

**DIFUSION DE PRESERVADORES QUIMICOS EN VEGETALES  
PRE-PELADOS Y EFECTIVIDAD DE SU APLICACION**

**Alejandra Marta LOMBARDI**

**Tesis presentada para el grado de  
DOCTOR EN INGENIERIA**

**Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de La Plata**

**- 1997 -**

El presente trabajo de tesis fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Dra. Noemi E. Zaritzky.

## **Agradecimientos**

A la Dra. Noemi E. Zaritzky, por su incondicional apoyo, brindándome su amplio conocimiento y experiencia.

A la Dra. María Cristina Añón por haberme permitido realizar tareas de investigación en el CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos), Fac. de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata - CONICET.

A la Dra. Leda Giannuzzi por su amplia guía en los temas de microbiología.

A la Ing. Alicia Bevilacqua y la Dra. Alicia Califano por brindarme sus conocimientos en la aplicación de técnicas cromatográficas.

A la Sra. bibliotecaria Cecilia Corda por su importante aporte en la obtención del material bibliográfico.

Al Sr. Vicente Valenti por su ayuda en la preparación del material.

Al Sr. Arturo Colavita por su colaboración en la toma de fotografías.

A mis compañeros del CIDCA y del Dpto. de Ingeniería Química por su amistad y compañerismo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por permitir la concreción de este trabajo a través de las becas otorgadas.

A la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Fac. de Ingeniería (UNLP) por su apoyo económico a través de los subsidios del BID.

Al estudio L-Bios Informática por facilitarme los medios para el tipeo de esta tesis.

A mi familia por su incansable paciencia y aliento frente a las dificultades.

*A Javier*  
*A mis padres*

## INDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1 Producción de batatas ( <i>Ipomoea batatas Lam</i> )	2
1.2 Organografía de la batata	4
1.3 Cosecha y almacenamiento	5
1.4 Variedades de cultivos	6
1.4.1 Composición química	7
1.4.2 Variedad <i>INTA Morada</i>	11
1.5 Formas más comunes de utilización	13
1.5.1 Batatas pre-peladas	14
1.6 Alteraciones en la calidad de las batatas pre-peladas	15
1.6.1 Reacción de pardeamiento enzimático	16
1.6.2 Alteraciones microbiológicas	19
1.7 Conservadores químicos	19
1.7.1 Utilización de los conservadores químicos	21
1.7.2 Acido ascórbico	22
1.7.3 Acido cítrico	25
1.7.4 Dióxido de azufre	27
1.8 Envasado con película plástica	28
1.8.1 Condiciones mecánicas, térmicas y ópticas de la películas de envase	31
1.8.2 Envasado al vacío	31
1.8.3 Películas plásticas para el envasado de batatas pre-peladas	32
1.9 Vida útil del producto	33
2. OBJETIVOS	34
3. MATERIALES Y METODOS	37
3.1 Preparación de la muestra	38
3.2 Determinación de la concentración residual de conservadores	39

químicos en batatas pre-peladas	
3.2.1 Determinación de la concentración de ácido cítrico y ácido ascórbico residual	39
3.2.1.1 Método de titulación	40
3.2.1.2 Utilización de cromatografía líquida de alta presión (HPLC)	43
3.2.2 Determinación de la concentración residual de SO <sub>2</sub>	45
3.3 Determinación de humedad en el sólido	47
3.4 Alteraciones en los parámetros de calidad	48
3.4.1 Pérdidas de peso por exudado	48
3.4.2 Modificaciones en la textura	48
3.4.3 Determinación de la coloración superficial	49
3.4.4 Determinaciones microbiológicas. Recuentos de microorganismos psicrótrofos y mesófilos totales	50
3.5 Evaluación sensorial de bastones de batata fritos tratados con distintos preservadores químicos	51
4. ATRIBUTOS DE CALIDAD EN BATATAS PRE-PELADAS REFRIGERADAS	54
4.1 Concentración residual de los preservadores químicos en bastones de batata pre-pelados	55
4.1.1 Dióxido de azufre	55
4.1.2 Acidos cítrico y ascórbico	55
4.2 Humedad de la batata	59
4.3 Producción de exudado durante el almacenamiento refrigerado de bastones de batata a 4 °C	59
4.4 Modificaciones de la textura durante el almacenamiento a 4 °C de batatas pre-peladas	62
4.5 Modificación del color durante el almacenamiento refrigerado de bastones de batata	67
4.6 Desarrollo microbiano durante el almacenamiento de bastones de batata refrigerados a 4 °C	78

4.6.1 Modelado matemático del crecimiento microbiano	83
4.6.2 Influencia de la concentración de los distintos preservadores químicos sobre la velocidad específica de crecimiento microbiano y la fase de latencia	87
4.6.3 Índice de inhibición microbiana	97
4.7 Análisis sensorial	99
4.8 Tiempo de vida útil	100
5. DIFUSION BINARIA Y MULTICOMPONENTE DE LOS PRESERVADORES QUIMICOS EN EL TEJIDO VEGETAL	102
5.1 Modelado matemático	102
5.1.1 Difusión binaria	103
5.1.1.1 Difusión en esferas	104
5.1.1.2 Difusión en placa plana	106
5.1.1.3 Difusión en bastones	107
5.1.2 Difusión multicomponente	109
5.1.3 Cálculo de los coeficientes de difusión del ácido ascórbico y el ácido cítrico	113
5.2 Determinación experimental de los coeficientes de difusión	115
5.2.1 Preparación de la muestra	115
5.2.2 Determinación de la masa que ingresa en el sólido	115
5.3 Resultados y discusión	116
5.3.1 Acido cítrico	117
5.3.1.1 Concentración residual del ácido cítrico en batata	117
5.3.1.2 Cálculo del coeficiente de difusión del ácido cítrico en batatas	119
5.3.2 Acido ascórbico	120
5.3.2.1 Concentración residual del ácido ascórbico en batata	120
5.3.2.2 Determinación del tiempo de inmersión en la solución de acidificación previa a la difusión de ácido ascórbico	121
5.3.2.3 Efecto de la acidificación previa del tejido sobre la difusión del ácido	122

5.3.2.4 Cálculo del coeficiente de difusión del ácido ascórbico en batatas	122
5.3.3 Difusión multicomponente. Concentraciones residuales y cálculo de los coeficientes de difusión de los ácidos cítrico y ascórbico	124
5.3.4 Difusión multicomponente en tejido de papa	127
6. EVOLUCION DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION DE LOS ACIDOS CITRICO Y ASCORBICO DURANTE LAS ETAPAS DE INMERSION Y ALMACENAMIENTO DEL PRODUCTO COMERCIAL (BASTONES DE BATATA)	132
6.1 Modelado matemático	133
6.1.1 Etapa de inmersión	133
6.1.2 Etapa de almacenamiento	133
6.1.2.1 Difusión multicomponente	135
6.2 Obtención de los perfiles de concentración durante las distintas etapas de la difusión en el producto comercial (bastones de batata)	136
6.3 Cálculo de la concentración residual en el tejido de batata a través de distintos modelos matemáticos	139
7. CONCLUSIONES	141
Nomenclatura	148
Referencias	150
Apéndice A: Programas en lenguaje FORTRAN	160
Apéndice B: Tratamiento algebraico de las ecuaciones de difusión multicomponente	173
Apéndice C: Análisis estadístico de los resultados	178
Apéndice D: Análisis de costos para la producción de bastones pre-pelados refrigerados	180

Parte de los resultados presentados en esta tesis han sido publicados en los siguientes trabajos:

-Difusión simultánea de ácido cítrico y ácido ascórbico utilizados como preservadores en papas pre-peladas.

Lombardi A. M. y Zaritzky N. E.

Actas del VI Congreso de Ciencia y Tecnología de Alimentos, pg. 476-478, Abril 1994

- Modelado de la difusión de los ácidos cítrico y ascórbico durante el tratamiento químico de vegetales.

Lombardi A. M. y Zaritzky, N. E..

Actas del V Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia, LATCYM94, pg. B15, Venezuela, Octubre 1994.

- Diffusion of citric and ascorbic acids in pre-peeled potatoes and their influence on microbial growth during refrigerated storage.

Giannuzzi L., Lombardi A. M. y Zaritzky N. E.

Journal of the Science of Food and Agriculture (1995), 68, 311-317.

- Simultaneous diffusion of citric and ascorbic acids in pre-peeled potatoes.

Lombardi, A. M. y Zaritzky, N. E.

Journal of Food Processing Engineering (1996), 19, 27-48.

- Modelado matemático de la difusión de preservadores químicos en vegetales pre-pelados refrigerados.

Lombardi A. M. y Zaritzky N. E.

Revista de Información Tecnológica, CIT, Abril de 1995.

- Mathematical Modeling of the Simultaneous Diffusion of Citric and Ascorbic Acids in Vegetable Tissue.

Lombardi A. M. y Zaritzky N. E.

Latin American Applied Research (1997) 27:25-38.

## **1. INTRODUCCION**

## 1.1 PRODUCCION DE BATATAS (*Ipomea batatas Lam*)

La batata es una planta que pertenece a la familia de las Convolvuláceas, Sección Batatas (sistema de clasificación de Van Ooststroom), cuyo nombre científico es *Ipomoea batatas (L.) Lam*.

También se la conoce con los nombres populares de *papa dulce, camote, moniato* o *boniato* en los países de habla castellana y se designa en otros idiomas occidentales como: *batata doce* en portugués, *patate douce* en francés, *patata dolce* en italiano, *batate* en alemán y *sweet potato* en inglés.

Probablemente esta especie sea originaria de Centro América y las Antillas y es una de las plantas más importantes introducidas en el Viejo Mundo (Folker, 1978).

En nuestro país, fue cultivada por los quechuas y los guaraníes antes de la conquista.

Es muy rústica y por consiguiente resistente a los parásitos, inclusive a la langosta. Crece rápidamente y su follaje, al cubrir el suelo, impide que se desarrolle maleza y mantiene la humedad de la tierra. Es una de las hortalizas que tiene mayor cantidad de carotenoides (que en el organismo humano se convierten en vitamina A, vitamina C e hidratos de carbono). Contiene más materia seca y azúcares que la papa, pero menos nitrógeno.

La producción de batata en los países desarrollados representa el 34% de todas las raíces y tubérculos cultivados en esas regiones (Tian y col., 1991). Si bien la batata ocupa el segundo lugar entre las hortalizas (luego de la papa), por el volumen de su producción mundial, las investigaciones y estudios sobre la misma se desarrollaron tardíamente. Esto se explica porque hasta principio del presente siglo, fue un alimento popular dominante en regiones de escaso desarrollo económico y tecnológico, no habiendo constituido materia prima para industrias de importancia mundial, ni objeto común de comercio internacional.

Horvat y col (1991) señalaron que el consumo de batata percapita ha disminuido progresivamente en los últimos años en USA, debido posiblemente a

su sabor predominantemente dulce en la elaboración de comidas, limitándose así su uso. Sin embargo, las batatas representan un alto potencial de abastecimiento de alimentos para la industria del futuro (Creamer y col., 1983).

En los países en desarrollo el consumo de batata es relevante y se podría incrementar si se desarrollaran nuevos usos y métodos de elaboración tomando en cuenta sus cualidades nutricionales.

La producción promedio de batata en el período 1983-1993 en la Argentina fue de 336300 tn por año que representa un porcentaje del 7.8% de las hortalizas más importantes (INDEC, 1994). En la Tabla 1.1 se presenta la producción de batatas de los últimos años en nuestro país.

En contraste con otras raíces y tubérculos, las batatas tienen una flexibilidad limitada en el número de las distintas vías de preparaciones tradicionales (Lyon y Horvat, 1985, Walter y Hoover, 1986); de ahí, que existe una considerable interés en el desarrollo de nuevos productos (Beauchamp, 1989).

Tabla 1.1 : Cosecha total de batatas en Argentina (INDEC, 1994)

Cosecha año:	1991-1992	1992-1993
Superficie sembrada	21500 ha. 4.6% <sup>(1)</sup>	22500 ha. 4.9% <sup>(1)</sup>
Superficie cosechada	20900 ha. 4.5% <sup>(1)</sup>	23000 ha. 5.2% <sup>(1)</sup>
Producción	286000 tn. 6.8% <sup>(1)</sup>	270500 tn. 5.9% <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> % del total de los cultivos más importantes.

## 1.2 ORGANOGRAFIA DE LA BATATA

La planta de batata es perenne, pero se la cultiva como anual. Su porte es rastrero, y su consistencia herbácea.

Las plantas originadas de semillas presentan una raíz típica con un eje central y ramificaciones laterales que alcanzan a los dos meses un diámetro de 0.5 a 1.5 cm.

En las plantas producidas a partir de guías, plantines o batatines se desarrolla un poderoso sistema radicular que suele llegar hasta 1.60 m de profundidad.

Las raíces tuberosas o batatas, que constituyen el objeto del cultivo comercial, se origina normalmente en los nudos del tallo que se encuentran bajo tierra. Pueden desarrollarse hasta adquirir un longitud de unos 30 cm y un diámetro de 20 cm.

Existen diferencias entre los distintos cultivares, como por ejemplo la distancia de tuberización con respecto al tallo que da batatas de pedúnculos cortos (2 y 5 cm) que favorecen la cosecha y de pedúnculos largos que se presentan en variedades poco selectas.

También se distinguen por su forma: esferoidal, elipsoidal, ovoidea, napiforme, fusiforme, irregular; su superficie: lisa, surcada, venosa, rugosa y por el color de su piel: blanco, rojo, anaranjado, púrpura o combinación de colores.

Al seccionar las batatas puede observarse el *anillo de cámbium*, debajo de la corteza y aparecen gotitas blancas de *látex* que se oscurecen rápidamente debido a la oxidación activada por las peroxidasas que contienen.

El tallo, vulgarmente conocido como *guía* o *bejuco* suele ser de hábito rastrero de 10 a 30 cm de longitud en cultivares enanos y llegando a 6 m, de grosor delgado entre 4 - 6 mm y de color verdoso.

Las hojas normales (normófilas) son simples, de inserción aislada sobre el tallo con un pecíolo de 4 a 20 cm de longitud, presentando color y pubescencia semejante al tallo. Su forma general puede ser orbicular, ovalada o astada.

Las flores están agrupadas en inflorescencias del tipo *cima vípara*, los botones florales poseen un color característico de la variedad que van desde el verde pálido hasta el púrpura oscuro.

El fruto es una cápsula redondeada, con diámetro de 3 a 7 mm. Las cápsulas contienen de 1 a 4 semillas de forma irregular a redondeada y de tegumento impermeable que dificulta la germinación.

### **1.3 COSECHA Y ALMACENAMIENTO**

La cosecha se realiza en otoño si la plantación se ha efectuado en primavera y al comenzar el invierno si se hizo en verano.

En la provincia de Buenos Aires, la cosecha se realiza en marzo y abril; en Santa Fe, de febrero a marzo, y en Tucumán desde enero hasta principios de primavera.

En el centro y norte del país, los inviernos secos y moderadamente fríos permiten mantener las batatas bajo tierra y realizar una cosecha gradual para atender la demanda del mercado durante unos siete meses. En el litoral, con condiciones inversas, esto no es posible debiendo cosecharse todo en otoño para ser almacenadas en pilas o silos.

El rendimiento promedio por hectárea es de 15 tn., el cual puede llegar a duplicarse. Por lo común se obtiene un descarte formado por raíces chicas, cortadas, etc. que oscila entre un 10 y un 20%, el cual se destina en algunos casos para la alimentación de animales y en otros para renovar la plantación.

Las distintas proporciones de carbohidratos que se observan en las batatas cosechadas en estado diverso de desarrollo, se atribuyen principalmente a las condiciones ambientales. Cuando el tiempo es seco predomina la glucosa y en caso contrario, o si la luminosidad es reducida, la sacarosa.

Para la venta en los mercados, las batatas se acondicionan en bolsas que tienen una capacidad de 50 a 60 kg. En los envases es conveniente que no

haya espacios vacíos para evitar que se dañen por rozamiento.

#### **1.4 VARIEDADES DE CULTIVOS**

A pesar de su origen tropical, la batata ha ido extendiendo su área de cultivo a las regiones templadas de la tierra, habiéndose convertido en un cultivo normal hasta latitudes de 40°, como en New Jersey (USA) y 37°, en Málaga (España), gracias al desarrollo de nuevas técnicas y selección de variedades de gran precocidad. Las variedades anaranjadas son las preferidas en USA (Law, 1977) ya que contienen cantidades significativas de pro-vitamina A y vitamina C.

En Argentina, se cultiva con éxito hasta latitudes de 37°, en las proximidades de Mar del Plata, en base a la variedad llamada *Criolla Amarilla* o *Colorada*, que resulta sumamente precoz. Esta variedad domina la producción y el consumo en la región central y litoral del país, especialmente en las provincias de Santiago del Estero, Córdoba, Buenos Aires y sur de Santa Fe. La importante industria del dulce de batata utiliza casi exclusivamente esta variedad.

La segunda variedad en importancia en Argentina es la *Brasilera Blanca*, dominando la región norte del país, especialmente las provincias de Tucumán, Formosa, Chaco, Corrientes y norte de Santa Fe.

Existen muchas más variedades creadas por la Universidad de Tucumán y por el INTA, de mayor resistencia a sequías, exceso de humedad, frío, agrietado, hongos, etc. y de mayor rendimiento; algunas de las cuales aún están en fase experimental. Se destaca entre ellas la variedad denominada *INTA Morada* por su rendimiento y resistencia y su importante inserción en el mercado.

Esta variedad posee raíces tuberosas, de piel morada, pulpa amarilla cremosa con zonas anaranjadas, lisas y de buen aspecto. Presenta un elevado rendimiento y excelente conservación. La planta es erecta de guías cortas y gruesas con hojas típicamente lobuladas que semejan una "pata de rana", nombre con que se ha popularizado en el comercio.

Según datos estimados por la agencia de extensión del INTA en San Pedro, la superficie dedicada a batata en los partidos de San Pedro y Baradero entre los años 1982 a 1985 osciló en las 3500 ha., de las cuales un porcentaje cercano al 5% correspondería al cultivar Bolívar, en tanto el resto es *INTA Morada* (Ordoñez y col., 1989a).

La importancia de *INTA Morada* reside en su gran adaptación al doble propósito, consumo fresco e industria, y a su excelente comportamiento agronómico en todo el país.

#### 1.4.1 Composición química

Existen grandes diferencias en la composición química de las batatas según la variedad, el período y tipo de maduración, las condiciones de clima, suelo y las condiciones de conservación en depósito (Tabla 1.2).

Tabla 1.2: Composición química de una serie de distintas variedades de batatas. Las cifras están expresadas en porcentaje de peso fresco (Folker, 1978).

variedad de batata	agua	almidón	AR <sup>(1)</sup>	proteínas	cenizas	MS <sup>(2)</sup>
Camote del Perú	59.1	29.2	7.8	2.8	1.1	40.9
Brasileira Blanca	62.5	25.7	7.0	2.8	0.7	37.5
Criolla Blanca	67.4	22.1	7.0	2.7	0.6	32.6
Criolla Amarilla	67.7	24.3	4.8	2.9	1.0	32.3
Unit I Puerto Rico	71.4	18.7	6.2	2.2	1.7	28.6
Brasileira Colorada	77.7	13.4	6.3	2.0	0.6	22.3

<sup>(1)</sup> equivalente azúcares reductores

<sup>(2)</sup> total materia seca

La variedad utilizada generalmente como testigo tanto en los Estados Unidos de América, donde fue desarrollada (Universidad de Louisiana),

como en otros países es la *Centennial*. Es una variedad de tipo húmedo, con pulpa de color naranja oscuro (muy alto contenido en caroteno) y piel rojo-anaranjada. Sus cifras características, dadas en base húmeda son:

materia seca total = 28  
agua = 71.80%  
carotenoides = 17.4 mg/100g

Las cifras presentadas demuestran las notables diferencias en la composición química promedio de las distintas variedades de batata. Esto indica lo impropio que resulta referirse a la composición general de la especie, siendo necesario, en cada caso, especificar la variedad de que se trata (Folker, 1978).

En las raíces jóvenes hay gran cantidad de almidón y azúcares; durante el desarrollo de las mismas, el almidón disminuye a causa de que es empleado por la planta para la formación de nuevos tejidos, pero al llegar a la madurez fisiológica aquél aumenta y disminuyen los azúcares. Inmediatamente después el almidón se hidroliza y aumenta de nuevo la proporción de sacarosa. Este cambio ocurre tanto en las raíces que quedan en la tierra o en las que se almacenen. La actividad de la amilasa y la fosforilasa aumenta con el crecimiento y con la acumulación de carbohidratos.

Se han realizado varias investigaciones tendientes a buscar alguna correlación entre el peso específico de las batatas y su contenido en almidón, comprobándose que a diferencia de lo que sucede con la papa, no existe una relación regular.

Otro aspecto en que se destaca la batata comparada con la papa, es su contenido en vitamina C o ácido ascórbico y provitamina A o beta caroteno (en gran cantidad en las batatas de pulpa anaranjada). En Tabla 1.3 se presentan cantidades expresadas en mg/100 g de batata de cuatro variedades de pulpa anaranjada y tipo húmedo.

**Tabla 1.3 :** Contenido de ácido ascórbico y  $\beta$ -caroteno en distintas variedades de batatas (Folker, 1978).

Variedad	Acido ascórbico (mg/100g)		$\beta$ -caroteno (mg/100g)		MS <sup>(3)</sup> (%)
	BH <sup>(1)</sup>	BS <sup>(2)</sup>	BH	BS	
Unit I Pto. Rico	29.9	103.5	4.2	14.6	28.9
Goldrush	27.1	111.4	9.0	37.1	24.4
Alldold	24.2	104.2	11.9	51.4	23.2
Earlyport	25.6	93.6	5.0	18.4	27.4

<sup>(1)</sup> Porcentaje expresado en base húmeda, <sup>(2)</sup> Porcentaje expresado en base seca, <sup>(3)</sup> Materia seca total

Para apreciar mejor la importancia de la batata como fuente de vitaminas y otros principios alimenticios, se compara en la Tabla 1.4 a la variedad de batata *Goldrush* con una de las mejores y más difundidas variedades de papa, con una de zanahoria (tradicional proveedora de vitamina A) y una de zapallo de invierno, calculados sobre 100 gramos de porción comestible fresca.

La abundancia de las enzimas del grupo catecol-oxidasa que actúan sobre los componentes del látex (principalmente hidratos de carbono) provocando el obscurecimiento de los cortes, conduce a seleccionar variedades con un mínimo de látex.

