **Tarifa No. 3:** Corresponde al nivel de grandes demandas: más de 50 kW de potencia consumida.

Dentro de cada tarifa hay dos tipos de cargas:

⇒ **Carga fija:** Debe ser pagada independientemente de la cantidad de energía usada y es una función de la potencia contratada con el distribuidor de energía eléctrica.

⇒ **Carga variable:** Es una función del consumo de energía eléctrica.

En el caso de la **tarifa No. 3** existen tarifas de costo de la energía eléctrica diferenciales, en dependencia de la hora del día en que se consume la electricidad:

- ◇ **Horas “pico”:** Desde las 6:00 P.M. hasta las 11:00 P.M. (período de sobrecarga de las líneas suministradoras de la energía eléctrica).
- ◇ **Horas “valle”:** Desde las 11:00 P.M. hasta las 5:00 A.M. (período de mínima demanda).
- ◇ **Horas “restantes”:** Desde las 5:00 A.M. hasta las 6:00 P.M.

Tabla 1: Cuadro de tarifas de E.D.E.L.A.P.

Tipo de tarifa	Unidad	Importe
Tarifa 1 (Pequeñas Demandas)		
Tarifa 1 R Residencial		
T1 R1 Consumo bimestral \leq 300 kW.h		
Cargo fijo	\$/bimestre	4,53
Cargo variable	\$/kW.h	0,078
T1 R2 Consumo bimestral $>$ 300 kW.h		
Cargo fijo	\$/bimestre	15,29
Cargo variable	\$/kW.h	0,039
T1 G Uso General		
T1 G1 Consumo bimestral \leq 1500 kW.h		
Cargo fijo	\$/bimestre	8,29
Cargo variable	\$/kW.h	0,101
T1 G2 Consumo bimestral $>$ 1800 kW.h y \leq 4000 kW.h		
Cargo fijo	\$/bimestre	59,64
Cargo variable por energía	\$/kW.h	0,069
T1 G3 Consumo bimestral $>$ 4000 kW.h		
Cargo fijo	\$/bimestre	159,49
Cargo variable por energía	\$/kW.h	0,044
T1 AP Alumbrado público		
Cargo variable por energía	\$/kW.h	0,045

Cuadro de tarifas de E.D.E.L.A.P. (continuación)

Tipo de tarifa	Unidad	Importe
Tarifa 2 (Medianas Demandas)		
Cargo por capacidad de suministro contratada	\$/kw-mes	8,63
Cargo variable por energía	\$/kW.h	0,054

Aclaración: Se usa indistintamente:

- Carga o cargo.

Cuadro de tarifas de E.D.E.L.A.P. (continuación)

Tipo de tarifa	Unidad	Importe
Tarifa 3 (Grandes Demandas)		
Baja tensión (BT)		
T3 BT Cargo por capacidad de suministros contratada en "punta"	\$/kW-mes	9,06
T3 BT Cargo por Cap. de Sum. Cont. "fuera de punta"	\$/kW-mes	5,25
T3 BT Cargo variable por energía en horas "pico"	\$/kW.h	0,035
T3 BT Cargo por energía en horas "restantes"	\$/kW.h	0,035
T3 BT Cargo variable por energía en horas "valle"	\$/kW.h	0,033
Media tensión (MT)		
T3 MT Cargo por Cap. de Sum. Cont. en "punta"	\$/kW-mes	5,65
T3 MT Cargo por Cap. de Sum. Cont. "fuera de punta"	\$/kW-mes	2,91
T3 MT Cargo variable por energía en horas "pico"	\$/kW.h	0,033
T3 MT Cargo variable por energía en horas "restantes"	\$/kW.h	0,033
T3 MT Cargo variable por energía en horas "valle"	\$/kW.h	0,031
Alta tensión (AT)		
T3 AT Cargo por Cap. de Sum. Cont. en "punta"	\$/kW-mes	3,45
T3 AT Cargo por Cap. de Sum. Cont. "fuera de punta"	\$/kW-mes	0,44
T3 AT Cargo variable por energía en horas "pico"	\$/kW.h	0,032
T3 AT Cargo variable por energía en horas "restantes"	\$/kW.h	0,032
T3 AT Cargo variable por energía en horas "valle"	\$/kW.h	0,030