El contenido en fibra depende de la variedad y del envejecimiento de la batata. La variedad *Goldrush* recién cosechada contiene un mínimo de fibra que oscila entre 0.04 y 0.08% de la pulpa fresca. En las mismas condiciones, *Unit I Puerto Rico* tiene 0.14 a 0.26% de fibra.

La composición química de la batata evoluciona durante su período de conservación, que puede de ser de hasta 8 meses.

Así por ejemplo, los azúcares reductores (glucosa), los no reductores (sacarosa) y el total de azúcares se incrementan a medida que ocurre el período

de conservación. Los carotenoides aumentan al principio del almacenamiento, descendiendo luego gradualmente; el ácido ascórbico disminuye marcadamente al principio y lentamente después.

Tabla 1.4: Comparación del valor nutricional de la batata contra otros vegetales de uso común (Folker, 1978).

vegetal	Vitamina A (U.I.)	Vitamina C (mg)	proteínas (g)	grasas (g)	carbohi- dratos (g)	calorías
batata	29000	25.0	1.8	0.7	28.0	124.9
papa	39	10.0	2.0	0.1	19.2	85.0
zanahoria	14393	7.0	1.1	0.2	9.2	44.9
zapallo	7600	**	1.1	0.2	7.3	35.9

El contenido en carotenoides fluctúa notablemente según la variedad y las condiciones de cultivo, desde 0.5 mg/100 g en base seca (en variedades blancas) hasta 60 ó 70 mg/100 g base seca en las variedades de pulpa salmón oscuro. La casi totalidad de los pigmentos carotenoides de la batata están constituidos por el beta-caroteno (provitamina A). No obstante, es interesante aclarar que no toda la provitamina A es asimilable biológicamente por el hombre o los animales. Los carotenoides son relativamente resistentes al calor y a pH extremos, aunque estos agentes pueden provocar una transformación cis-trans de ciertos dobles enlaces, lo que puede conducir a una transformación del color o del valor nutritivo. Por el contrario, los carotenoides son muy sensibles a la oxidación por el oxígeno del aire (Cheftel, 1976).

El sabor característico del producto es debido principalmente a sus azúcares (Sistrunk y col., 1945) y a los compuestos volátiles en el producto cocido (Nagahama y col., 1977; Purcell y col., 1980; Kays y Horvat, 1983). Sólo

en recientes informes se ha identificado algunos componentes asociados con el buen sabor de las batatas (Tiu y col., 1985; Horvat y col., 1991).

#### 1.4.2 Variedad *INTA Morada*

Ordoñez y col. (1989a,b , 1990 y 1992) determinaron composición química, peso específico y tamaño de raíces para tres cultivares distintos de nuestro país: *Bolivar*, *Rojo Blanco* e *INTA Morada* (Tabla 1.4, 1.5 y 1.6). Comparando las distintas cualidades culinarias y su relación con los parámetros físicos anteriormente nombrados. No encontraron ninguna relación entre estos parámetros y la predicción de calidad.

Las dimensiones características presentadas en la Tabla 1.6 para la variedad *INTA Morada* demuestran una homogeneidad elevada.

La masa seca y su principal constituyente, el almidón, son los dos parámetros clásicos de calidad culinaria (Ordoñez y col., 1992).

El almidón se relaciona con la textura y la consistencia de la materia procesada. Importa su concentración, tamaño de gránulo y la gelificación por tratamiento térmico. Influyen también en esas dos propiedades organolépticas los restos de fosfato que contiene la amilopectina, a los que se unen los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  (Ordoñez y col., 1989b).

El almidón influye también en el sabor, junto con la sacarosa. Durante el procesado se transforma en parte por la acción enzimática ( $\beta$ -amilasa, temperatura óptima 70 °C) y por acción térmica, originándose maltosa y dextrina.

Los constituyentes relacionados con textura, consistencia y harinosidad: almidón, calcio y pectina, magnesio y fosfato, no actúan independientemente; las propiedades mencionadas son el efecto resultante de interacciones.

El análisis químico si bien informa exactamente, de por sí, no serviría en la finalidad de predecir calidad.

**Tabla 1.5:** Comparación de la composición química de distintas variedades de batatas cultivadas en Argentina en 1983-84, 1984-85 y 1988-89 (Ordoñez y col., 1992)

Cultivar	<i>Bolivar</i>	<i>INTA Morada</i>	<i>Criolla Amarilla</i>
MS <sup>(1)</sup> %	24.79 ± 3.15	28.77 ± 1.21	27.46 ± 4.49
Almidón %	18.52 ± 5.30	21.13 ± 1.35	23.89 ± 3.28
AA <sup>(2)</sup> %	137.26 ± 16.16	66.53 ± 47.51	162.5 ± 10.2
Calcio %	47.93 ± 15.00	44.85 ± 14.72	59.28 ± 7.72
Cenizas %	1.29 ± 0.21	1.21 ± 0.09	1.30 ± 0.16
Fósforo %	45.28 ± 15.23	90.65 ± 43.00	63.80 ± 7.92
Hierro %	2.32 ± 0.57	2.13 ± 0.52	3.15 ± 0.34
GRS % <sup>(3)</sup>	351.00 ± 169.0	418.00 ± 171.0	303.0 ± 172.0
Magnesio %	27.37 ± 7.13	41.40 ± 14.00	31.98 ± 2.24
N total %	1.26 ± 0.34	1.15 ± 0.14	1.09 ± 0.21
Pectinas %	5.76 ± 0.58	8.16 ± 4.00	7.05 ± 0.17
PE <sup>(4)</sup> g/cm <sup>3</sup>	1.071 ± 0.020	1.093 ± 0.015	1.096 ± 0.015
Sacarosa %	11.07 ± 1.05	11.79 ± 1.39	11.33 ± 1.41

<sup>(1)</sup> Materia seca total, <sup>(2)</sup> Aminoácidos, <sup>(3)</sup> Glucidos reductores solubles, <sup>(4)</sup> Peso específico

**Tabla 1.6:** Variaciones en % materia seca y peso específico por año de cosecha de *INTA Morada* (Ordoñez y col. 1989b)

Año de la cosecha	Materia seca %	Peso específico g/cm <sup>3</sup>
1983/1984	30.17 ± 1.19	1.069 ± 0.007
1984/1985	27.21 ± 0.30	1.046 ± 0.003
1987/1988	30.20 ± 5.40	1.090 ± 0.011

**Tabla 1.7:** Comparación de las dimensiones características de distintas variedades de batatas cosechadas en Argentina en 1987-1988 (Ordoñez y col., 1992).

Parámetros		<i>Bolívar</i>	<i>INTA Morada</i>	<i>Rojo Blanco</i>
Diámetro (cm)	máximo	6.05 ±0.51	5.16 ±0.58	5.21 ±0.97
	mínimo	3.80 ±0.33		
Longitud (cm)	máximo	12.86±1.19	11.96±1.40	14.88±1.94
	mínimo	10.41±0.70		
Peso uni- tario (g)	máximo	258 ± 51	191.7 ±64	268 ± 87
	mínimo	78.7 ±3.63		129 ± 19

## 1.5 FORMAS MAS COMUNES DE UTILIZACION

La forma tradicional de utilización de las raíces tuberosas es el consumo directo, preparándose hervidas, asadas o fritas. Es tradicional en el norte de Argentina el consumo en forma de puré con leche.

Se las suele utilizar en dulces, con el agregado de azúcar y otros ingredientes. Los más conocidos son: "dulce en almíbar", "crema de batata" (considerado como postre nacional argentino), "batatas glacé", "batatas brillantadas", "bocaditos dulces" (en Japón), "empanadillas", "bizcochos".

Si bien no existen estadísticas precisas, se puede calcular que alrededor del 40% de la producción argentina se destina a la fabricación de dulce de batata, considerando el postre popular.

Otras formas de procesado de las raíces de batata son

- Deshidratadas: en forma de harina, en pequeños trozos integrando las mezclas de verduras deshidratadas, base de la denominada "sopa juliana", "en escamas"

o *flakes* con los cuales se prepara el "puré instantáneo" y los *baby food*.

- Congeladas: mediante técnicas de congelamiento rápido que producen las *batatas frozen* en rebanadas.
- Conservadas al natural: las batatas partidas se enlatan, agregando una solución azucarada liviana.
- Pre-peladas: generalmente son preservados de la reacción de pardeamiento por algún tratamiento químico y almacenados a temperaturas de refrigeración.
- Fritas crocantes o chips: análogas a las preparadas con papas.

Las industrias derivadas de la batata son:

- Almidón de batatas de alta calidad para el apresto de tejidos, dado el pequeño tamaño de los granos (semejantes al del arroz).
- Alcohol etílico.
- Miel o jarabe que se obtiene por sacarificación de los almidones, en forma semejante al jarabe de maíz.
- Extracción de  $\beta$ -caroteno a partir de las variedades seleccionadas por su pulpa naranja-oscura.

Las raíces tuberosas, chicas o cortadas en rebanadas, tanto frescas como deshidratadas se pueden usar como forraje, siendo un alimento excelente tanto para cerdos, vacunos y yeguarizos.

### **1.5.1 Batatas pre-peladas**

Las batatas pre-peladas, a igual que las papas son aprovechadas en su mayor parte en la industria de congelados. Sin embargo, el término "pre-pelado" es aceptado cuando se refiera a la distribución de batatas pre-peladas en un corto período de vida útil. Son productos perecederos generalmente preservados del ataque microbiano y de las reacciones de pardeamiento por la aplicación de algún método químico y almacenados a temperaturas de refrigeración.

A continuación se muestra el esquema de los pasos seguidos en la industrialización de batata pre-peladas.



Las raíces de batata deben ser procesados en forma adecuada desde el momento de recibir la materia prima (Bouwkamp, 1985). De ser necesario antes del procedimiento las batatas deben ser almacenadas en pequeñas pilas bien ventiladas. El lavado previo al pelado es de suma importancia para obtener un producto de alta calidad; suele realizarse con agua a alta presión (6 a 8 atm) o por baños de inmersión. El tiempo de pelado debe ser reducido todo lo posible para evitar reacciones indeseables de pardeamiento.

## **1.6 ALTERACIONES EN LA CALIDAD DE LAS BATATAS PRE-PELADAS**

Durante el pelado y cortado de vegetales algunas células del tejido quedan expuestas al aire y por lo tanto al ataque microbiano y las reacciones de pardeamiento que conducen al oscurecimiento del producto como resultado de complejas reacciones bioquímicas. Una de las más importantes enzimas comprometidas en este fenómeno es la tirosinasa (oxidoreductasa) que provoca

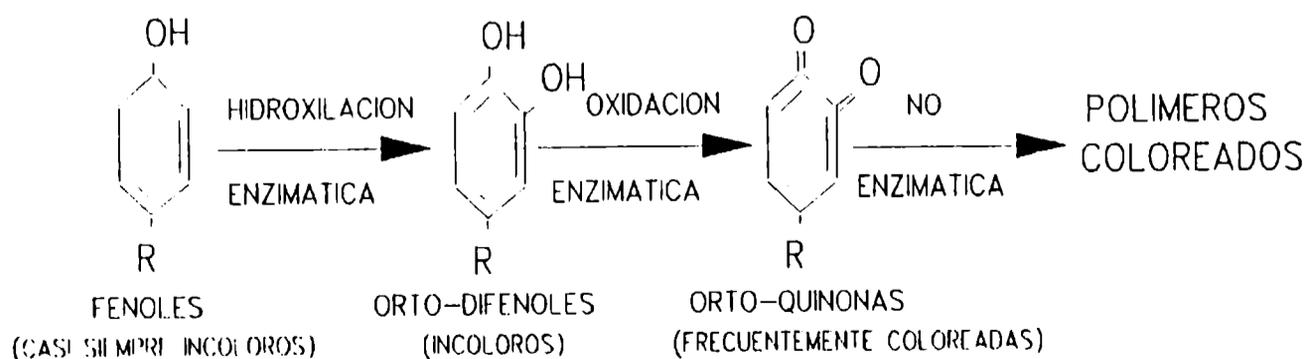
la hidroxilación de monofenoles y la oxidación de difenoles a quinonas, con la posterior aparición de pigmentos melánicos. El ácido clorogénico está también involucrado en el pardeamiento del tejido dañado de batata (Ordóñez y Paul, 1968; Ordóñez-Limongelli y col., 1982; Roig, 1986; Ordóñez-Chiesa y col., 1988; Politanski, 1988).

Para evitar estas alteraciones se recurre al empleo de preservadores químicos y películas de envase que pueden aparejar sin embargo modificaciones en la textura. Dichas modificaciones causadas por un tratamiento intensivo con algún agente antioxidante se manifiestan como un ablandamiento del producto que se incrementa con el tiempo de almacenamiento. Otro factor que puede influir es la temperatura de almacenamiento.

Cuando los vegetales son sometidos a tratamientos antioxidantes puede producirse gran cantidad de exudado que se acumula en el envase. La producción de exudado depende de la concentración de antioxidante usado, de la temperatura y tiempo de almacenamiento así como del pH de la solución de inmersión y del método empleado para el pelado de las batatas (manual o abrasivo).

### 1.6.1 Reacción de pardeamiento enzimático

Se denomina pardeamiento enzimático a la transformación enzimática en sus primeras etapas de compuestos fenólicos en polímeros coloreados, frecuentemente pardos o negros. Las fases de su transformación son las siguientes:

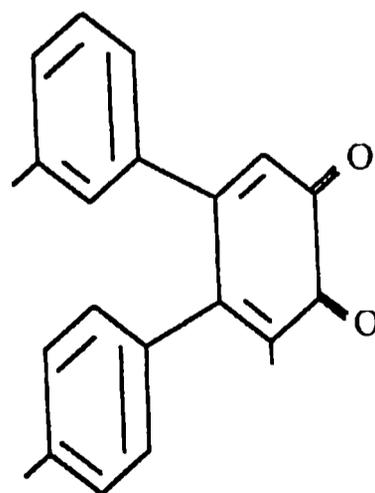


El pardeamiento enzimático se observa en vegetales ricos en compuestos fenólicos, principalmente cuando se alteran sus tejidos por pelado, corte, triturado, congelación o deshidratación.

Existen numerosos sustratos naturales del pardeamiento enzimático: mono, di y polifenoles como por ejemplo pirocatecol, 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA); 3,4-dihidroxifeniletilamina y ácidos de anillo aromático, tales como el ácido gálico que forman taninos hidrolizables, al igual que el ácido clorogénico y otros derivados del ácido cinámico y cumárico (Cheftel, 1976). El ácido clorogénico presente en manzanas, peras, papas y batatas, etc. participa en la formación de los pigmentos negros-azulados que pueden aparecer en las mismas, durante la cocción por reacción con trazas de hierro. Esta coloración puede evitarse por descenso pH (debajo de 4, lo que no es siempre aconsejable, pues a esta acidez la cocción origina la transformación de almidón en dextrina).

Los pigmentos que se forman por pardeamiento enzimático se designan bajo el término general de melaninas. Su color final es pardo o negro, pero existe una variedad de colores intermedia: rosa, rojo, azulado. Su formación, sin la intervención de enzimas, es a partir de las quinonas que resultaron de la reacción enzimática.

Las quinonas reaccionan con el agua y dan trihidroxibenceno, estos reaccionan, posteriormente con las otras quinonas para formar hidroxiquinonas, que en realidad son la base de una condensación oxidativa (donde todavía se consume oxígeno), que conduce a polímeros del tipo:

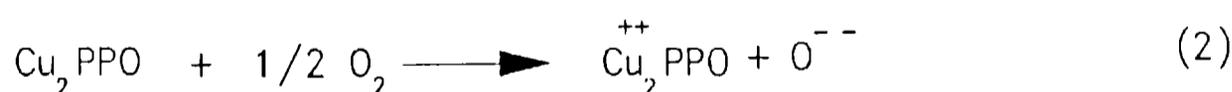
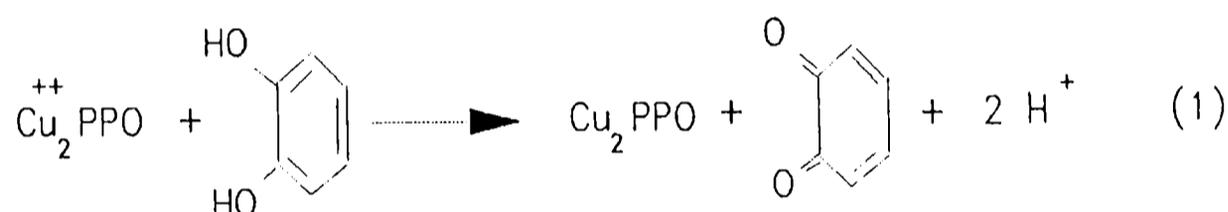


Las quinonas también pueden reaccionar con los grupos SH y NH<sub>2</sub> de las

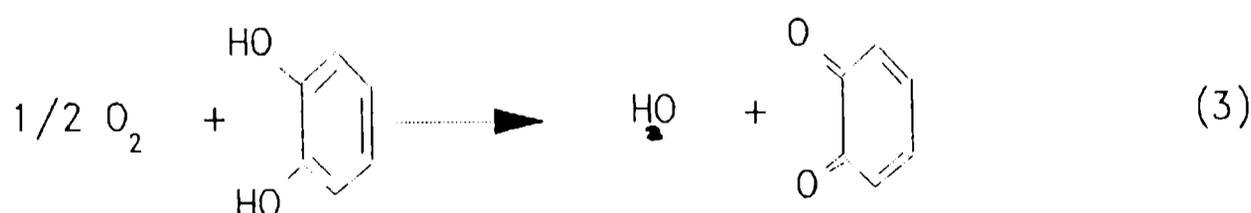
proteínas, aminoácidos y aminas e igualmente con diversos polifenoles que no son susceptibles de oxidarse directamente por las enzimas del pardeamiento enzimático.

La hidroxilación de monofenoles y la oxidación de difenoles son dos reacciones enzimáticas distintas y separables; sin embargo, parece que una misma enzima puede catalizar, frecuentemente ambas reacciones. Enzimas de origen diferente también presentan relaciones de actividad hidroxilante/actividad oxidante diferentes, lo que se atribuye a la existencia de isoenzimas y al hecho de que su contenido en  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{++}$  varía de una a otra. El nombre sistemático para las enzimas responsables de la acción oxidante es o-difenol oxígeno oxidoreductasa (E.C. 1.10.3.1.). Es el oxígeno molecular el que actúa como aceptor de hidrógeno.

No se conoce perfectamente el mecanismo de acción de la oxidación de difenoles, proponiéndose la siguiente ecuación estequiométrica (Cheftel, 1976):



cuyo resultado final es:



Aunque la polifenoloxidasasa sólo está presente en los tejidos vegetales en

bajas concentraciones frecuentemente es el contenido de sustrato y no la enzima el que limita la velocidad de pardeamiento. Generalmente, el pH óptimo para el pardeamiento enzimático se sitúa entre 5 y 7, y más concretamente entre 6 y 6,5. A pH más bajos su actividad decrece rápidamente.

La adición de productos reductores, que transforman las quinonas a fenoles, permite retardar o impedir el pardeamiento enzimático.

### **1.6.2 Alteraciones microbiológicas**

Entre los índices de calidad mencionados anteriormente, el principal factor que limita la vida útil del producto es el desarrollo microbiano (Fu y Labuza, 1993). Los microorganismos presentes en la superficie de las frutas y hortalizas recién recolectadas comprende no sólo la flora superficial normal, sino la procedente del suelo y agua e incluso gérmenes patógenos de los vegetales. Debido a la presencia de elementos nutritivos y por su alto contenido en agua, las batatas permiten el crecimiento de mohos, levaduras y bacterias. El pH del producto (5,5-6,5) colabora con la proliferación de microorganismos.

Los agentes que habitualmente intervienen en el deterioro de los vegetales son las especies del género *Erwinia* que lleva a la llamada podredumbre blanda bacteriana. Las bacterias de este género son capaces de crecer a temperaturas de refrigeración.

## **1.7 PRESERVADORES QUÍMICOS**

Los preservadores químicos son sustancias que en pequeñas cantidades disminuyen o inhiben las acciones fermentativas, es decir, la acción microbiana y las acciones enzimáticas, favoreciendo la conservación de los alimentos. Los conservadores químicos pueden además neutralizar toxinas bacterianas, destruir

productos de inhibición y actuar como desodorantes, estabilizando vitaminas, enzimas o sustancias olorosas lábiles.

Los preservadores químicos actúan sobre la membrana celular de los microorganismos a la que destruyen o impermeabilizan, impidiendo los procesos de intercambio. Bloquean los grupos sulfhidrilo, cetonas, aldehídos y aminos de forma que inactivan las enzimas del metabolismo de hongos y bacterias. Sin embargo existe el peligro de que su acción sea contraproducente para el hombre.

Muchos factores influyen en la efectividad del agente. Entre los más importantes cabe mencionar el alimento en sí, su actividad acuosa, la presencia de otros compuestos tales como azúcares, sales, ácidos, especias y el nivel de contaminación inicial. Para permitir el uso de un preservador químico se fijan ciertos requisitos que limitan el uso a unos pocos:

- no permitir el empleo de métodos imperfectos en la elaboración de alimentos;
- no facilitar el uso de materia prima inapta;
- no dañar la salud del consumidor;
- no debe ser irritante;
- no retardar la acción de las enzimas digestivas;
- no tender a descomponerse en el cuerpo humano en sustancias tóxicas o cancerígenas;
- el organismo humano tiene que proveer algún mecanismo definido de desintoxicación o eliminación;
- ser eficaz en su acción preservativa en cantidades mínimas;
- ser fácilmente evidenciables mediante un control analítico;
- ser incoloro, inodoro, insípido, soluble en agua y estable;
- no causar daño en el alimento en que se incorpora.

Para el uso de los conservadores químicos es necesario ponderar exactamente la dosis según la IDA (Ingesta Diaria Admisible), así como conocer la distribución y metabolismo de la sustancia. La IDA desde el punto de vista de la salud representa la cantidad de aditivo que es consumida por un adulto

promedio diariamente con su dieta normal durante toda su vida, sin incurrir en un riesgo apreciable en su salud (OMS/FAO). Se expresa en mg o g por kg de peso corporal. El límite de tolerancia representa la concentración real aceptada por la legislación sobre el alimento (mg/kg o ppm).

### **1.7.1 Utilización de los preservadores químicos**

Los preservadores químicos más utilizados para inhibir reacciones de pardeamiento enzimático retardando el desarrollo microbiano en vegetales pre-pelados son las sales sódicas de sulfito y bisulfito, que fueron considerados GRAS desde 1959.

Se ha informado que el bisulfito de sodio puede causar reacciones adversas en cierta población de consumidores como son los individuos asmáticos (Andres, 1983; Langdon, 1987). Por esa razón la FDA (Food & Drug Administration) desde 1986 no permite su uso en frutas y vegetales frescos en restaurantes. En consecuencia, durante los últimos años la tendencia ha sido utilizar otros preservadores tales como ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido sórbico y sus sales, eritorbato de sodio y fosfatos solos o en mezclas con el objeto de reemplazar al bisulfito como preservador (Labell, 1983; Golan-Goldhirsh y Whitaker, 1984; Duxbury, 1986 y 1988; Giannuzzi y Zaritzky, 1991; Sperber, 1992). Estos preservadores son considerados GRAS (Generally Recognized As Safe).

Se informó que la vida útil de vegetales tratados con ácido ascórbico era de 3 a 4 días, a diferencia que con la utilización de sulfitos el producto se mantiene en condiciones aceptables durante 7 a 8 días (Labell, 1983).

Sin embargo, la utilización del ácido ascórbico junto al ácido cítrico lo hace más estable y efectivo. Se han reportado experiencias con manzanas, lechuga y papas y se encontró que usando pequeñas cantidades de cloruro de calcio (0.1%-0.3%) el tratamiento con ácido ascórbico (1%-5%), también resulta más efectivo (Labell, 1983).

Duxbury (1988) encontró que el uso de algunos preservadores alternativos del sulfito (ácido ascórbico, ácido cítrico) permitían una vida útil del producto de aproximadamente 5 días y recomendó para papas peladas un tratamiento durante 15 a 20 minutos en solución 3%-4% de preservador. Informó también que se mejoraba notablemente el producto y el período de vida útil de este si se lo envasaba al vacío en películas plásticas, evitando el contacto con hierro, aluminio, cobre o zinc.

Giannuzzi y Zaritzky (1991) informaron para papas pre-peladas que si se utilizan películas de baja permeabilidad gaseosa, el SO<sub>2</sub> puede ser reemplazado por ácido cítrico 2%, ácido ascórbico 2% o por una mezcla de ácido cítrico/ácido ascórbico/sorbato de potasio (1%/1%/0.2%) con tiempos de inmersión de 60 segundos, produciendo períodos de vida útil de 20 días. Se encontró también una mejora en la calidad del producto (desarrollo de flora microbiana, color y textura) con el uso combinado de ambos ácidos. En forma similar O'Beirne y Ballontyne (1987) demostraron que una excelente alternativa al uso de SO<sub>2</sub> es la utilización de envases con atmósferas controladas en combinación con baños de ácido ascórbico.

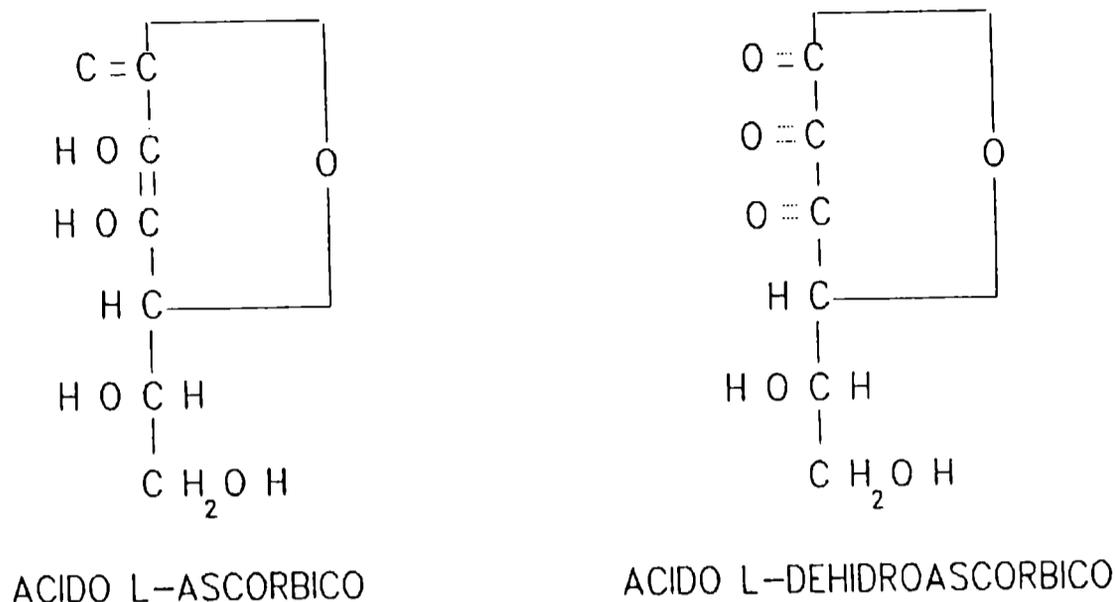
### 1.7.2 Acido ascórbico

El ácido ascórbico (vitamina C) es un sólido blanco cristalino de peso molecular 176.14 que funde entre 190 - 192°C con descomposición ; es muy soluble en agua y su densidad es de 1.65 g/cm<sup>3</sup>.

El ácido ascórbico no inhibe directamente a la polifenoloxidasas como lo hace el dióxido de azufre, aunque es muy efectivo como agente reductor, dado que reduce las quinonas formadas por la acción de la fenolasa a compuestos dihidroquinonas (Kertesz y Zito, 1962) y actúa como agente secuestrante de metales específicos en los alimentos.

Este ácido actúa como antioxidante, la presencia de pequeñas cantidades

de metales como cobre o hierro, catalizan estas reacciones de oxidación (Taylor, 1980).



El ácido ascórbico es altamente sensible a varias formas de degradación (temperatura, concentración de sal, concentración de azúcares, pH, oxígeno, enzimas, metales y la relación inicial ácido ascórbico/ácido dehidroascórbico).

El ácido L-ascórbico puede ser oxidado a ácido dehidroascórbico. El potencial redox para el sistema ácido dehidroascórbico a ácido ascórbico es de + 390 mV y + 80 mV a pH ácido y alcalino respectivamente (Gorman y Clydesdale, 1983).

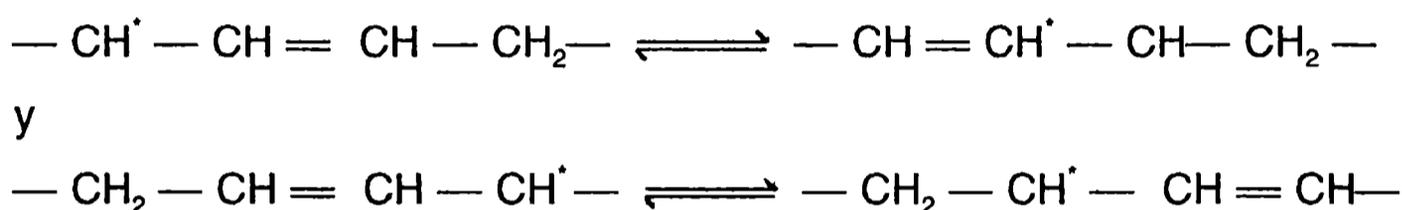
En presencia de oxígeno, el ácido ascórbico es degradado primeramente vía su monoanión a ácido dehidroascórbico; el grado de avance de esta reacción depende de la concentración de metales que actúen como catalizadores de la misma. Si dichos metales son  $\text{Cu}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+3}$  se produce una oxidación espontánea, causando serias pérdidas en el alimento.

La relación de pH para la degradación oxidativa sin catalizador es una curva sigmodea que se incrementa continuamente hasta el pH correspondiente al pK1 (4.04 a 25 °C) del ácido ascórbico y luego tiende a nivelar a pH cercanos a 6 (Tannenbaum y col., 1985).

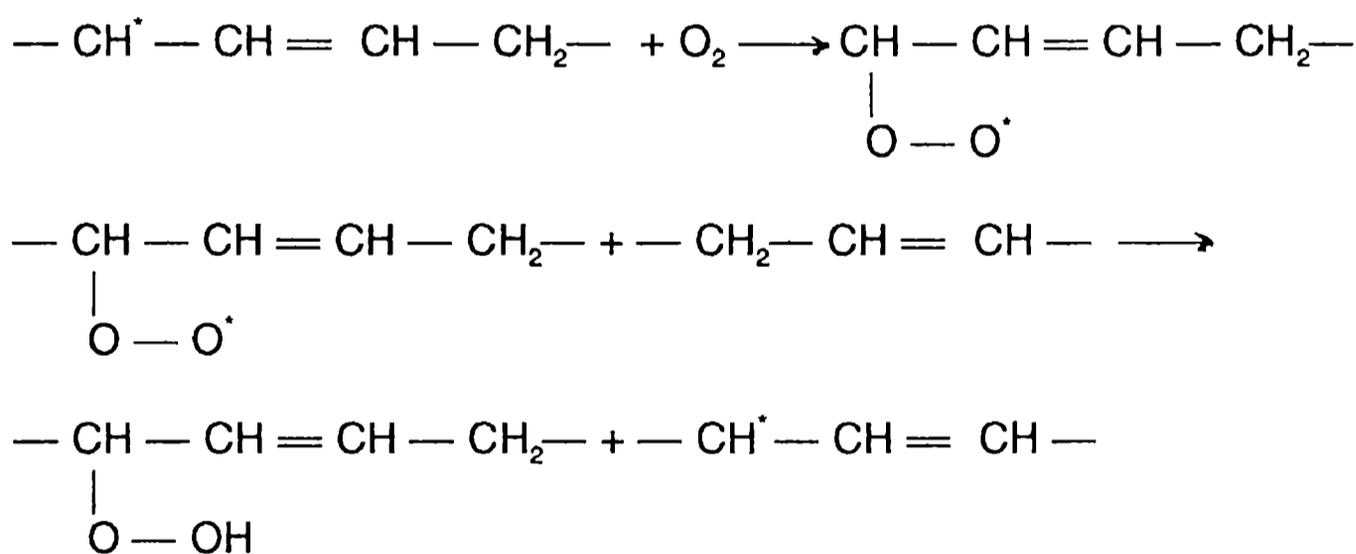
La mayoría de las pérdidas de L-ascórbico en los alimentos es debida a la autooxidación. Para disminuir dichas pérdidas, se debe: limitar el oxígeno (envasado al vacío, purga con N<sub>2</sub>, agregado de sulfitos, etc.), limitar Cu<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> (formación de complejos con citratos, EDTA, etc.), bajar la actividad acuosa y disminuir el pH (Liao y Seib, 1988).

El proceso de oxidación consta de dos partes, iniciación y propagación (Taylor, 1980).

La iniciación involucra la formación de un radical libre:



En ausencia de un antioxidante la propagación procederá en dos estados:  
1) formación de un peróxido y 2) un nuevo radical libre:



Similares reacciones pueden ocurrir con los otros radicales libres. Un buen antióxidante impedirá la formación de los radicales libres.

La vitamina C juega un rol muy importante en la reacción reversible de oxidación-reducción, y uno de sus trabajos específicos es la formación de hidroxiprolina a partir de prolina en la síntesis de colágeno en el tejido de

crecimiento.

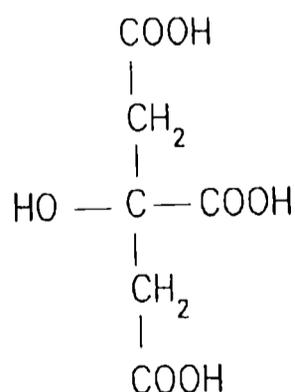
Estudios han demostrado que componentes naturales como ácido ascórbico y cistina de los alimentos previenen la formación de productos mutagénicos (Sofos y Bustos, 1983).

Su acción como antimicrobiano no ha sido muy estudiada, sin embargo Giannuzzi y Zaritzky (1995) observaron un efecto inhibitorio sobre *Listeria monocytogenes* en medio de cultivo, posiblemente relacionado con su valor de pKa.

El ácido ascórbico no tiene restricciones en su uso según las leyes del Reino Unido. En nuestro código alimentario no se encuentra ningún tipo de restricción a su uso. En el Codex Alimentarius se recomienda el uso limitado por las prácticas correctas de fabricación (PCF) y una cantidad no superior a 100 mg/Kg en papas fritas congeladas (FAO/OMS).

### 1.7.3 Ácido cítrico

El ácido cítrico ( $\text{CH}_2\text{COOH}.\text{HOCCOOH}.\text{CH}_2\text{COOH}$ ) es un ácido tricarboxílico de peso molecular 192.12, con sabor agrio e inodoro y se encuentra en una gran cantidad de alimentos naturales.



ACIDO CITRICO

Es un ácido altamente soluble en agua y suele utilizárselo como exaltante del sabor. Es un sólido blanco o incoloro que funde a 153°C para la forma anhidra y 156-7°C para la forma hidratada. La densidad de este ácido es de 1,665 (anhídrido) y 1,542 (hidratado) a 18°C.

Es muy usado en cremas heladas, bebidas, aderezos, frutas preservadas en conservas, jalea, y como acidulante en conservas enlatadas de vegetales y en productos lácteos.

El ácido cítrico se utiliza como inhibidor del pardeamiento enzimático en vegetales frescos ya que inhibe a la enzima fenolasa mediante la disminución del pH del medio hasta un valor lejano al óptimo de la enzima (pH=5.6-6.7) y por otro lado actúa como secuestrante de iones cobre necesarios para la activación enzimática (Santerri y col., 1988).

Además, el ácido cítrico presenta efecto antimicrobiano. Los microorganismos son afectados por la presencia de los protones libres y por la concentración del ácido libre sin disociar, siendo éste afectado por el pH. La efectividad del ácido depende de la constante de disociación (pKa) o del pH al cual el 50% del total de ácido está disociado. Para el ácido cítrico  $pK_1=3,14$ ,  $pK_2=4,77$  y  $pK_3=6,39$ . El mecanismo por el cual el ácido cítrico inhibe los microorganismos no es bien conocido, pero puede suponerse que el anión sin disociar que penetra en la célula bacteriana es metabolizado en su interior liberando el  $H^+$  y acidificando el interior celular con el consecuente efecto inhibitorio.

Durante las reacciones de oxidación ciertos metales como cobre e hierro pueden actuar como catalizadores y por lo tanto deben ser inmovilizados. Secuestrantes son los componentes agregados a este fin, como por ejemplo el ácido cítrico y sus sales (al igual que el tartárico).

El ácido cítrico es aprobado como sustancia GRAS para productos diversos y con fines generales en la forma ácida por la FDA.

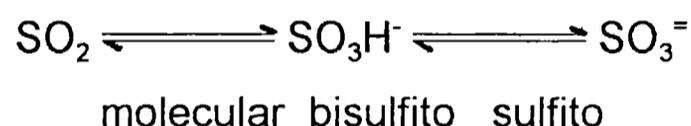
El ácido cítrico es metabolizado por el organismo a través del ciclo de ácidos tricarbónicos. La FAO (1966) informó que la dieta diaria admisible de

ácido cítrico para el hombre no se encuentra limitada.

No existen limitaciones para su uso en nuestro Código Alimentario, determinándose su límite de utilización por las prácticas correctas de fabricación según el Codex Alimentarius (FAO/OMS).

#### 1.7.4 Dióxido de azufre

El dióxido de azufre es un gas incoloro de peso molecular 64.1, no inflamable de olor picante y sofocante; se condensa en líquido incoloro a  $-10^{\circ}\text{C}$  y solidifica a  $-82^{\circ}\text{C}$  y es soluble en agua (85% a  $25^{\circ}\text{C}$ ) y solventes orgánicos. Es aplicado a los alimentos y bebidas en forma gaseosa, o más frecuentemente en forma de sales de sulfito, bisulfito o metasulfito. El dióxido de azufre y sus sales son dependientes del pH en una mezcla de equilibrio cuando se disuelven en agua.



El  $\text{SO}_2$  y los sulfitos, al disolverse en agua, forman ácido sulfuroso ( $\text{SO}_3\text{H}_2$ ), ión bisulfito ( $\text{SO}_3\text{H}^-$ ) e ión sulfito ( $\text{SO}_3^=$ ). La proporción de cada forma depende del pH de la disolución. A pH muy bajos (2.5-3.5) el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  es la forma dominante y de mayor actividad antimicrobiana. Pueden actuar interfiriendo con la membrana celular del microorganismo, o con los mecanismos genéticos o bien con la actividad enzimática intracelular (Taylor, 1980).

El anhídrido sulfuroso y el ácido sulfuroso son antisépticos débiles que inhiben el desarrollo de mohos, levaduras y bacterias acéticas y lácticas. Las levaduras son más resistentes que las bacterias sobre todo a pH de 4.5-5 en que la forma predominante es el ión  $\text{SO}_3\text{H}^-$ .

Clark y Takás (1980) estudiaron el efecto del  $\text{SO}_2$  sobre los microorganismos y encontraron que el  $\text{SO}_2$  en bajas concentraciones presenta

efectos fungicidas; a niveles menores de 25 ppm el SO<sub>2</sub> libre elimina 10<sup>5</sup> UFC/g levaduras en pocas horas.

La combinación del SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> con aldehídos, cetonas y quinonas es también la causa de la propiedad de inhibir el pardeamiento enzimático y no enzimático. Sayavedra y Montgomery (1988) sugirieron que la principal especie involucrada en la inhibición enzimática es el SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> que modifica la estructura proteica y/o produce un cambio en la ionización de la enzima polifenol oxidasa (PPO) una vez que ésta ha sido inactivada por sulfito. Por su carácter reductor, el ácido sulfuroso retrasa las reacciones oxidativas de algunos alimentos, actuando como barrera consumidora de oxígeno.

El dióxido de azufre, algunos sulfitos, bisulfitos y piro-sulfitos han sido permitidos en diversos países como preservador alimenticio, especialmente en el proceso de elaboración del vino. La cantidad máxima permitida varía de acuerdo al tipo de alimentos. En el caso de alimentos de consumo directo rara vez superan 100 mg/kg. Según UK Preservative in Food Regulation (Statutory Instruments N° 1532 (1962) y N° 882) se estableció como valor máximo 50 ppm de SO<sub>2</sub> para papas crudas peladas. La IDA para una persona de 70 kg es aproximadamente 50 mg/día (FAO/WHO). Nuestro Código Alimentario exige el rotulado de los alimentos que contienen dióxido de azufre.

## **1.8 ENVASADO CON PELICULAS PLASTICAS**

El envasado de un producto permite proteger a este de daños físicos, cambios químicos, contaminación bacteriana y otras alteraciones que conduzcan a un rechazo del producto por los consumidores.

Las películas de baja permeabilidad a los gases y vapores limitan la deshidratación en frutas y vegetales y modifica las concentraciones de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> dentro del envase (Renault y col., 1994), permitiendo una mayor vida útil del producto. Renault y col. (1994) estudiaron el efecto del almacenamiento en

películas plásticas permeables e impermeables al oxígeno con y sin perforaciones para frutillas, describiendo el transporte de gases en la película con la ley de Fick. Bolin y Huxsoll (1989) y O'Beirne y Ballantyne (1987) encontraron excelentes resultados con el uso de películas de baja permeabilidad al O<sub>2</sub> en combinación con métodos químicos en el procesamiento de vegetales. Shetty y col. (1989) encontraron que el uso de película de envase en el almacenamiento de papas "Russet Burbank" extendía su vida útil con pequeños o casi ningún cambio físico, nutricional u organoléptico, disminuyéndose las pérdidas de agua y por lo tanto de peso.

Las exigencias del envasado depende del tipo de producto a proteger, de la naturaleza del proceso a que va ser sometido y del método de comercialización pre-establecido.

Debe señalarse que los envases permiten retener y nunca mejorar la calidad del producto.

El material plástico destinado al envasamiento debe presentar ciertas características:

- Inocuidad: las envolturas no deben transferir al contenido ninguna sustancia extraña que implique daño para la salud o influya sobre el sabor o aroma.
- Permeabilidad para los gases, vapor de agua y aromas: el movimiento de un gas o vapor a través de una barrera se caracteriza por una condensación sobre la superficie de entrada, seguida por la formación de una solución con la película (relacionada con la solubilidad del gas o vapor con el envase), difusión a través del material de empaque y evaporación de la solución en la otra cara.

A mayor solubilidad y velocidad de difusión, mayor probabilidad de un rápido movimiento de gas o vapor. Este mecanismo se llama permeabilidad real.

El flujo a través de un medio poroso representa la difusión de las moléculas del gas en los intersticios y los poros de la película, aplicándose la Ley de Fick.

Para un gas A, puede escribirse

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} \quad (1.1)$$

donde:

$J_A$ : flujo de gas A (moles/m<sup>2</sup> seg)

$C_A$ : concentración del gas A en la membrana (moles/m<sup>3</sup>)

$D_A$ : coeficiente de difusión de A en la membrana (m<sup>2</sup>/seg)

$x$ : distancia de la membrana en la dirección del flujo de A (m).

La integración de la ecuación (1.1) conduce a:

$$J_A = D_A \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{x} \quad (1.2)$$

Las concentraciones  $c_{A1}$  y  $c_{A2}$  son difíciles de medir en la membrana. Luego, aplicando la Ley de Henry, resulta:

$$c_A = S_A \cdot p_A \quad (1.3)$$

donde  $S_A$  es la solubilidad de A en la membrana (moles/m<sup>3</sup>) y  $p_A$  es la presión parcial de A en el gas.

De esta forma puede escribirse:

$$J_A = P \frac{(p_{A1} - p_{A2})}{x} \quad (1.4)$$

donde  $P$  ( $P = D_A S_A$ ) es conocida como el coeficiente de permeabilidad.

La permeabilidad al vapor de agua es un factor importante para conservar la calidad del producto; la baja permeabilidad es un requisito fundamental para impedir la desecación y mermas de peso durante el almacenamiento.

En cuanto a la permeabilidad a los aromas, no es posible generalizar, se debe tener en cuenta la composición química de las diversas sustancias y la solubilidad de estas en los plásticos. Además de la permeabilidad del material en sí, hay que tener en cuenta otros factores tales como la cantidad de arrugas del envoltorio, el método y la eficiencia de la soldadura que hacen importantes contribuciones a la conservación del producto.

### **1.8.1 Condiciones mecánicas, térmicas y ópticas de las películas de envase**

Las condiciones mecánicas que debe poseer el envase plástico son: dilatabilidad, resistencia a la ruptura y a los desgarros, ya sean iniciales o consecutivos a un corte y en las hojas compuestas, la adherencia entre las distintas capas.

La resistencia a los golpes, flexiones y roces juegan un papel importante en cuanto a lo referente a requisitos mecánicos exigidos para el transporte y almacenamiento.

El comportamiento de los plásticos bajo los efectos del calor es un factor importante, ya que de él depende el cierre de los envases por soldadura o selladura.

Las envolturas de material plástico se caracterizan por el brillo y la transparencia. La transparencia del material es importante para preservar la calidad del producto, pues determinadas longitudes de onda pueden inducir a cambios oxidativos, modificaciones en las proteínas, etc.