CALCULO DEL COSTO DE ENERGIA ELECTRICA DE ALTERNATIVA B)

Al operar el equipo de refrigeración mediante la alternativa B), se determina, mediante el registro del programa de computación, que el compresor está funcionando la siguiente cantidad de horas durante un día típico de almacenamiento:

- 6 horas “valle”.
- 2,4 horas “pico” o “punta”.
- 2,43 horas “restantes”.

Lo anterior permite determinar que el compresor trabaja 8,43 horas “fuera de punta”.

◇ Potencia contratada por el cliente con la empresa eléctrica:

- 60 kW en horas “punta”
- 120 kW en horas “fuera de punta”

◇ De lo contratado, teniendo en cuenta un factor de seguridad (por cada kW consumido en exceso la empresa cobra un 50 % adicional con respecto al cobro por capacidad de consumo contratada), sólo se usa:

- 50 kW en horas “punta”
- 100 kW en horas “fuera de punta”

Para todo el **almacen frigorífico**:

- Cálculo del *costo total por cargo fijo*:

$$60\text{kW} \cdot 9,06 \frac{\$}{\text{kW.mes}} + 120\text{kW} \cdot 5,25 \frac{\$}{\text{kW.mes}} = 543,6\$/\text{mes} + 630\$/\text{mes}$$

- Cálculo del *costo total por cargo fijo por cada kW consumido de potencia*:

$$* \text{ En horas “punta”}: \frac{543,64\$/\text{mes}}{50\text{kW}} = 10,872\$/\text{mes} \cdot \text{kW consumido}$$

$$* \text{ En horas “fuera de punta”}: \frac{630\$/\text{mes}}{100\text{kW}} = 6,3\$/\text{mes} \cdot \text{kW consumido}$$

Para la **cámara frigorífica del experimento**:

1. Cálculo del *costo total por cargo fijo*.

⇒ Por capacidad de suministro contratada en horas “punta”:

$$(2,4 \text{ h}/5 \text{ h}) \cdot 2,81\text{kW} \cdot 10,872 \$/(\text{mes.kW}) = 14,66 \$/\text{mes}$$

⇒ Por capacidad de suministro contratada en horas “fuera de punta”:

$$(8,43 \text{ h}/19 \text{ h}) \cdot 2,81 \text{ kW} \cdot 6,3 \$/(\text{mes.kW}) = 7,86 \$/\text{mes}$$

$$\text{Costo total por cargo fijo} = 14,66 + 7,86 = 22,52 \$/\text{mes}$$

2. Cálculo del *costo total por cargo variable*.

⇒ Por energía en horas “pico” y “restantes”:

$$(4,83 \text{ h/día}) \cdot 2,81 \text{ kW} \cdot 30 \text{ días/mes} \cdot 0,035 \text{ \$/mes} = 14,25 \text{ \$/mes}$$

⇒ Por energía en horas “valle”:

$$6 \text{ h/día} \cdot 2,81 \text{ kW} \cdot 30 \text{ días/mes} \cdot 0,033 \text{ \$/mes} = 16,69 \text{ \$/mes}$$

$$\text{Costo total por cargo variable} = 14,25 + 16,69 = 30,94 \text{ \$/mes}$$

$$\text{Costo total por impuestos} = 0,31(22,52 + 30,94) = 16,57 \text{ \$/mes}$$

$$3. \text{ Costo total por consumo de energía eléctrica} = 22,52 + 30,94 + 16,57 = 70,03 \text{ \$/mes}$$

El costo total por concepto de energía eléctrica para la alternativa intermedia (B) es de 70,03 \$/mes.