### **1.8.2 Envasado al vacío**

El propósito del envasado al vacío es reducir el volumen del aire en contacto con el alimento; los cambios en las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono tienen un efecto selectivo sobre la flora microbiana que desarrolla, así como en la preservación del color de los alimentos.

### 1.8.3 Películas plásticas para el envasado de batatas pre-peladas

Existen una gran variedad de películas plásticas que difieren en las propiedades antes mencionadas. Para el envasado de batatas pre-peladas se utiliza el polietileno de baja densidad y en el caso de envasado al vacío la película B900 que fue desarrollada por GRACE Argentina para papas pre-peladas.

#### *Polietileno de baja densidad*

Es una película plástica, resistente, transparente, presentando una permeabilidad relativamente baja al vapor de agua (4 - 10 g/cm<sup>2</sup>/24 hs a 38 °C y 100% HR, según el espesor de la película). Es químicamente inerte y carece prácticamente de olor y sabor. Su principal ventaja es la facilidad con la que puede cerrarse térmicamente. Presenta gran resistencia al desgarro y al impacto. Puede usarse también en un amplio rango de temperatura (desde -50°C hasta 20°C aproximadamente). Presenta además una permeabilidad alta a gases como el oxígeno (1000 - 4000 cm<sup>3</sup>/ 24 hs/atm a 22 °C, según el espesor de la película) y el dióxido de carbono. Por lo tanto, no puede ser utilizada para el envasado de alimentos oxidables o para envases al vacío.

Esta película es muy permeable a muchos aceites esenciales, lo cual significa que, con algunos productos, puede producirse una pérdida gradual de aroma. Debe también destacarse la posibilidad de que los productos envasados, almacenados en la proximidad de otros materiales fuertemente olorosos capten parte de este olor.

#### *Película Cryovac B900 (GRACE Argentina)*

Cryovac B900 es una película formada por múltiples capas de poliolefinas especialmente diseñada para el almacenamiento refrigerado de papas peladas. Constituye una excelente barrera al oxígeno (3 - 6 cm<sup>3</sup> /m<sup>2</sup>/24 hs a 4 °C y 0% HR) y es ideal para el envasado al vacío. Presenta gran resistencia al desgarro

y al impacto, incluso a temperaturas muy bajas o muy altas. Posee gran brillo, claridad y transparencia. Presenta una baja permeabilidad al vapor de agua (0.08 - 0.09 g/ 100 cm<sup>2</sup>/24 hs a 38 °C y 100% HR).

## **1.9 VIDA UTIL DEL PRODUCTO**

La vida útil de un alimento es el período de tiempo para el cual el producto comienza a ser inaceptable desde el punto de vista sensorial, nutritivo o sanitario. El criterio correspondiente al final de la vida útil está determinado por requerimientos legales, por atributos de aceptabilidad del consumidor (color, sabor, aroma, etc.), por requerimientos de distribución en el mercado y por costos. Una definición universal de vida útil es virtualmente imposible de establecer debido a los complejos mecanismos de deterioro de un alimento y a la imposibilidad de generalizar el grado de aceptación de distintos consumidores, en consecuencia se define una vida útil para cada tipo de producto (Fu y Labuza, 1993).

Para la obtención de vegetales pre-pelados con características organolépticas aceptables deben evaluarse los atributos de calidad de los mismos. Estas se refieren al mantenimiento del color inicial, buenas condiciones en la textura del producto y una escasa producción de exudado. También es importante la no existencia de alteraciones del sabor debidas a la aplicación de preservadores químicos.

## **2. OBJETIVOS**

Los objetivos del presente trabajo de tesis son:

1) Analizar los efectos de la concentración residual de preservadores químicos (ácido cítrico, ácido ascórbico y bisulfito de sodio) y de la permeabilidad de la película de envase (B900 y polietileno) sobre los parámetros de calidad (textura, producción de exudado, desarrollo microbiano y color) en batatas prepeladas.

2) Establecer períodos de vida útil del producto en términos de las condiciones del tratamiento químico y almacenamiento.

3) Estimar los niveles residuales de preservadores que proporcionen un máximo de inhibición microbiana compatible con el mantenimiento de los atributos de calidad en batata prepelada.

4) Analizar la difusión de ácido cítrico y ácido ascórbico aplicados en forma individual y/o conjunta en un tejido vegetal como la batata prepelada.

5) Determinar los coeficientes de difusión binaria y multicomponente mediante el ajuste de los modelos matemáticos correspondientes a los valores experimentales de concentración.

6) Identificar el efecto del descenso del pH en el flujo difusivo de ácido ascórbico.

7) Analizar la interacción de ambos ácidos en la difusión multicomponente.

8) Resolver utilizando los coeficientes de difusión calculados un modelo matemático de difusión en bastones de batatas que permita conocer la concentración de preservador en la superficie a la cual estarán expuestos los microorganismos durante la etapa de almacenamiento del producto envasado.

9) Determinar a través del estudio de la difusión de los preservadores químicos la condiciones operativas industriales y la concentración residual de los ácidos estudiados.

### **3. MATERIALES Y METODOS**

### 3.1 PREPARACION DE LA MUESTRA

Se utilizaron batatas (cv. *INTA Morada*, nombre comercial: Pata de Rana,  $\rho=1.05 \text{ Kg/m}^3$ ), provenientes de la localidad de San Pedro (Pcia. de Buenos Aires, Argentina) las cuales fueron almacenadas a  $10^\circ\text{C}$  durante 1 mes. Posteriormente, fueron lavadas, peladas manualmente y cortadas en diferentes formas (bastones  $1 \times 1 \times 7 \text{ cm}$  y cilindros  $1 \text{ cm}$  de diámetro por  $2 \text{ cm}$  de alto) y luego sumergidas en soluciones acuosas de diferentes preservadores químicos cuya concentración y tiempo de inmersión se detallan en la Tabla 3.1.

Se utilizaron reactivos de grado analítico: bisulfito de sodio (Merck), ácido cítrico (Timper) y ácido ascórbico (Merck).

Después de escurridas, se tomaron en forma aleatoria bastones o cilindros en cantidad necesaria según la experiencia posterior a desarrollar, y se envasaron en dos tipos de película: polietileno de baja densidad (espesor  $50 \mu\text{m}$ , permeabilidad al oxígeno:  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ hs/atm}$  a  $22^\circ\text{C}$  para un espesor de  $25 \mu\text{m}$  y permeabilidad al vapor de agua:  $6 \text{ g}/\text{cm}^2/24 \text{ hs}$  a  $38^\circ\text{C}$  y  $100\% \text{ HR}$ ) y una película compuesta de baja permeabilidad gaseosa Cryovac B900 (Grace Argentina, permeabilidad al oxígeno:  $3-6 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ hs/atm}$  a  $4^\circ\text{C}$  y  $0\% \text{ HR}$  y permeabilidad al vapor de agua:  $0.08-0.09 \text{ g}/100 \text{ cm}^2/24 \text{ hs}$  a  $38^\circ\text{C}$  y  $100\% \text{ HR}$ ).

Para el envasado al vacío se utilizó un equipo Minidual de envases flexibles termosellables con el sistema de cámara simple, alcanzándose una presión en el interior del paquete de  $40 \text{ mm Hg}$ ; el sellado de los envases de polietileno se realizó con un sellador eléctrico Herme Plas S. A. (Argentina).

Las muestras envasadas fueron almacenadas durante más de 20 días a  $4^\circ\text{C}$  en cámara con temperatura controlada en  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Durante el período de almacenamiento se llevaron a cabo mediciones de coloración superficial, textura, producción de exudado y recuento microbianos en función de la concentración residual de preservador en el producto.

**Tabla 3.1:** Variables operativas (concentración y pH de las soluciones de inmersión) para el procesamiento de batatas pre-peladas durante 60 segundos y luego refrigeradas a 4°C y envasadas en polietileno o B900.

PRESERVADORES	CONCENTRACION % p/v	pH
NaHSO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	0.5; 0.8	5.4; 5.0
Acido cítrico	0.5; 1; 2	3.0; 2.7; 2.6
Acido ascórbico	0.5; 1; 2	3.0; 2.7; 2.6
Ac. cítrico/ascórbico	0.5/0.5; 1/1	2.3; 2.2
Ac. cítrico/NaHSO <sub>3</sub>	0.5/0.5	2.8
Ac. ascórbico/NaHSO <sub>3</sub>	0.5/0.5	2.8

<sup>(1)</sup> Las muestras fueron inmersas en NaHSO<sub>3</sub> al 0.5% y 0.8 p/v durante 30 segundos.

## 3.2 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION RESIDUAL DE PRESERVADORES QUIMICOS EN BATATAS PRE-PELADAS

### 3.2.1 Determinación de la concentración de ácido cítrico y ácido ascórbico residual

Muchos métodos de determinación de ácido cítrico en alimentos han sido citados en literatura. Estos incluyen titulación ácido base (AOAC, 1984), cromatografía gaseosa y cromatografía líquida de alta presión (Ashoor y Knox, 1984; Bushway y col., 1984; Bevilacqua y Califano, 1989; Bouzas y col., 1991; Doyon y col. 1991; Lombardi y col., 1994).

Uno de los métodos de determinación de ácido ascórbico más ampliamente utilizado es el método de titulación basado en la reducción del 2,6 diclorofenolindofenol por la solución de ácido ascórbico (AOAC, 1984). Las principales ventajas de este método son su simplicidad, rapidez y economía, sin

embargo el mismo no puede ser aplicado cuando existen en la muestra sustancias que interfieren con la determinación como pueden ser iones de cobre, hierro, estaño, tiosulfato o SO<sub>2</sub>. Asimismo en muestras coloreadas, la detección del punto final es dificultosa (Nispero-Carriedo y col., 1992).

Otro método utilizado sobre todo para la determinación de bajas concentraciones es el colorimétrico que usa 2,4-dinitrofenilhidrazina (Roe y Kuether, 1943), es un método largo que requiere más de tres horas para completar la determinación.

La utilización de cromatografía líquida de alta presión para la determinación de ácido ascórbico ha alcanzado un gran desarrollo en los últimos años (Grün y Loewus, 1982; Bushway y col., 1984; Albrech y Schafer, 1990; Keijbets y Ebbenhorst-Seller, 1990; Vanderslice y Darla, 1991; Nispero-Carriedo y col., 1992; Zapata y Dufour, 1992).

Albrecht y Schafer (1990) compararon el método de titulación con 2,6 dicloro-fenol indofenol con el de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para la determinación de ácido ascórbico en distintos vegetales y hallaron al primero satisfactorio mientras no existan sustancias que interfieran con la determinación. Augustin y col. (1981) determinaron ácido ascórbico en papas por HPLC, no existiendo prácticamente diferencias entre los resultados hallados por este método y el de titulación para la papa cruda, aunque sí se encontraron distintos resultados para algunos productos de papa. Observaciones similares realizaron Bushway y col. (1984) para diferentes variedades de papas, en la comparación de ambos métodos.

### 3.2.1.1 Métodos de titulación

#### *Acido cítrico*

Se determinó como acidez titulable según el método 22058 de la AOAC (1984). La muestra se prepara según el método 22008 para frutas frescas de la AOAC (1984).

Este consiste en pesar 10 g de material fresco, triturarlo con 200 ml de agua, calentar la muestra a ebullición durante 2 minutos, dejando enfriar luego. Se titula la solución con OHNa 0.1 N, usando 0.3 ml de solución alcohólica de fenolftaleína al 1% por cada 100 ml de solución a titular hasta lograr un rosado persistente.

El porcentaje de ácido cítrico en la muestra se calculaba sabiendo que 1 ml de OHNa 0.1 N corresponde a 0.064 g de ácido cítrico.

El blanco consistió en una muestra de batata sin tratar, siguiendo el mismo procedimiento.

#### *Acido ascórbico*

Se realizó según el método de titulación 2-6 dicloro-fenol indofenol (AOAC, 1984) el cual se basa en la extracción de ácido ascórbico con ácido oxálico, ya que este previene su oxidación por la enzima ascórbico-oxidasa contenida en los tejidos, evitando así posibles pérdidas, continuando con la reducción del 2-6 dicloro-fenol indofenol que cambia de incoloro a rosado (Ponting, 1943).

Se estandariza el colorante con cantidades conocidas de solución de ácido ascórbico y se estima la cantidad de ácido por titulación directa. La solución de 2-6 dicloro-fenol indofenol se prepara de la siguiente manera: se pesan 50 mg de sal de Na, se agregan 42 mg de  $\text{NaHNO}_3$  y 150 ml de agua fría. Se filtra recogiendo en un recipiente de 200 ml lavándose el filtro hasta desaparición del color completando con agua hasta 200 ml. Esta solución puede mantenerse en heladera hasta una semana.

Se realiza la estandarización del colorante usando un ml de una solución de ácido ascórbico (50 mg de ácido ascórbico en 50 ml de ácido oxálico al 5%) la cual se titula con solución 2-6 dicloro-fenol indofenol hasta color rosa que permanezca por más de 30 segundos.

Se calcula los equivalentes de ácido ascórbico por ml de solución colorante. La estandarización debe realizarse diariamente. Para la determinación de ácido ascórbico, se pesan entre 25 a 100 g de muestras de vegetales tratados

con diferentes concentraciones de antioxidante sin agitar demasiado o exponerse al aire, se coloca la muestra en un recipiente cubriéndose con 5 ml de ácido oxálico 0.5% por cada gramo de muestra. La homogeneización se realiza durante 2 min. a 17000 RPM. La muestra se filtra y se toman 10 ml del filtrado titulándose con el estándar 2-6 dicloro-fenol indofenol.

Se calculan los mg de ácido ascórbico en 100 g de material fresco según la siguiente expresión:

$$\frac{\text{mg ácido ascórbico}}{100 \text{ g batata fresca}} = 100 \cdot T \cdot S \cdot \frac{V_1 + V_2}{A \cdot W} \quad (3.1)$$

T = ml de colorante empleado

S = mg de ácido ascórbico / ml de colorante (estandarización)

$V_1$  = volumen de ácido oxálico (ml)

$V_2$  = volumen de agua en la muestra (ml)

A = alícuota titulada (ml)

W = peso de la muestra (g)

El blanco consistió en una muestra del vegetal sin tratar siguiendo igual procedimiento.

#### *Porcentaje de recuperación de los métodos de dosaje*

Para determinar el porcentaje de recuperación de los métodos de dosaje se procedió a agregar a la batata sin tratar una cantidad conocida de ácido cítrico o ácido ascórbico en el diluyente que corresponda, según la técnicas ya nombradas. Los valores informados corresponden a determinaciones por triplicado.

### 3.2.1.2 Utilización de Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC)

En el presente trabajo se aplicó una técnica de Cromatografía de Intercambio Iónico (IEC). En este tipo de cromatografía se emplean rellenos en los cuales la partícula está constituida por un polímero o por sílicagel, en cada caso unida a un grupo funcional aniónico o catiónico (típicamente sulfónico para el intercambio de cationes, amonio cuaternario para el intercambio de aniones). La selección del tipo de grupo funcional permite escoger entre intercambiadores débiles y fuertes.

#### *Preparación de la muestra para la determinación de ácido ascórbico y ácido cítrico*

Para la determinación de ácido cítrico se pesa 25 g de batata y se mezcla con 50 ml de agua destilada durante 3 minutos en Omni Mixer a velocidad máxima (Ashoor y Knox, 1984). El extracto es centrifugado a 11950g durante 10 minutos. El sobrenadante es separado y el sedimento es lavado con 10 a 20 ml de agua destilada, recentrifugado y combinado con el sobrenadante. Posteriormente transferido a un vaso de 100 ml y se le agrega 1 ml de solución de Na<sub>2</sub>EDTA 1% y se filtra a través de papel de filtro (Micro Sep para solventes acuosos) y dos veces a través de filtro de membrana de 0.45 µm (Millipore Waters Associates, SM N11306); 5-15 µl son inyectados con una jeringa Hamilton (Hamilton Co., Reno, NV). Los análisis se realizaron por duplicado.

Para la determinación del ácido ascórbico, la extracción se realiza sobre 25 g de batata con 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 N y 1ml de solución al 1% de Na<sub>2</sub>EDTA (Ashoor y col., 1984). El procedimiento posterior es igual al realizado para la determinación de ácido cítrico, procurando un análisis rápido.

El Na<sub>2</sub>EDTA agregado durante la preparación de las muestras actúa como un excelente agente complejante de los iones metálicos que podrían estar presentes en las mismas disminuyendo la eficiencia de la columna cromatográfica (Ashoor y Knox, 1984).

### *Determinación cromatográfica*

Se utilizó un cromatógrafo líquido de alta presión Waters (Waters Associates, Milford, MA) equipado con un inyector modelo U6K ajustado para 20  $\mu$ l de muestra, un sistema de distribución de solvente Model 6000 A, un detector de longitud de onda variable Model 450, un detector de índice de refracción R401 (ambos conectados en serie) y un Data Module M730. La longitud de onda en el detector fue fijada a 210 nm para el ácido cítrico y a 245 nm para el ácido ascórbico.

De acuerdo al método de Ashoor y Knox (1984) las condiciones de operación fueron: fase móvil acuosa 0.009 N (filtrado a través de filtro de membrana Nucleopore Corp., Pleasanton, CA y desgasificado por sonicado) con una relación de flujo de 0.5 ml/min a temperatura ambiente. Se usó una columna Aminex HPX-87H, 300 mm x 7.8 mm, de intercambio iónico, con un soporte de catión  $H^+$  Micro-Guard (Bio Rad Laboratories, Richmond, CA).

### *Preparación de los estándares y calibración*

Se inyectaron cantidades conocidas de patrones (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO) de ácido cítrico y ácido ascórbico.

El patrón de ácido cítrico se preparó pesando 100 mg del mismo en 100 ml de agua grado HPLC, realizando diluciones 1:2, 1:4, 1:6. Volúmenes apropiados de solución de  $Na_2EDTA$  fueron agregados de tal forma que la concentración final de  $Na_2EDTA$  fuese 0.01% p/v.

Debido a la inestabilidad del ácido ascórbico, se pesaron 20 mg del mismo y se preparó la solución patrón con 100 ml de solución de ácido metafosfórico al 2%. Se realizaron diluciones 1:2, 1:5, 1:10 (Bushway y col., 1984).

Se regresionaron linealmente el valor de las áreas de los picos de los patrones versus las concentraciones conocidas, determinándose las curvas de calibración.

Además se inyectaron mezclas de patrones para observar la resolución de los picos. Se estudió la posible interferencia de los ácidos málico, oxálico y

fumárico presentes en la batata. Se observó que no existe interferencia de los mismos cuando son leídos por el detector de UV a 210 nm y 245 nm separadamente.

Los resultados fueron expresados en  $\mu\text{g/g}$  de muestra (ppm).

Se agregó a algunas muestras cantidades conocidas de estándares de ácido cítrico o ácido ascórbico para determinar de esta forma el porcentaje de recuperación del método.

### 3.2.2 Determinación de la concentración residual de $\text{SO}_2$

Se ha definido al  $\text{SO}_2$  libre como todas las especies moleculares del  $\text{SO}_3\text{H}_2$  en solución que pueden ser titulados por iodo en medio ácido.

$\text{SO}_2$  libre = gas en solución ( $\text{SO}_2$ ) + ácido sulfuroso en solución ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) + ión bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) + ión sulfito ( $\text{SO}_3^{=}$ )

El  $\text{SO}_2$  total se obtiene liberando el  $\text{SO}_2$  combinado con un tratamiento alcalino, para luego ser titulado con iodo en medio ácido. El  $\text{SO}_2$  combinado se refiere a los posibles compuestos que forman el  $\text{SO}_2$  con aldehídos, cetonas, azúcares, etc. (King y col., 1981).

Para la determinación de  $\text{SO}_2$  en alimentos en la literatura se recomiendan los siguientes métodos:

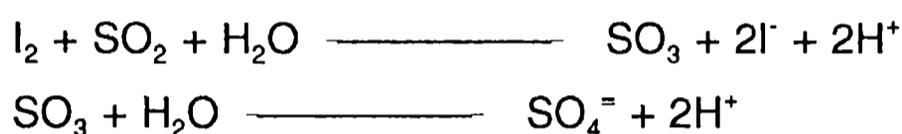
- 1- Método de destilación (Monier Williams (modificado) AOAC, 1984)
- 2- Colorimétrico (AOAC, 1980)
- 3- Iodométrico (Hart y Fischer, 1971)

El método oficial de análisis para productos alimenticios es el método de Monier Williams modificado (AOAC, 1984) el cual determina  $\text{SO}_2$  total. En este método el sulfito es removido de la matriz alimenticia por destilación en medio fuertemente ácido y detectado por titulación en medio alcalino, previa oxidación del  $\text{SO}_2$  a ácido sulfúrico con agua oxigenada.

Otro método empleado es el colorimétrico (AOAC, 1980). La técnica utilizada se basa en la reacción de Schiff entre la p-rosanilina, el formaldehído

y el dióxido de azufre que produce una coloración violeta. Fue desarrollado por USDA Western Regional Laboratory en 1959 y determina el conjunto de dióxido de azufre libre y combinado.

El método iodométrico de titulación para la determinación de SO<sub>2</sub> es el método de rutina para el análisis en la industria del vino. La muestra es colocada en medio alcalino produciéndose la ruptura de los compuestos de adición del SO<sub>2</sub> que luego, acidificando y liberando el SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, se titula con iodo usando almidón como indicador según las siguientes reacciones:



Suzuki y col (1977) compararon los métodos de determinación de SO<sub>2</sub> y concluyeron que el método de destilación y el iodométrico fueron los más satisfactorios para alimentos conteniendo más de 50 ppm de SO<sub>2</sub>, mientras que el método colorimétrico resultó efectivo sólo para microcantidades de SO<sub>2</sub>. Ponting y Johnson (1945) analizaron las diferencias entre los métodos iodométricos y el de destilación concluyendo que el primero produce resultados más uniformes; sí mismo el método de destilación requiere equipos complicados y es un procedimiento lento que lleva horas en completarse. Giannuzzi y Zaritzky (1991) utilizaron el métodos iodométricos para la determinación de SO<sub>2</sub> en papas sulfitadas.

Por estas razones, se seleccionó el método iodométrico para la determinación de SO<sub>2</sub> en las batatas utilizándose una modificación del método propuesto por Ross y Treadway (1960) para determinar SO<sub>2</sub> libre en forma rápida en papas pre-peladas sulfitadas.

Se pesan 100 g de batatas con precisión 0.1 g, se colocan en un vaso de 500 ml y se agrega 100 ml de solución buffer completando con agua a 500 ml. El buffer se prepara disolviendo 35 g de ácido cítrico monohidratado y 65 g de fosfato disódico heptahidratado en 1 l de agua adicionando 0.5 ml de tolueno como conservador. La solución buffer presenta pH = 4.4 luego de la dilución

realizada que corresponda a 5 veces el volumen del material insoluble presente en los 100 g de batata. Se tritura en una Omni Mixer a 17000 rpm durante 4 minutos, luego se centrifuga y se filtra a través de papel Whatman hasta recoger 400 ml; 50 ml del filtrado se titulan con iodo 0.01 N usando 10 ml de almidón como indicador. El procedimiento debe ser rápido, tardándose como máximo 5 minutos desde la homogeneización hasta la titulación con iodo. El punto final corresponde al color azul que persiste en el medio durante 20 segundos. El blanco se determina sobre otros 50 ml de filtrado a los que se le agrega 2.5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml de formaldehído 28%. Se deja en contacto 10 minutos para ligar el SO<sub>2</sub> libre y determinar las sustancias reductoras presentes en la batata mediante la titulación con iodo 0.01 N de manera similar a la realizada en la muestra usando almidón como indicador.

Para el cálculo de las ppm de SO<sub>2</sub> se utilizó la siguiente fórmula:

$$ppm \text{ SO}_2 = \frac{V \cdot N \cdot 32000 \cdot 10}{W} \quad (3.2)$$

donde V es el volumen en ml de solución de iodo

N es la normalidad corregida de la solución de iodo

W es el peso de la muestra en gramos

El SO<sub>2</sub> residual fue determinado en muestras de batatas crudas bastón (1x1x7 cm) y cilindros (1 cm de diámetro x 2cm de altura).

### 3.3 DETERMINACION DE HUMEDAD EN EL SOLIDO

La humedad de la batata se determinó según una modificación del método 32083 de la AOAC (1984).

Se secaron aproximadamente 10 g de batata cortadas en rodajas muy delgadas a T = 105 °C hasta peso constante (diferencia < 0.5 mg) mediante un

deseCADador (Mettler LP 16, Suiza) con balanza (Mettler PE 300, Suiza), imprimiéndose los valores relativos de humedad cada 10 minutos (Mettler GA 44, Suiza).

### **3.4 ALTERACIONES EN LOS PARAMETROS DE CALIDAD**

#### **3.4.1 Pérdidas de peso por exudado**

Las determinaciones de exudado se realizaron por triplicado utilizando muestras de batatas cortadas como bastones.

Las muestras tratadas con las diferentes concentraciones de preservadores que se detallan en la Tabla 3.1 se pesaron inicialmente y a lo largo del almacenamiento refrigerado a 4 °C cuantificándose el porcentaje de pérdida de peso para muestras envasadas en ambos tipos de película.

Los resultados informados para cada tiempo corresponden al promedio de tres determinaciones.

#### **3.4.2 Modificaciones en la textura**

Las propiedades de textura de los alimentos está influenciada por su estructura interna. No se ha establecido aún muy bien la relación entre las propiedades viscoelásticas y la estructura celular en vegetales. Microfibrillas celulósicas conforman la pared celular y los espacios intercelulares están ocupados por distintos materiales, como pectinas, hemilcelulosa, ligninas, etc. de acuerdo al tipo de tejido.

La determinaciones de textura se basan en medir la resistencia que opone el alimento a las fuerzas de deformación que se le aplican.

En este caso se mide la fuerza de compresión (Fuerza máxima, altura del pico) en función de la distancia recorrida por el émbolo.

Los ensayos de compresión se realizaron con una prensa INSTRON Modelo 1130. Esta máquina fue diseñada para estudiar las propiedades mecánicas de materiales y realizar ensayos de compresión, tensión, flexión, puntura, extrusión y otros estudios más sofisticados. La máquina consta de dos partes: 1) un mecanismo de conducción mecánica que maneja un cabezal horizontal en dirección vertical que se desplaza a velocidad controlada equipado con celdas de carga y 2) un sistema de detección y registro de la fuerza ejercida consistentes en celdas cuya salida alimenta el registrador. El instrumento puede ser calibrado para su máxima distancia o su máxima carga a la cual el movimiento del cabezal se detiene. El cabezal es movido por un motor sincrónico y un sistema de engranajes que provee una exactitud en su cabezal de 0.1% (Szczesniak, 1973; Bourne, 1982).

En este estudio se trabajó con celda de compresión (hasta 50 kg) y probeta individual cilíndrica de 1 cm de diámetro con velocidad de cabezal de 10 cm/min y velocidad de carta de 10 cm/min. Se realizaron determinaciones correspondientes a cada tiempo de almacenamiento y para todos los tipos de tratamientos considerados en la Tabla 3.1. Se cortaron discos de batatas transversalmente y de cada uno de ellos se seccionaron cilindros provenientes del centro y de la periferia de las rodajas de 1 cm de diámetro por 2 cm de altura, midiéndose la fuerza máxima.

Los resultados informados para cada tiempo de almacenamiento corresponden a un mínimo de 6 determinaciones.

### **3.4.3 Determinación de la coloración superficial**

La mediciones colorimétricas de las muestras se llevaron a cabo con un colorímetro de superficie Hunter Lab D-25-A3.

El colorímetro consta de dos secciones: el sensor óptico y el procesador de señal. En el sensor óptico, la luz de una lámpara halógena de cuarzo es dirigida a la muestra en un ángulo de 45° de la perpendicular y el receptor de luz

está colocado directamente sobre el objeto. Las señales eléctricas analógicas de los detectores llegan al procesador de señal que las convierte en especificación de color a través de los valores de los parámetros L, a y b que se leen en forma digital.

El color es descrito a través de la luminosidad L y la cromaticidad por los parámetros a y b. El parámetro L varía desde 100 para un blanco perfecto y 0 para el negro, a representa rojo cuando es positivo y verde cuando es negativo y b representa amarillo cuando es positivo y azul cuando es negativo.

Las determinaciones fueron realizadas por triplicado usando bastones de batatas de 1x1x7 cm ubicando 6 bastones los mas juntos posibles. Se estudió el color desarrollado en batatas tratadas con diferentes preservadores mostrados en la Tabla 3.1 durante el almacenamiento a 4°C. Los resultados informados corresponden al promedio de las determinaciones.

Se midieron los valores iniciales ( $L_0$ ,  $a_0$ ,  $b_0$ ) y por diferencia los resultados se expresaron como:

$$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$$

durante el almacenamiento refrigerado a 4 °C de las muestras envasadas en los dos tipos de películas estudiadas, siendo  $\Delta L = L - L_0$ ,  $\Delta a = a - a_0$  y  $\Delta b = b - b_0$ .

#### **3.4.4 Determinaciones microbiológicas. Recuento de microorganismos psicrótrofos y mesófilos totales.**

Durante el almacenamiento un mínimo de tres paquetes correspondientes a cada condición de tratamiento (Tabla 3.1) fueron seleccionadas al azar para realizar determinaciones microbiológicas. El control consistió en 4 bastones de batata envasados en polietileno y B900 sin tratamiento.

El contenido de cada paquete se transfirió a un erlenmeyer conteniendo 180 ml de agua peptona (Oxoid) 0.1% estéril. La maceración se realizó en Omni

Mixer a velocidad máxima durante 2 minutos.

Se realizaron las diluciones necesarias en agua peptona 0.1% y la siembra en Plate Count Agar (PCA) (Oxoid) por duplicado. Los resultados fueron expresados en Log UFC/cm<sup>2</sup> (UFC = Unidades Formadoras de Colonias).

El recuento total de microorganismos aerobios fue realizado en PCA incubando a 30°C por 2 días. El número de unidades formadoras de colonias fue determinado usando un cuenta colonias Ionomex.

Para el recuento total de microorganismos psicrótrofos se utilizó PCA incubándose a 4°C durante 7 días.

### **3.5 EVALUACION SENSORIAL DE BASTONES DE BATATA FRITOS TRATADOS CON DISTINTOS PRESERVADORES QUIMICOS**

En la producción y distribución de vegetales de alta calidad, es importante conocer cuáles son las cualidades sensoriales de un producto y cómo medirlas así como determinar que factores influyen en la percepción del consumidor (Lyon, 1990).

Mientras que los instrumentos son efectivos en muchos casos, no pueden medir ni reemplazar la percepción sensorial.

El control sobre el producto final es de suma importancia porque es lo que el consumidor aprecia. Se deben evaluar atributos de apariencia, textura y sabor.

Dentro del ámbito de desarrollo de productos, se realizan ensayos de preferencia. Generalmente se utilizan grupos reducidos de 50 a 100 personas, que pueden ser de la misma empresa o de la comunidad circundante. Estos ensayos sirven para guiar el desarrollo, como servir de base a estudios de mercado más amplio.

Los métodos más conocidos son a) comparación de a pares, b) ordenamiento de preferencia y c) escala hedónica.

Esta última permite conocer el grado de aceptabilidad sensorial de un producto.

En este trabajo se utilizó una escala hedónica y un panel constituido por personal del Laboratorio para determinar la aceptación o no de los distintos tratamientos químicos aplicados a bastones de batata.

Calificación:

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

Características	Muestra N°:				
Color					
Textura					
Sabor					
Suma					
Promedio					

Comentarios:

**Fig. 3.1:** Ejemplo de la escala hedónica para la aceptación de productos utilizada en este trabajo.

Según los resultados dados por el análisis sensorial se eligió el rango de concentraciones de trabajo para cada uno de los preservadores químicos elegidos.

Las batatas fueron cortadas en bastones y sumergidas en soluciones de SO<sub>2</sub> al 1 y 2% p/v, ácido ascórbico y ácido cítrico al 0.5, 1 y 2% p/v y mezclas de SO<sub>2</sub>, ácido ascórbico y ácido cítrico al 0.5/0.5 y 1/1% p/v, luego fueron escurridas,

almacenadas a 4°C durante 1 día y fritas en aceite mezcla comercial a 140°C durante 3.5 minutos (Pravisaní y Calvelo, 1986).

Se presentaron a cada consumidor 4 muestras codificadas con números al azar, pertenecientes a distintos tratamientos y se les pidió que indicaran su grado de preferencia por cada una utilizando la escala hedónica impresa en una planilla como la mostrada en la Fig. 3.1 (Hough y col., 1991).

La frase marcada por el consumidor se transforma en puntaje para el análisis de los resultados. Los resultados se analizaron a través de un análisis de varianza.

## **4.ATRIBUTOS DE CALIDAD EN BATATAS PRE-PELADAS REFRIGERADAS**

## **4.1 CONCENTRACION RESIDUAL DE LOS PRESERVADORES QUIMICOS EN BASTONES DE BATATA PRE-PELADOS.**

### **4.1.1 Dióxido de azufre**

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de concentración residual de SO<sub>2</sub> (ppm) en bastones (1x1x7 cm) y cilindros (radio 1 cm x 1.5 cm de altura) de batata, luego de haberlos sumergidos durante 30 segundos en soluciones de distintas concentraciones de bisulfito de sodio de acuerdo con el método seleccionado de Ross y Treadway (1960).

Puede observarse un aumento en el valor de SO<sub>2</sub> residual con el aumento de la concentración en el baño de inmersión.

### **4.1.2 Acidos cítrico y ascórbico**

Mediante el método de HPLC se obtuvo un valor de concentración de ácido ascórbico en batatas sin tratar de  $178 \pm 72$  ppm, con un porcentaje de recuperación del 85% y de  $169 \pm 38$  ppm mediante la técnica de titulación con el 2,6 - dicloro fenol indofenol (AOAC, 1984). Bradbury y Singh (1986) informaron valores de concentración de ácido ascórbico y dehidroascórbico medidos en cuatro cultivares distintos, con un total que varía entre 198 a 329 ppm de material fresco.

Mediante la técnica de HPLC se determinó la concentración de ácido cítrico en muestras de batata sin tratar, que fue de  $298 \pm 72$  ppm con un 94% de recuperación del método. Chapman y Horvat (1989) midieron el contenido de ácido cítrico en batatas y encontraron valores que oscilan entre 200 a 500 ppm dependiendo de la variedad de cultivo utilizado. Valores semejantes fueron presentados por Horvat y col. (1991) también para distintos cultivares.

La técnica de titulación (Método 22058, AOAC) no permite informar la concentración de ácido cítrico en la muestra sin tratar ya que se mide como

acidez total. Sin embargo no existe inconveniente en calcular la concentración residual por simple diferencia entre batatas tratadas y sin tratar, resultando valores semejantes a los obtenidos por HPLC. El porcentaje de recuperación del método de extacción fue de 89%.

Tabla 4.1: Concentración residual de preservadores químicos (ppm) en batatas pre-peladas tratadas con  $\text{HSO}_3\text{Na}$ , ácido cítrico y ácido ascórbico aplicados en distintas concentraciones (%p/v). (Técnica HPLC)

Tratamiento químico aplicado <sup>(*)</sup>		Concentración residual en bastones de batata (1x1x7 cm), ppm	Concentración residual en cilindros de batata (r=1cm, h=1,5cm), ppm
HSO <sub>3</sub> Na	0.5%p/v	40 ± 10	54 ± 30
	0.8%p/v	281 ± 35	610 ± 46
	1.7%p/v	519 ± 18	984 ± 47
Acido cítrico	0.5%p/v	459 ± 30	743 ± 47
	1% p/v	845 ± 71	1008 ± 92
	2% p/v	1269 ± 86	1379 ± 130
Acido ascórbico	0.5%p/v	568 ± 48	710 ± 50
	1% p/v	1148 ± 170	1440 ± 140
	2% p/v	1749 ± 86	1900 ± 138

<sup>(\*)</sup> tiempo de inmersión: 30 segundos para  $\text{HSO}_3\text{Na}$ , 60 segundos para los ácidos cítrico y ascórbico

Las Fig. 4.1 a y b muestran dos cromatogramas típicos para batatas sin tratamiento químico para la determinación de ácido ascórbico y cítrico respectivamente.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de concentración residual de ácido ascórbico y ácido cítrico (ppm) en bastones y cilindros de batata luego de la inmersión durante 60 segundos en solución de distintas concentraciones.

Puede observarse un aumento en la concentración residual de los ácidos con en el aumento de la concentración en la solución de inmersión.

**Tabla 4.2:** Concentración residual de preservadores químicos (ppm) en batatas pre-peladas tratadas con mezclas de  $\text{HSO}_3\text{Na}$ , ácido cítrico y ácido ascórbico aplicados en distintas concentraciones (%p/v).

Tratamiento químico aplicado <sup>(*)</sup>	Geometría de la muestra	Concentración residual (ppm)		
		ácido cítrico	ácido ascórbico	$\text{SO}_2$
$\text{NaHSO}_3$ /ácido ascórbico 0,5/0,5%p/v	bastón	--	1415	202
	cilindro	--	1486	211
$\text{NaHSO}_3$ /ácido cítrico 0.5/0.5%p/v	bastón	398	--	104
	cilindro	635	--	110
ácido ascórbico/ácido cítrico 1/1%p/v	bastón	373	1600	--
	cilindro	659	1730	--
ácido ascórbico/ácido cítrico 0.5/0.5%p/v	bastón	318	1470	--
	cilindro	633	1580	--

<sup>(\*)</sup> tiempo de inmersión: 30 segundos para  $\text{HSO}_3\text{Na}$ , 60 segundos para los ácidos cítrico y ascórbico

Cuando las muestras se sumergen en mezclas de preservadores (Tabla 4.2) se observa un aumento en la concentración residual del ácido ascórbico y del  $\text{SO}_2$  con respecto a si estos se aplicaran en igual concentración en forma individual. La concentración residual del ácido cítrico no varía considerablemente al ser aplicado en mezclas.

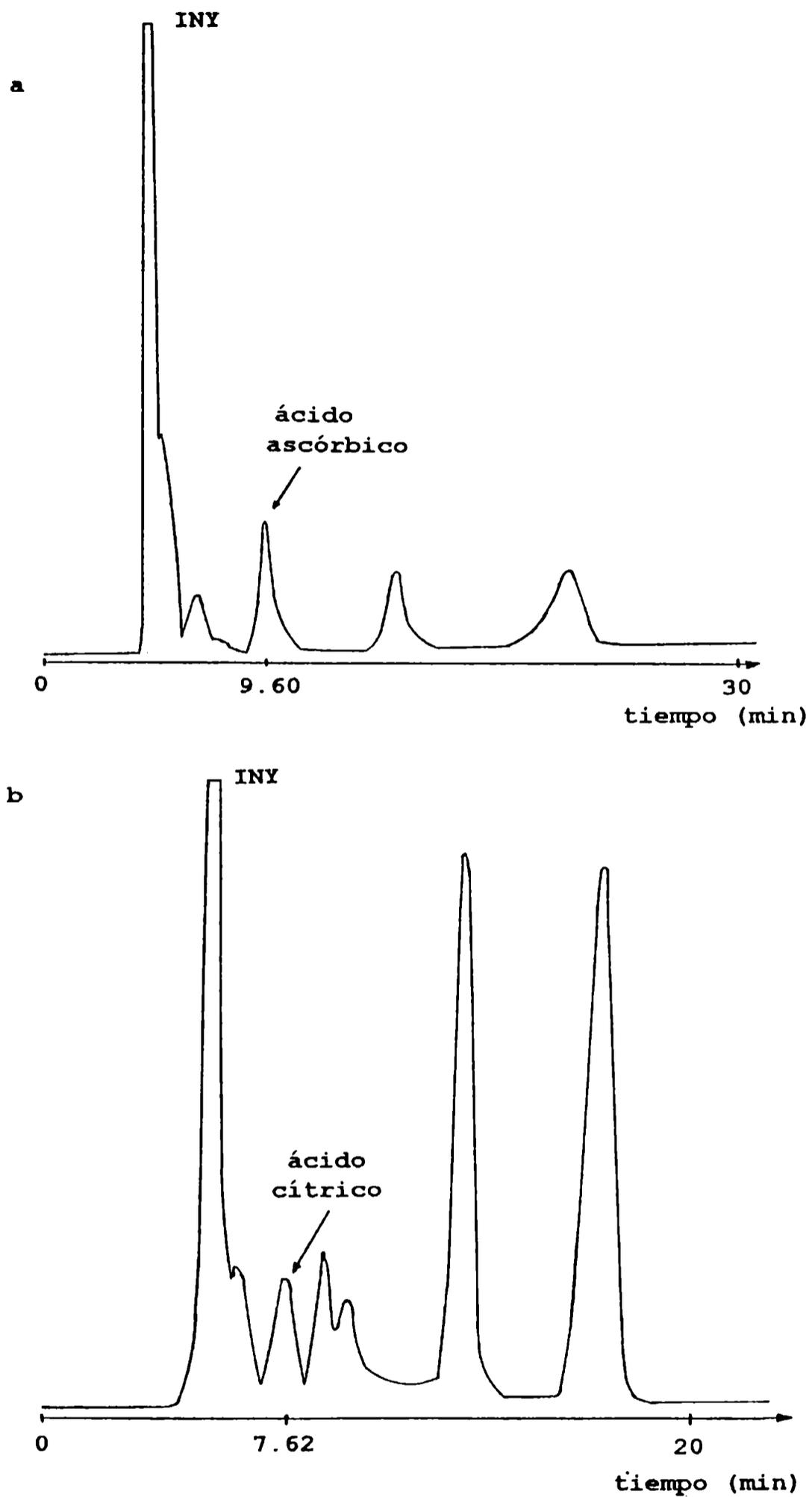


Fig. 4.1: Cromatogramas típicos para la determinación de a: ácido ascórbico (245 nm), y b: ácido cítrico (210 nm), correspondientes a 10  $\mu$ l de extracto de batata sin tratar.

En presencia de ácido cítrico o bisulfito de sodio, el ácido ascórbico permanece en la forma de L-ascórbico ya que la solución se mantiene a un pH bajo. La forma L-ascórbico es la detectada por los métodos analíticos utilizados para la determinación de concentración residual, observándose por lo tanto valores más altos de la misma. El ácido cítrico además puede actuar como secuestrante de metales que catalizan la reacción de oxidación del ácido ascórbico, permitiendo que este predomine en su forma de ácido L-ascórbico.

En la Tabla 4.2 también se observa un aumento en la concentración residual de  $\text{SO}_2$  al ser aplicado junto a los ácidos cítrico y ascórbico. La disminución del pH permite que predomine la forma  $\text{H}_2\text{SO}_3$  detectada por el método iodométrico.

#### **4.2 HUMEDAD DE LA BATATA.**

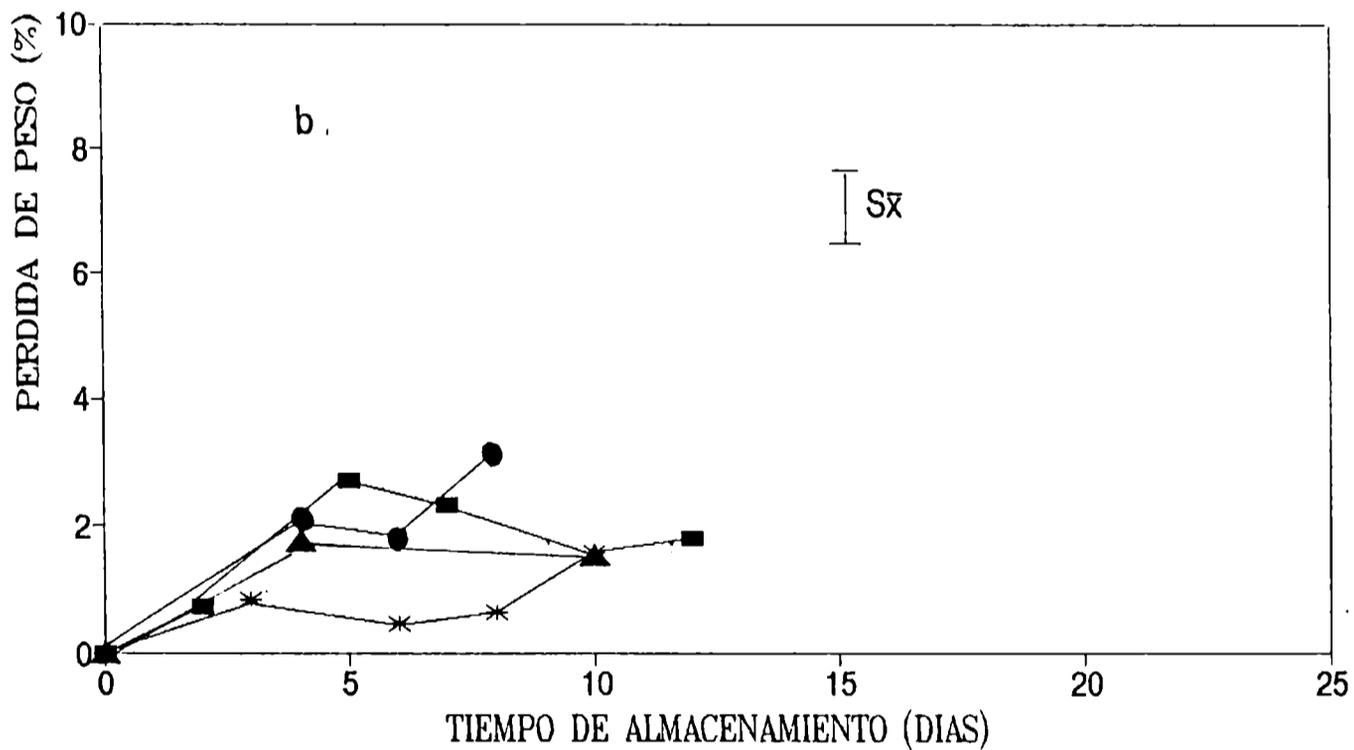
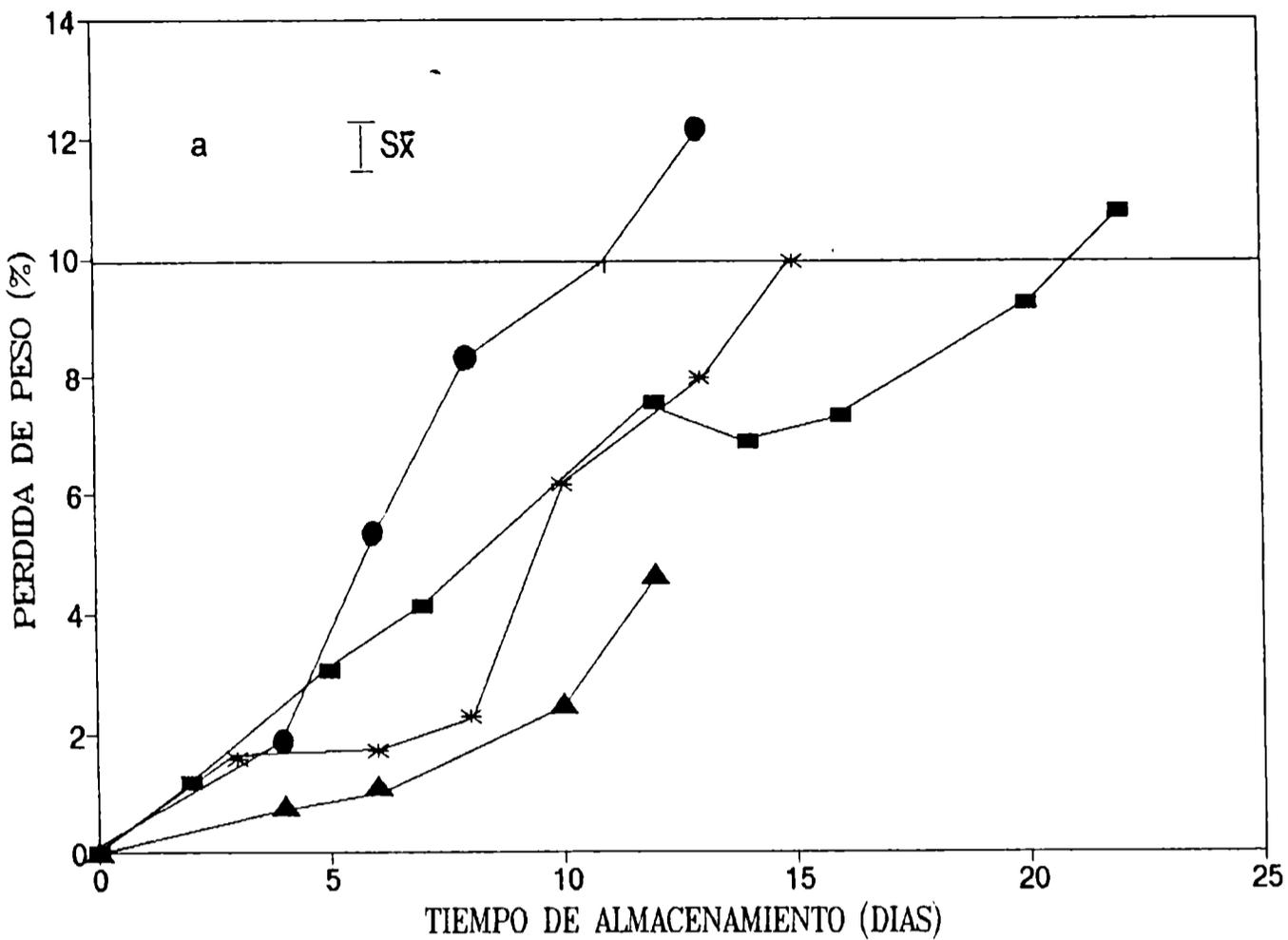
Se encontró un valor promedio de humedad en las muestras de batata de un  $70.5 \pm 1.3 \% \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{totales}} * 100$ .

#### **4.3 PRODUCCION DE EXUDADO DURANTE EL ALMACENAMIENTO REFRIGERADO DE BASTONES DE BATATA A 4° C**

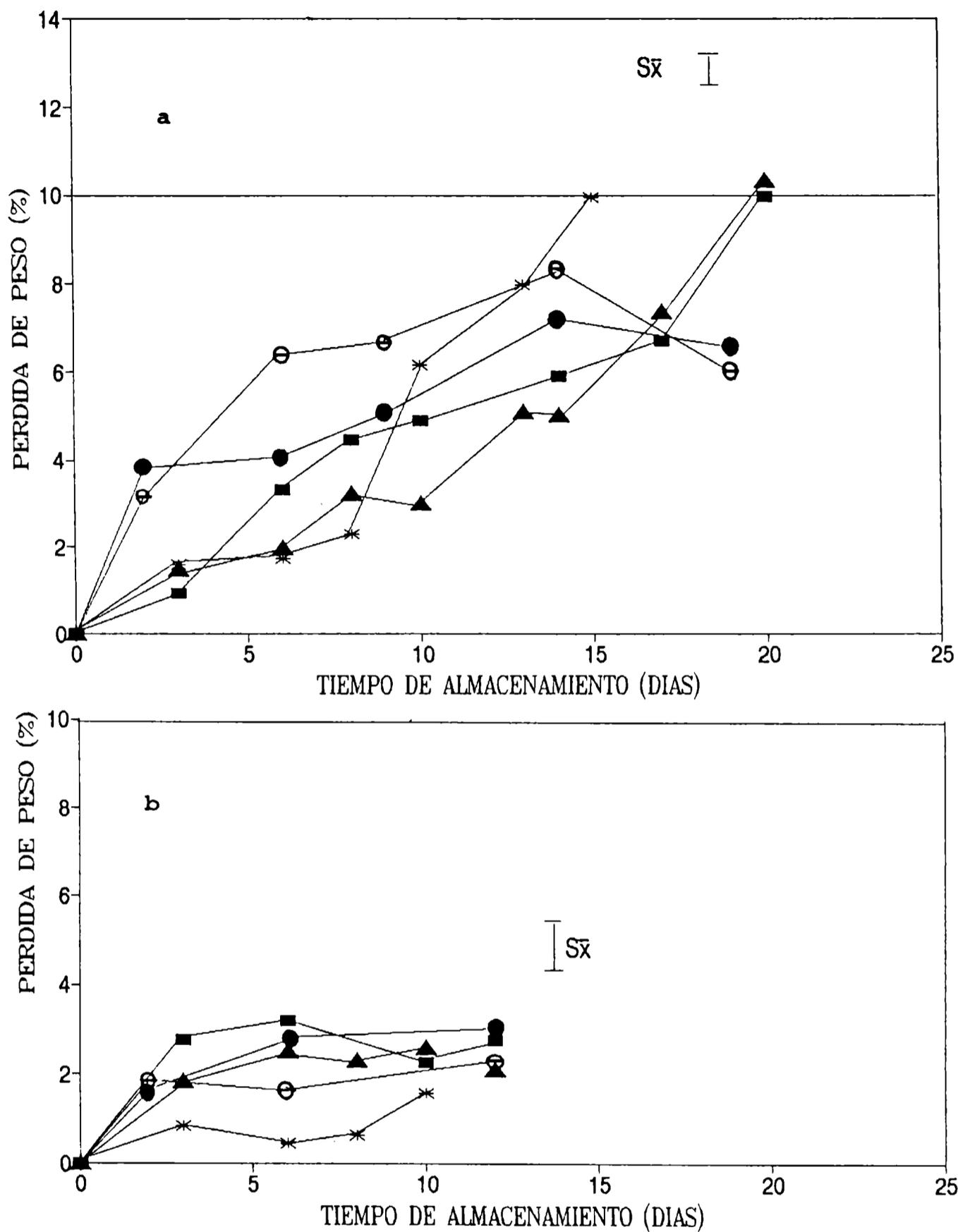
Las Fig. 4.2 y 4.3 a y b muestran la producción de exudado (%) en función del tiempo de almacenamiento a 4° C de bastones de batata pre-pelados con diferentes concentraciones residuales de distintos preservadores que fueron aplicados solos o en mezclas y envasados en B900 o polietileno.

Una disminución en el peso de un 10% por exudado implica un deterioro en la muestra, resultando totalmente rechazable desde el punto de vista de este parámetro de calidad.

A través de un test estadístico (LSD) se determinó que no existían diferencias significativas entre las muestras envasadas en una misma película para las distintas concentraciones de preservador.



**Fig. 4.2:** Efecto de la aplicación de preservadores químicos en distintas concentraciones, la película de envase y el tiempo de almacenamiento a 4°C sobre la producción de exudado en bastones de batata pre-pelados. Comparación entre muestras \* control (sin tratamiento químico) y con concentraciones residuales de ■ SO<sub>2</sub> (40 ppm), ▲ ácido cítrico (459,815,1269 ppm), ● ácido ascórbico (568,1148,1749 ppm), envasadas en B900 (a) y polietileno (b). La línea horizontal en el valor de 10% de la ordenada corresponde al límite de aceptabilidad para la producción de exudado.



**Fig. 4.3:** Efecto de la aplicación de preservadores químicos en distintas concentraciones, la película de envase y el tiempo de almacenamiento a 4°C sobre la producción de exudado en bastones de batata pre-pelados. Comparación entre muestras \* control y tratadas con ■ SO<sub>2</sub>/ácido ascórbico (202/1415), ▲ SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (104/398), ácido ascórbico/ácido cítrico:● (1470/318) ○ (1600/373), envasadas en B900 (a) y polietileno (b). La línea horizontal en el valor de 10% de la ordenada corresponde al límite de aceptabilidad para la producción de exudado.

Las muestras de batata envasadas en polietileno y tratadas con las soluciones de preservadores químicos en cualquiera de sus concentraciones no mostraron cantidades detectables de exudado (Fig. 4.2 y 4.3 b).

Las muestras envasadas en B900 y tratadas con los distintos preservadores aplicados individualmente sufrieron una pérdida en peso del 10% por exudado antes de alcanzar los 20 días de almacenamiento. El efecto más importante ( $t < 10$  días) fue por la aplicación de ácido ascórbico (Fig. 4.2 a).

La aplicación de mezclas de preservadores en muestras envasadas en B900 permitió obtener bajas pérdidas de peso por exudado, obteniéndose excelentes resultados con la mezcla de ácido cítrico / ácido ascórbico en las dos concentraciones estudiadas (Fig. 4.3 a).

#### **4.4 MODIFICACION DE LA TEXTURA DURANTE EL ALMACENAMIENTO A 4°C DE BATATAS PRE-PELADAS**

Las modificaciones de textura se evidenciaron mediante ensayos de compresión que proveen una manera de aplicar, detectar y registrar la fuerza de resistencia de la muestra.

La Fig. 4.4 muestra una curva típica de Fuerza - Deformación obtenida para una batata pre-pelada sin tratamiento químico en el momento inicial y al cabo de 10 días de almacenamiento. La fuerza máxima corresponde al punto de ruptura (PR).

El reblandecimiento del tejido de batata durante el almacenamiento fue analizado y medido mediante el decrecimiento de la fuerza máxima en los ensayos de compresión de las muestras envasadas en películas plásticas a 4°C conteniendo distintas concentraciones residuales de los diferentes preservadores químicos (Fig. 4.5 y 4.6 a y b).

Un 30% de reducción en la fuerza máxima a la compresión representa el límite de aceptabilidad en la textura, fijado en 20 kg.

La aplicación de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  (54 ppm) lleva a un ablandamiento rápido de las muestras (Fig. 4.5 a). Mejores resultados ( $t > 15$  días) se obtienen con la aplicación de los ácidos cítrico o ascórbico.

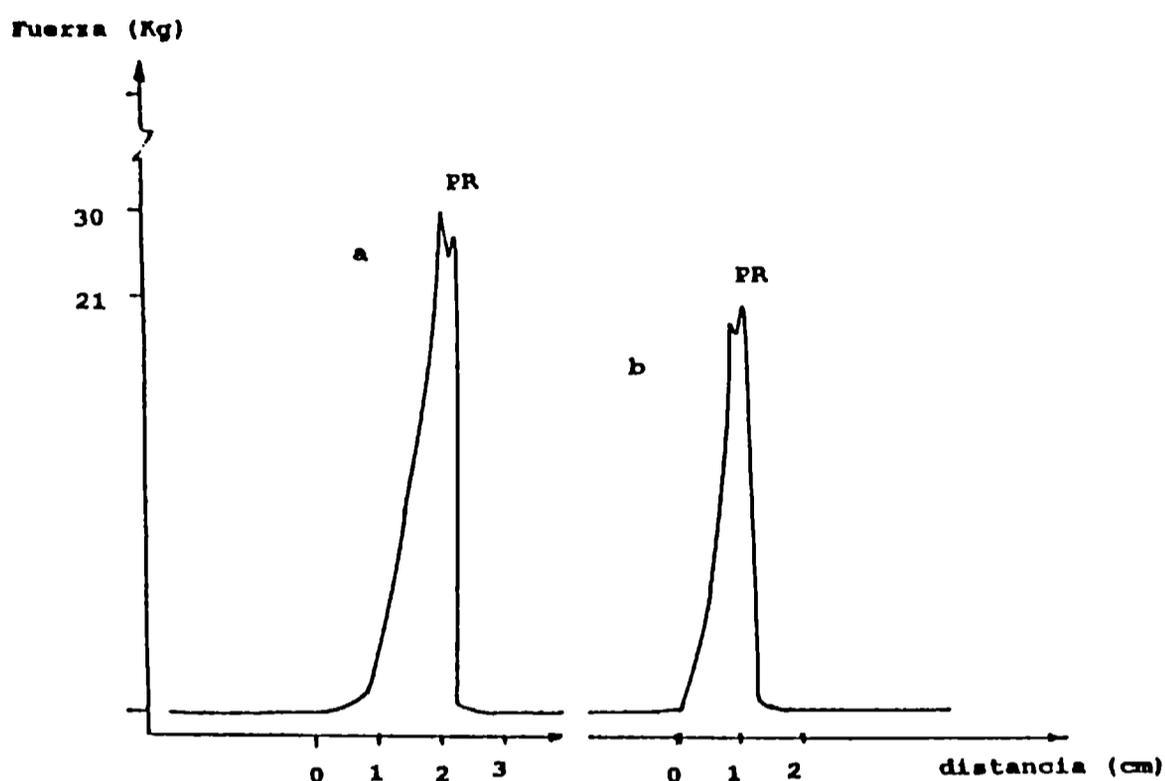
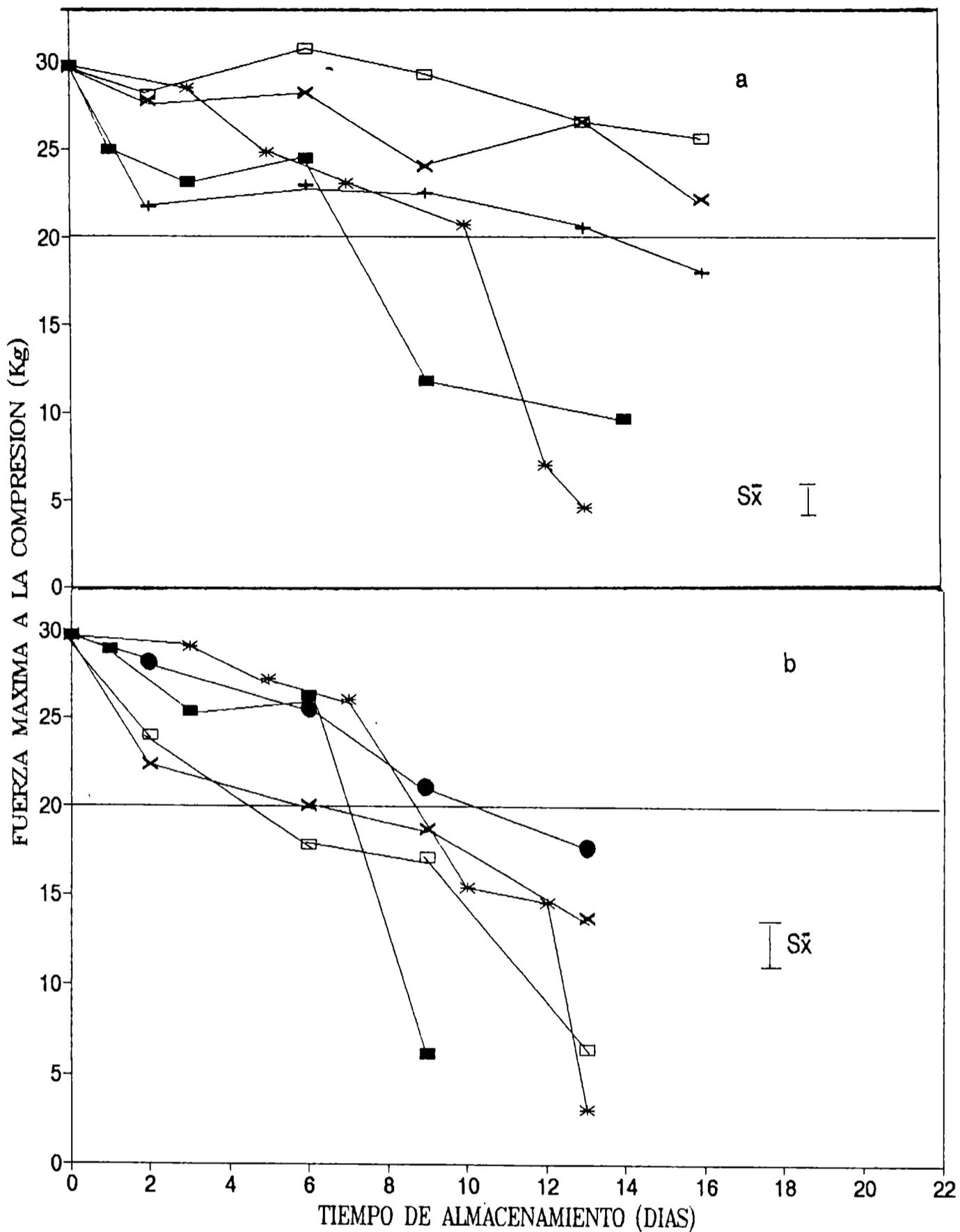
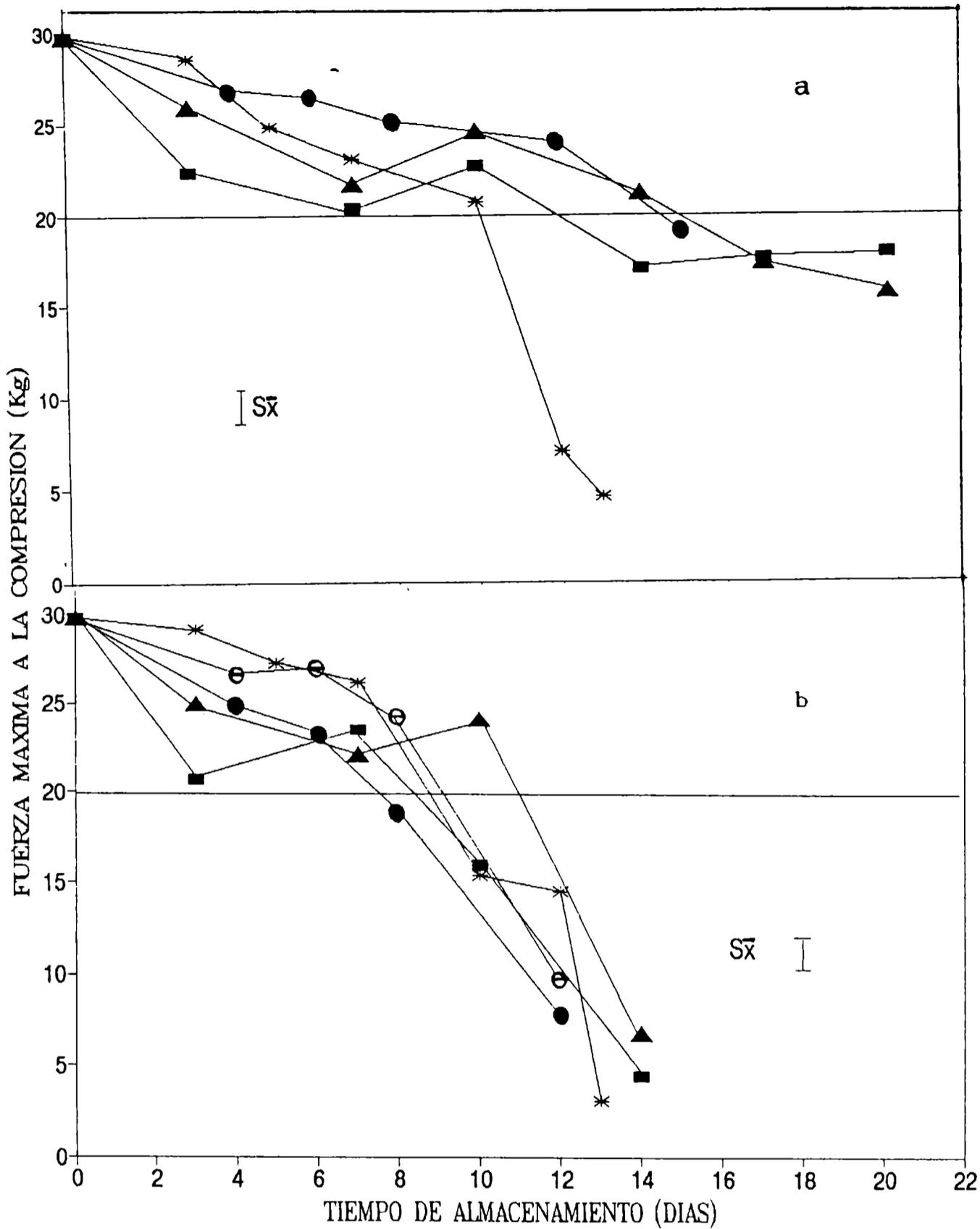


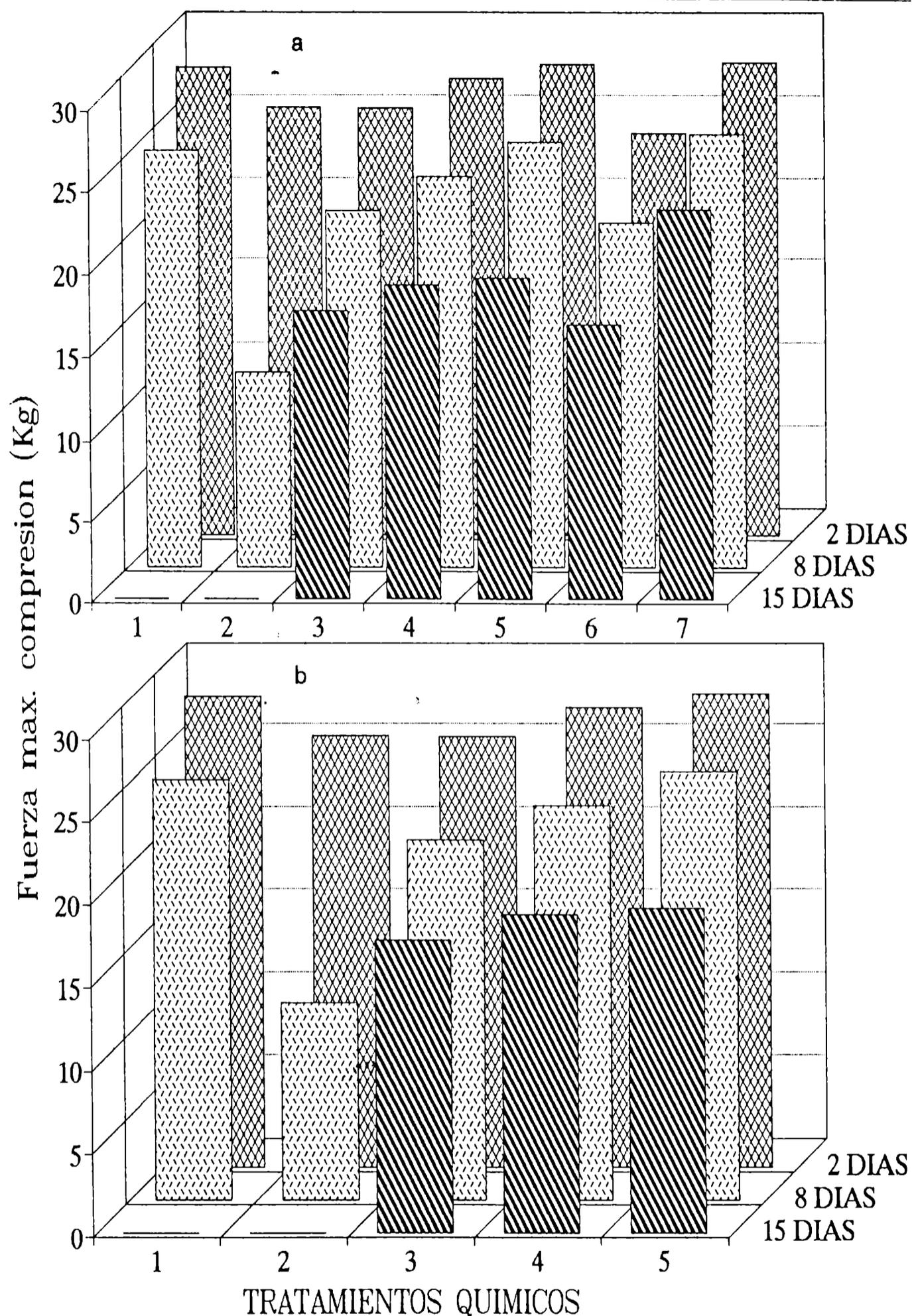
Fig. 4.4 Curva típica obtenida para un ensayo de compresión en batata pre-pelada, a pico correspondiente al tiempo inicial de almacenamiento, b 10 días de almacenamiento.

En las Fig. 4.6 a y b se puede observar que el uso de las mezclas de ácido ascórbico con cítrico y las de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  con ácido ascórbico y cítrico permiten un producto aceptable desde el punto de vista de la textura, mejorando mucho con el uso combinado de la película de baja permeabilidad al oxígeno (B900). En las Figs. 4.7 a y b se comparan para 2, 8 y 15 días de almacenamiento la efectividad de distintos tratamientos aplicados en muestras envasadas en B900 y polietileno respectivamente. Se puede observar que al comienzo del almacenamiento (2 días) todas las muestras presentan un valor elevado en la fuerza máxima a la compresión. El valor mínimo corresponde a un residuo de ácido cítrico de 743 ppm, relación que se mantiene a lo largo de todo el almacenamiento. Al cabo de 8 días (tiempo medio) la fuerza máxima de compresión en las muestras que tienen una concentración residual de  $\text{NaSO}_3\text{H}$





**Fig. 4.6:** Efecto de la aplicación de preservadores químicos en soluciones de distinta concentración y el tiempo de almacenamiento a 4°C sobre la fuerza máxima correspondiente a los ensayos de compresión en batatas pre-peladas. Comparación entre muestra control \* y tratadas con ▲ SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (110/635 ppm), ■ SO<sub>2</sub>/ácido ascórbico (211/1486), ● ácido ascórbico/ácido cítrico (1580/633 y 1730/659 ppm), envasadas en B900 (a); ▲ SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (110/635 ppm), ■ SO<sub>2</sub>/ácido ascórbico (211/1486), ● ácido ascórbico/ácido cítrico (1580/633) ⊕ ácido ascórbico/ácido cítrico (1730/659 ppm), envasadas en polietileno (b). La línea horizontal corresponde al límite de aceptación de textura de 20 Kg. de fuerza máxima.



**Fig. 4.7:** Comparación de la efectividad de los distintos tratamientos químicos sobre la textura de cilindros de batata pre-pelados a los 2, 8 y 15 días de almacenamiento, envasados en B900 (a) y polietileno (b). 1: sin tratamiento químico, 2: SO<sub>2</sub> (54 ppm), 3: SO<sub>2</sub>/ácido ascórbico (211/1486 ppm), 4: SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (110/635 ppm), 5: ácido cítrico/ácido ascórbico (633/1580 ppm), 6: ácido cítrico (743 ppm), 7: ácido ascórbico (710 ppm)

de 54 ppm disminuye marcadamente, alcanzando valores muy bajos al final del almacenamiento (15 días). Un comportamiento similar se observa en las muestras envasadas en polietileno (Fig. 4.7 b).

#### **4.5 MODIFICACION DEL COLOR DURANTE EL AMACENAMIENTO REFRIGERADO DE BASTONES DE BATATA**

El efecto del tiempo de almacenamiento a 4°C y del residuo de los distintos preservadores químicos aplicados individualmente o en mezclas en batatas pre-peladas envasadas en polietileno y B900 se presentan en las Figs. 4.8 - 4.11. Los valores de los parámetros tristímulos iniciales fueron  $L_0 = 73.43 \pm 2.16$ ,  $a_0 = 3.24 \pm 1.74$ ,  $b_0 = 30.22 \pm 1.21$ .

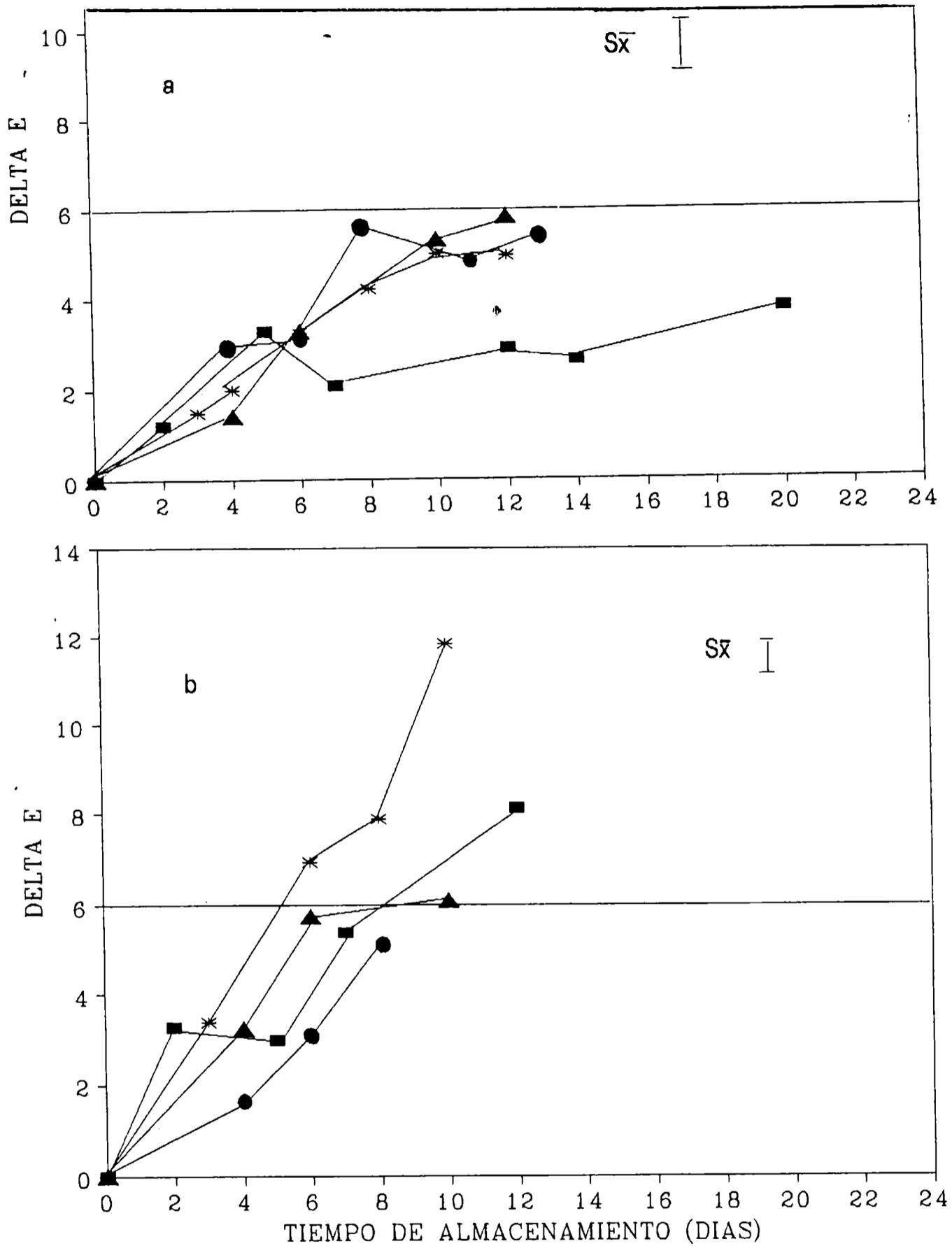
Las variaciones de color en los bastones de batata responden por un lado al oscurecimiento debido a las reacciones de pardeamiento, lo que se traduce en un aumento en el  $\Delta E$  (y una disminución en el parámetro de luminosidad L) (Figs. 4.8 y 4.9) y por otro lado a una pérdida de pigmentos amarillos lo que significa variaciones en el parámetro de cromaticidad b (Figs. 4.10 y 4.11).

A través de un test estadístico (LSD) se determinó que no existen diferencias significativas entre las muestras para una misma película tratadas con distintas concentraciones de los diferentes preservadores químicos.

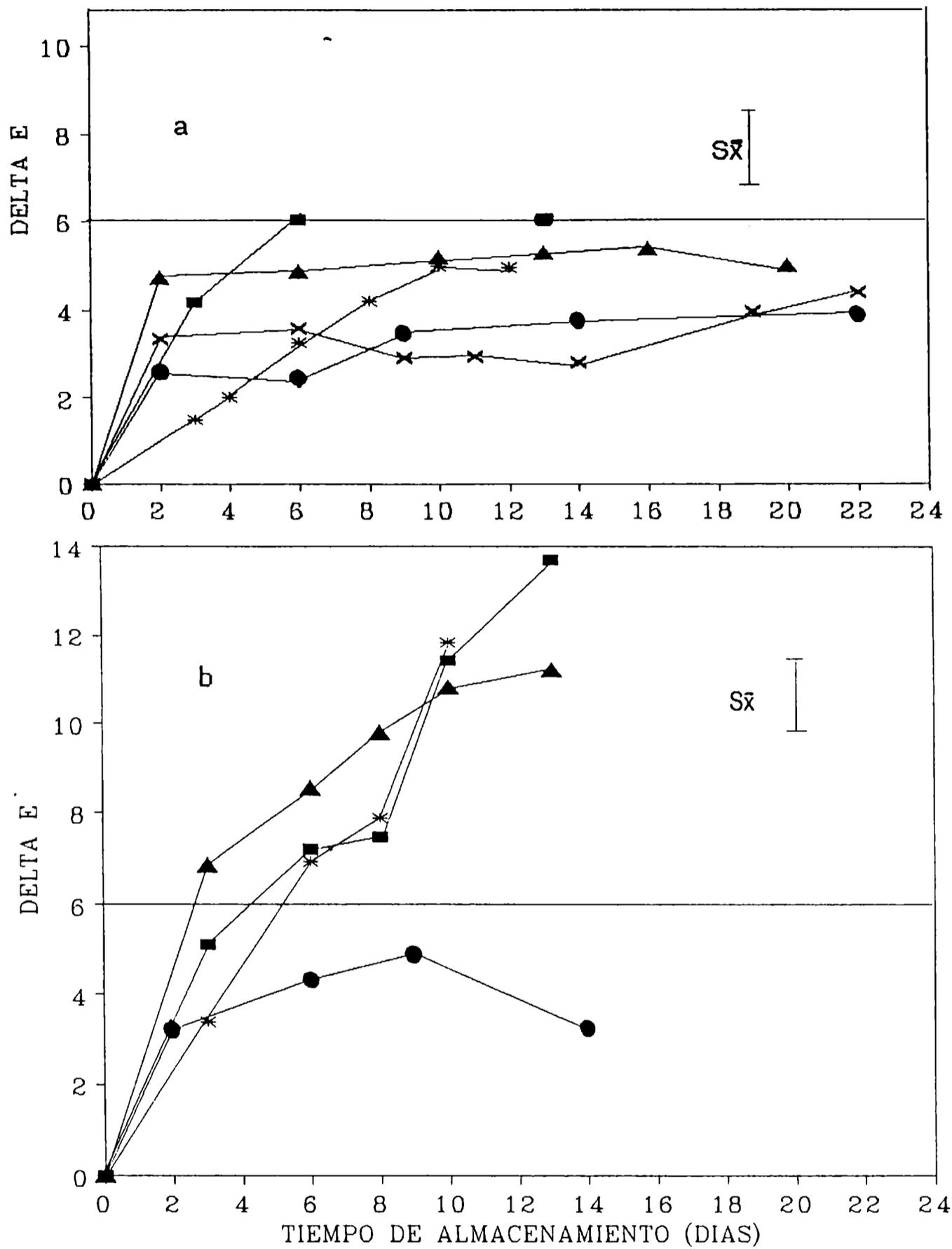
En las muestras envasadas en películas permeables al oxígeno se observa que con la aplicación de tratamientos químicos se mejora levemente la calidad del producto; sin embargo el oscurecimiento fue más pronunciado a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento (Figs. 4.8 y 4.9 b y Figs. 4.10 y 4.11 b).

Con la utilización de la película de baja permeabilidad gaseosa los cambios de color son muy bajos ( $\Delta E \leq 6$  y b constante), sobre todo con la utilización de preservadores químicos (Figs. 4.8 a - 4.11 a).

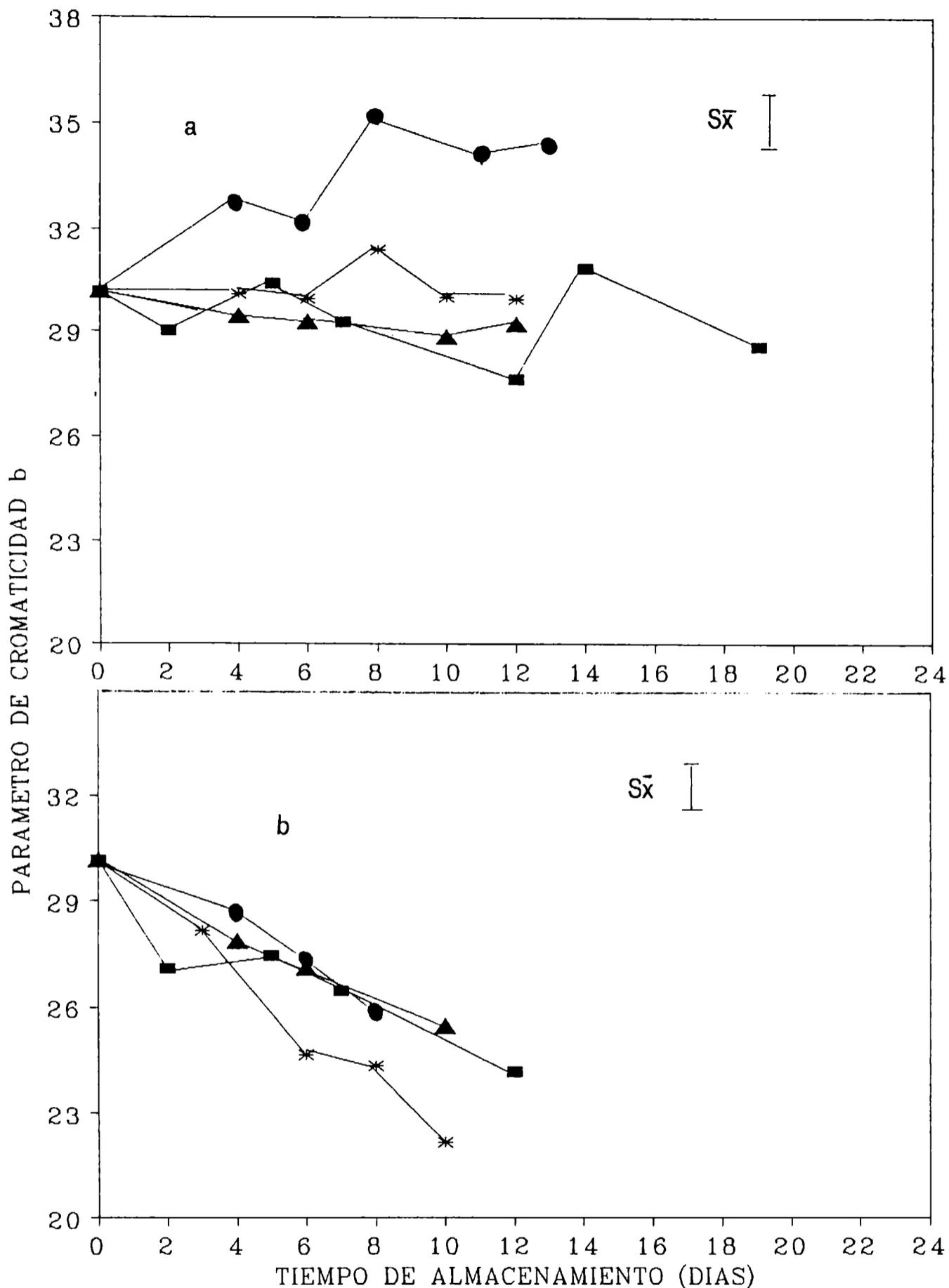
Los resultados indican que la permeabilidad de la película de envase es un factor importante en el mantenimiento del color, ya que en vacío podrían



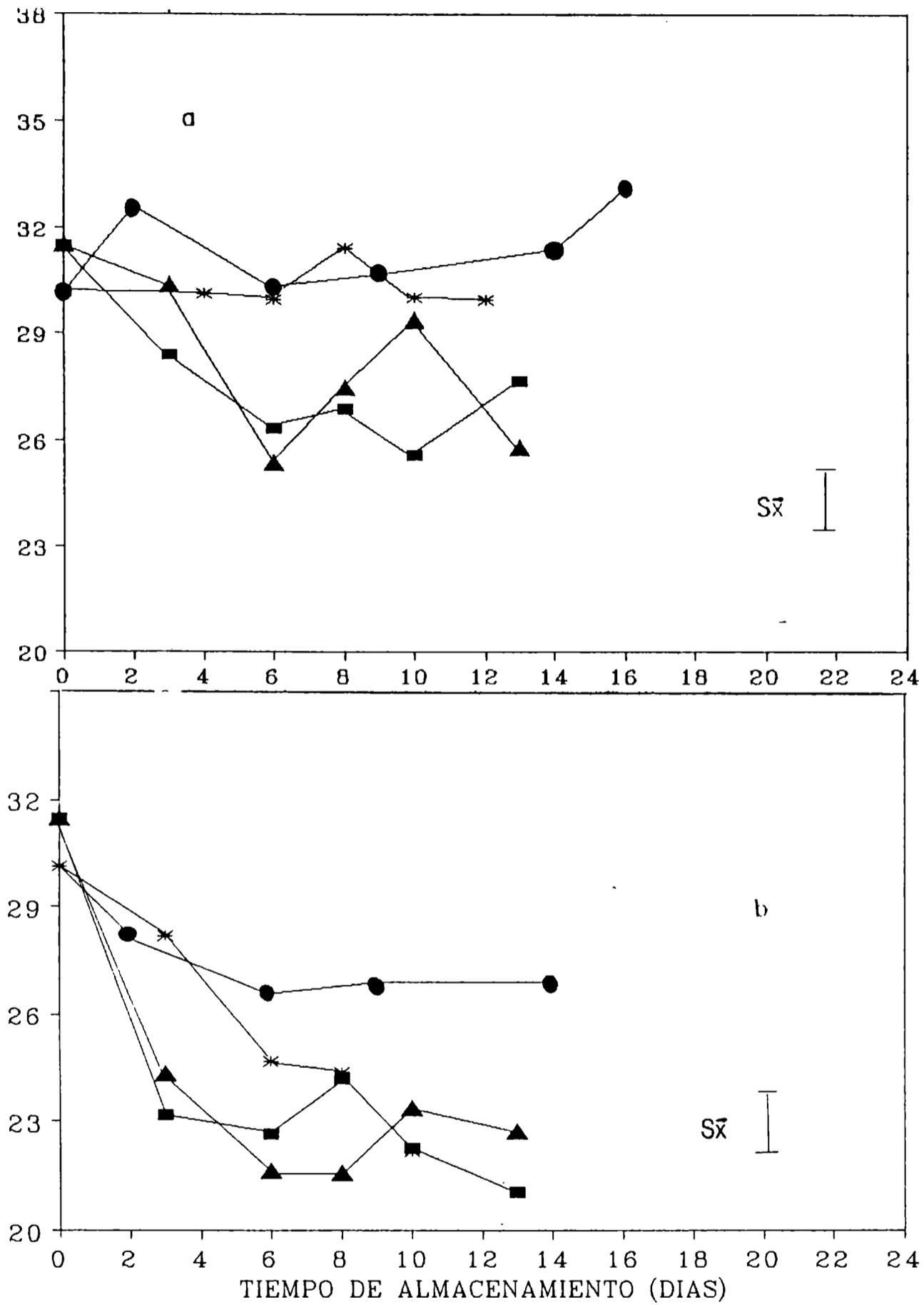
**Fig. 4.8:** Efecto de la concentración residual de preservadores químicos, de la película de envase y del tiempo de almacenamiento a 4°C sobre las modificaciones del color ( $\Delta E$ ) en bastones de batata envasados en películas plásticas. Comparación entre muestra control\* (sin tratamiento químico) y con concentraciones residuales de ■ SO<sub>2</sub> (40 ppm), ▲ ácido cítrico (459, 845, 1269 ppm), ● ácido ascórbico (568, 1148, 1749 ppm), envasadas en B900 (a) y polietileno (b).



**Fig. 4.9:** Efecto de la concentración residual de preservadores químicos, de la película de envase y del tiempo de almacenamiento a 4°C sobre las modificaciones del color ( $\Delta E$ ) en bastones de batata envasados en películas plásticas. Comparación entre muestra control \* (sin tratamiento químico) y tratadas con ■ SO<sub>2</sub>/ácido ascórbico al (202/1415 ppm), ▲ SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (104/398 ppm), ácido ascórbico/ácido cítrico ● (1470/318 ppm), × (1600/373 ppm), envasadas en B900 (a) y polietileno (b).



**Fig. 4.10:** Modificaciones del parámetro de cromaticidad b en bastones de batata tratados con distintos preservadores químicos y almacenados a 4°C en película de envase . Comparación entre muestra control \* (sin tratamiento químico) y tratadas con ■ SO<sub>2</sub> (40 ppm), ▲ ácido cítrico (459,845,1269 ppm), ● ácido ascórbico (568,1148,1749 ppm), envasadas en B900 (a) y en polietileno (b)



**Fig. 4.11:** Modificaciones del parámetro de cromaticidad b en bastones de batata tratados con distintos preservadores químicos y almacenados a 4°C en película de envase. Comparación entre muestra control \* (sin tratamiento químico) y tratadas con ■ SO<sub>2</sub>/ácido ascórbico (202/1415 ppm), ▲ SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (104/398 ppm), ácido ascórbico/ácido cítrico ● (1600/373 y 1730/659 ppm), envasadas en B900 y (a) polietileno (b).

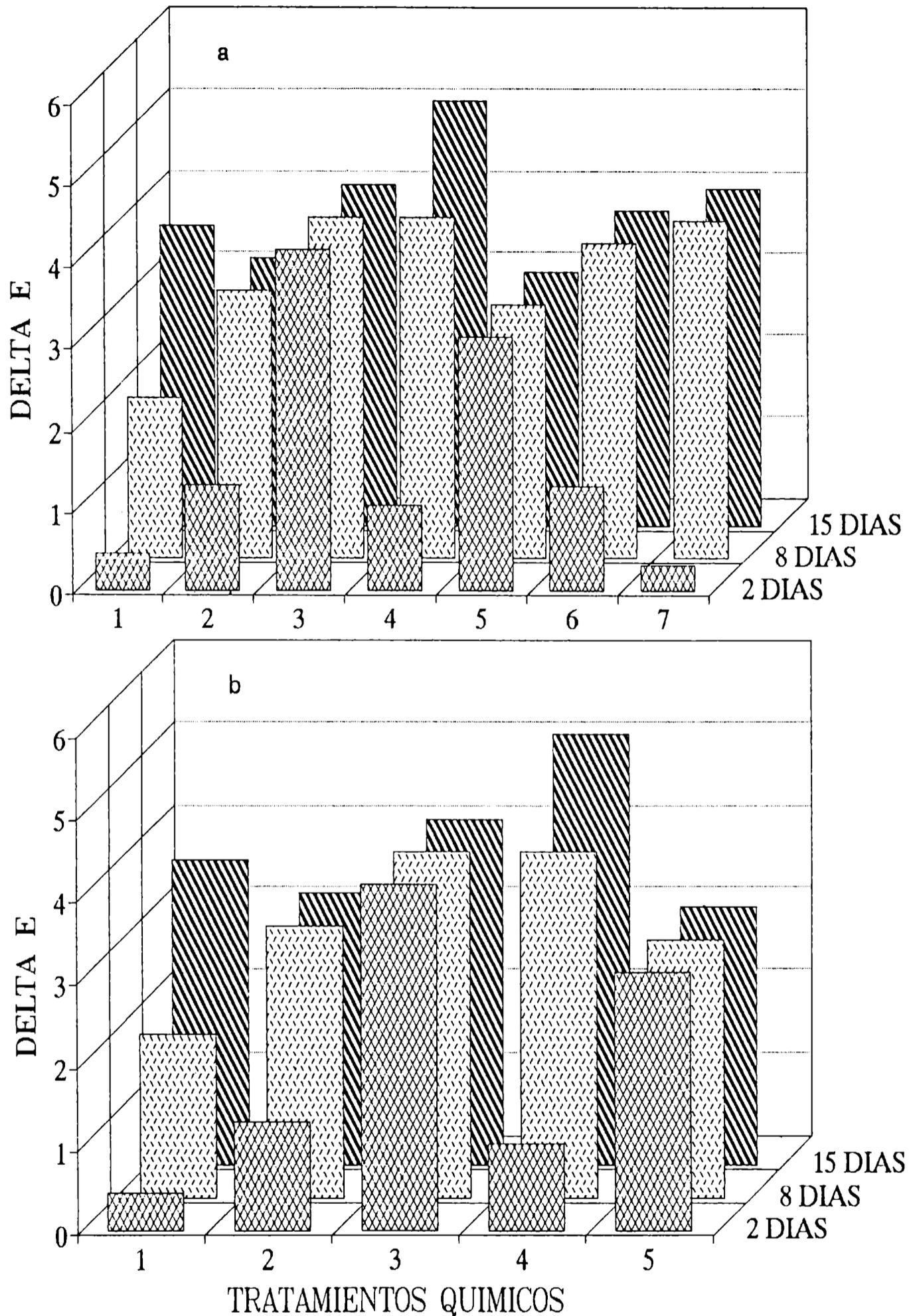
utilizarse bajos residuos de preservadores químicos sin que el color se vea prácticamente afectado.

Se obtuvieron muy buenos resultados con la utilización de las mezclas de bisulfito de sodio, ácido ascórbico y ácido cítrico en las distintas combinaciones estudiadas (Figs. 4.9 y 4.11).

La Figs. 4.12 a y b compara la efectividad de distintos tratamientos químicos sobre los parámetros de color ( $\Delta E$ ), para 2, 8 y 15 días de almacenamiento. En muestras envasadas en B900 (Fig. 4.12 a) se puede observar que los bastones con concentraciones residuales con ácido ascórbico / ácido cítrico (1470/318 ppm) y  $\text{NaSO}_3\text{H}$  / ácido ascorbico (202/1415 ppm), mantienen los valores de  $\Delta E$  altos al final del almacenamiento (15 días), a diferencia de los demás tratamientos cuyos  $\Delta E$  aumentan pronunciadamente. El comportamiento de los preservadores es similar en muestras envasadas en polietileno (Fig. 4.12 b), aunque con valores de  $\Delta E$  más altos que en batatas envasadas en B900 a lo largo de todo el almacenamiento.

La Tabla 4.3 presenta las variaciones porcentuales en los parámetros de color que sufren los bastones de batata almacenados durante 15 días en película B900, luego de una hora de abrirse el paquete.  $L_i$ ,  $a_i$  y  $b_i$  representan los valores leídos al cabo de 15 días de almacenamiento inmediatamente después de romper el vacío.

Analizando el parámetro L puede observarse que el mayor oscurecimiento al cabo de 1 h de exposición al oxígeno del aire es el de la muestra sin tratamiento químico. Las menores variaciones de color se presentan en las muestras tratadas con bisulfito de sodio solo o en mezclas.



**Fig. 4.12:** Comparación de la efectividad de los distintos tratamientos químicos sobre los parámetros de color ( $\Delta E$ ) en bastones de batata pre-pelados a los 2, 8 y 15 días de almacenamiento, envasados en B900 (a) y polietileno (b). 1: sin tratamiento químico, 2:  $SO_2$  (40 ppm), 3:  $SO_2$ /ácido ascórbico al (202/1415 ppm), 4:  $SO_2$ /ácido cítrico (104/398 ppm), 5: ácido ascórbico/ácido cítrico (1470/318 ppm), 6: ácido cítrico (459 ppm), 7: ácido ascórbico (568 ppm).

**Tabla 4.3:** Variación porcentual de los parámetros L, a y b en los bastones de batata expuestos al oxígeno durante 1 h luego de abrirse los paquetes de B900 con los distintos tratamientos químicos.

Tratamiento aplicado a los bastones de batata	$(L - L_i)/L_i$ (%)	$(a - a_i)/a_i$ (%)	$(b - b_i)/b_i$ (%)
control (sin tratamiento químico)	16.09	44.22	23.99
NaSO <sub>3</sub> H (40 ppm)	4.12	49.22	12.8
Acido cítrico (845 ppm)	15.33	13.94	20.76
Acido ascórbico (1148 ppm)	13.01	34.79	16.98
Ac. ascórbico/cítrico (1600/373 ppm)	13.84	38.17	20.17
Ac. cítrico/NaHSO <sub>3</sub> (398/104 ppm)	4.47	38.63	9.04
Ac. ascórbico/NaHSO <sub>3</sub> (1415/202 ppm)	7.56	24.15	12.59

En la Fig. 4.13 a se muestran bastones de batatas envasados en ambas películas (polietileno y B900) al inicio del almacenamiento a 4°C, no existiendo ningún tipo de diferencias entre ambos.

En la Fig. 4.13 b se observan muestras envasadas en polietileno tratadas con solución al 0.5% de ácido cítrico (450 ppm), ácido ascórbico (568 ppm) y bisulfito de sodio (40 ppm) al cabo de 7 días de almacenamiento. A partir de este tiempo se puede ver el efecto de la película de envase, observándose un oscurecimiento en las muestras almacenadas en polietileno. Se pueden observar excelentes resultados con el uso de mezclas. Las muestras envasadas en B900 (Fig. 4.13 c) no presentaron diferencias en el color.

Al cabo de 11 días de almacenamiento las muestras envasadas en polietileno mostraron un aspecto totalmente deteriorado y con oscurecimiento (Fig. 4.13 d). Se pudo observar hinchamiento leve en los envases de B900 por presencia de gas, para la muestra control y las tratadas con los ácidos cítrico, ascórbico y bisulfito de sodio aplicados en forma individual.

A los 16 días de almacenamiento el hinchamiento en los envases de B900 fue bien pronunciado, a excepción de los de la muestra tratada con la mezcla

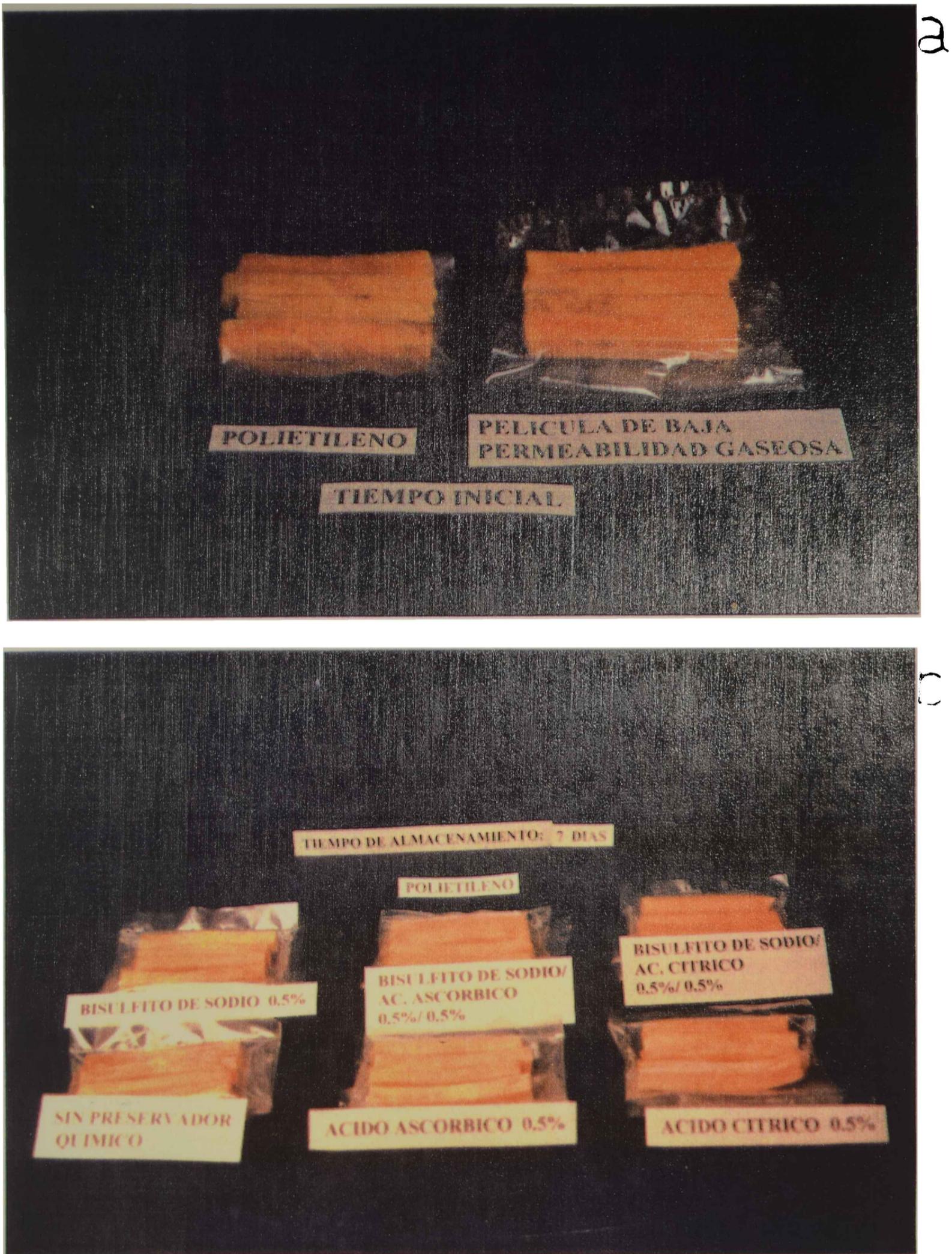
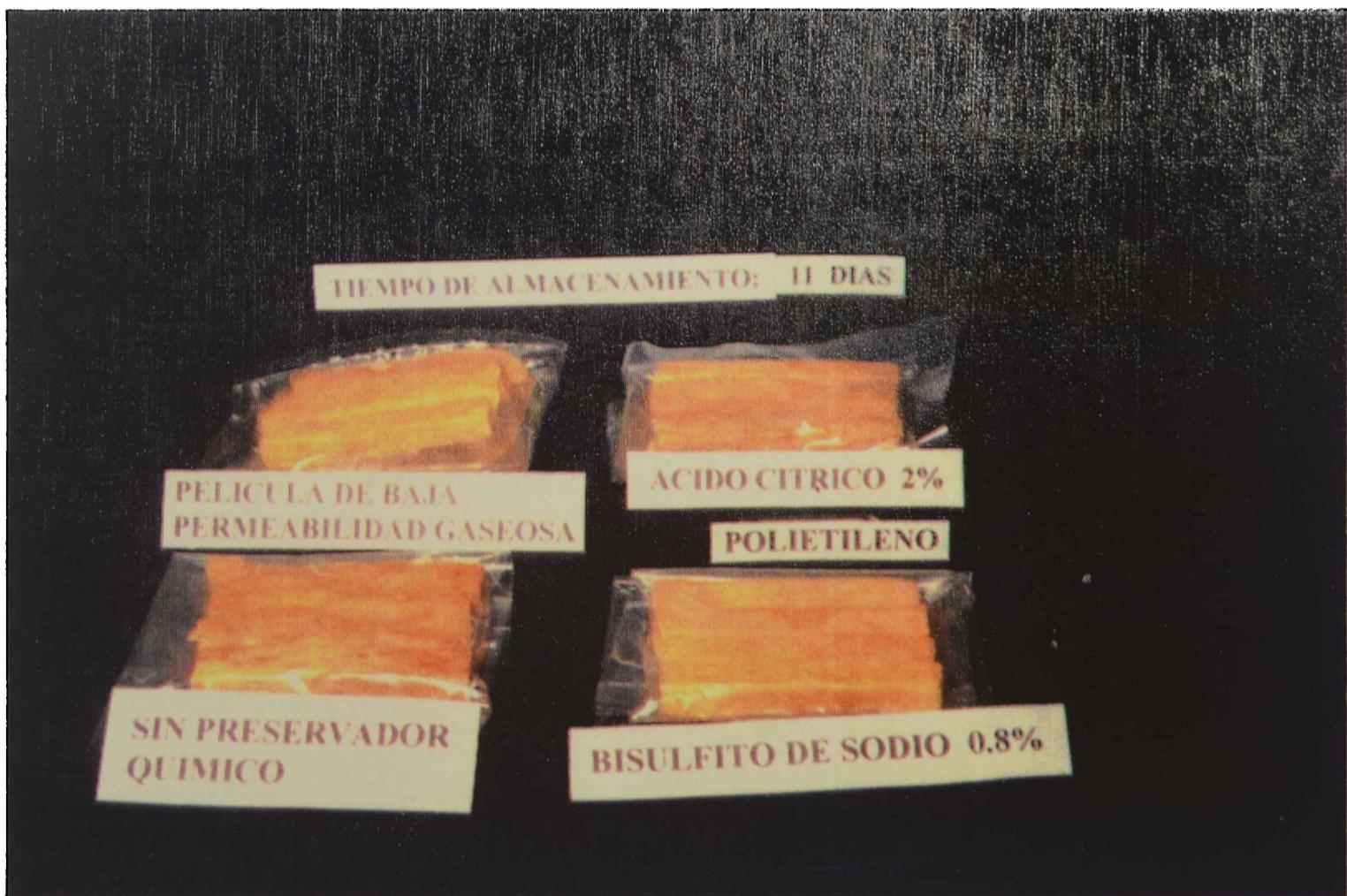


Fig. 4.13: Bastones de batata pre-pelados almacenados a 4 C en película B900 y en polietileno. Tiempo inicial (a) y 7 días de almacenamiento (b).

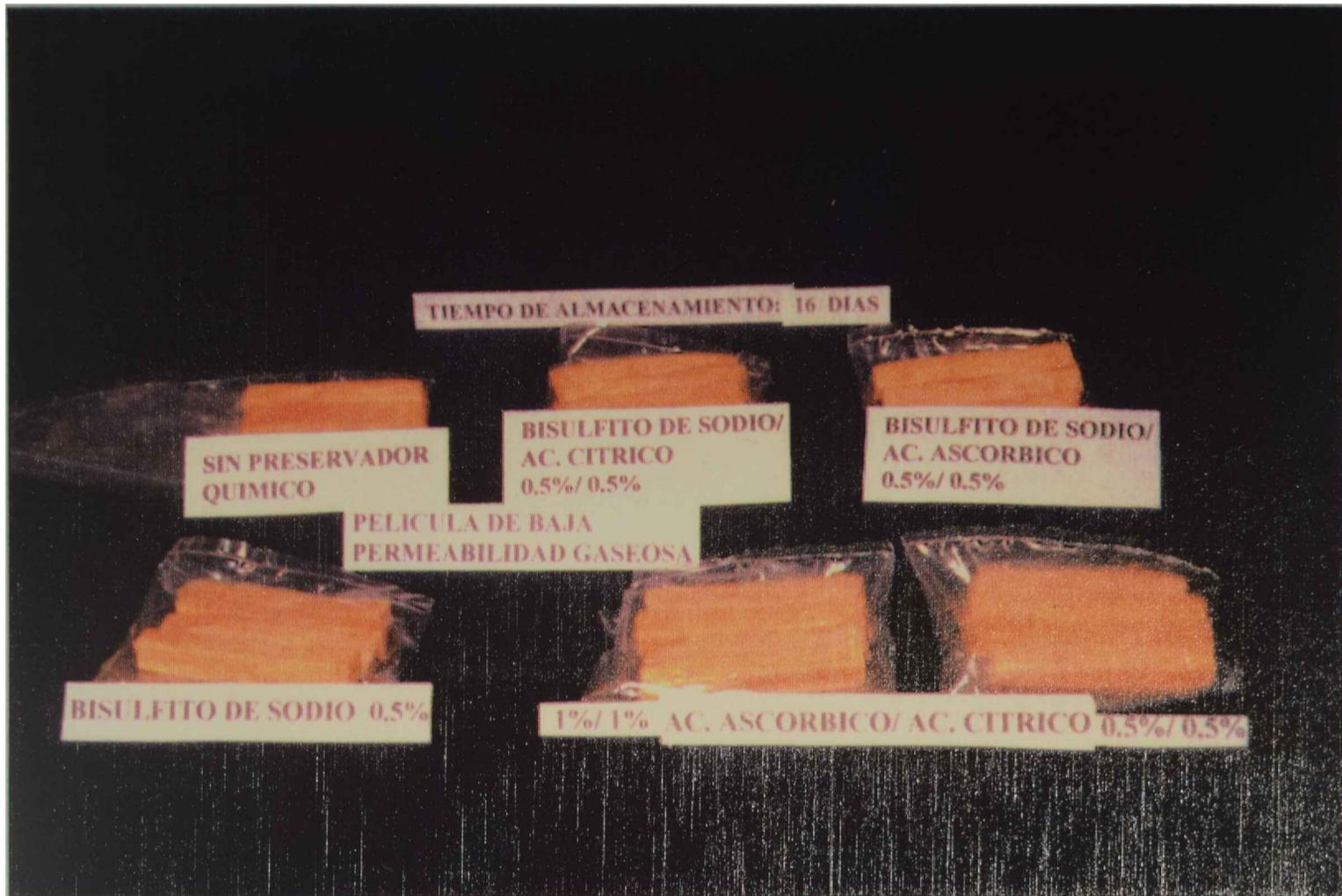


C

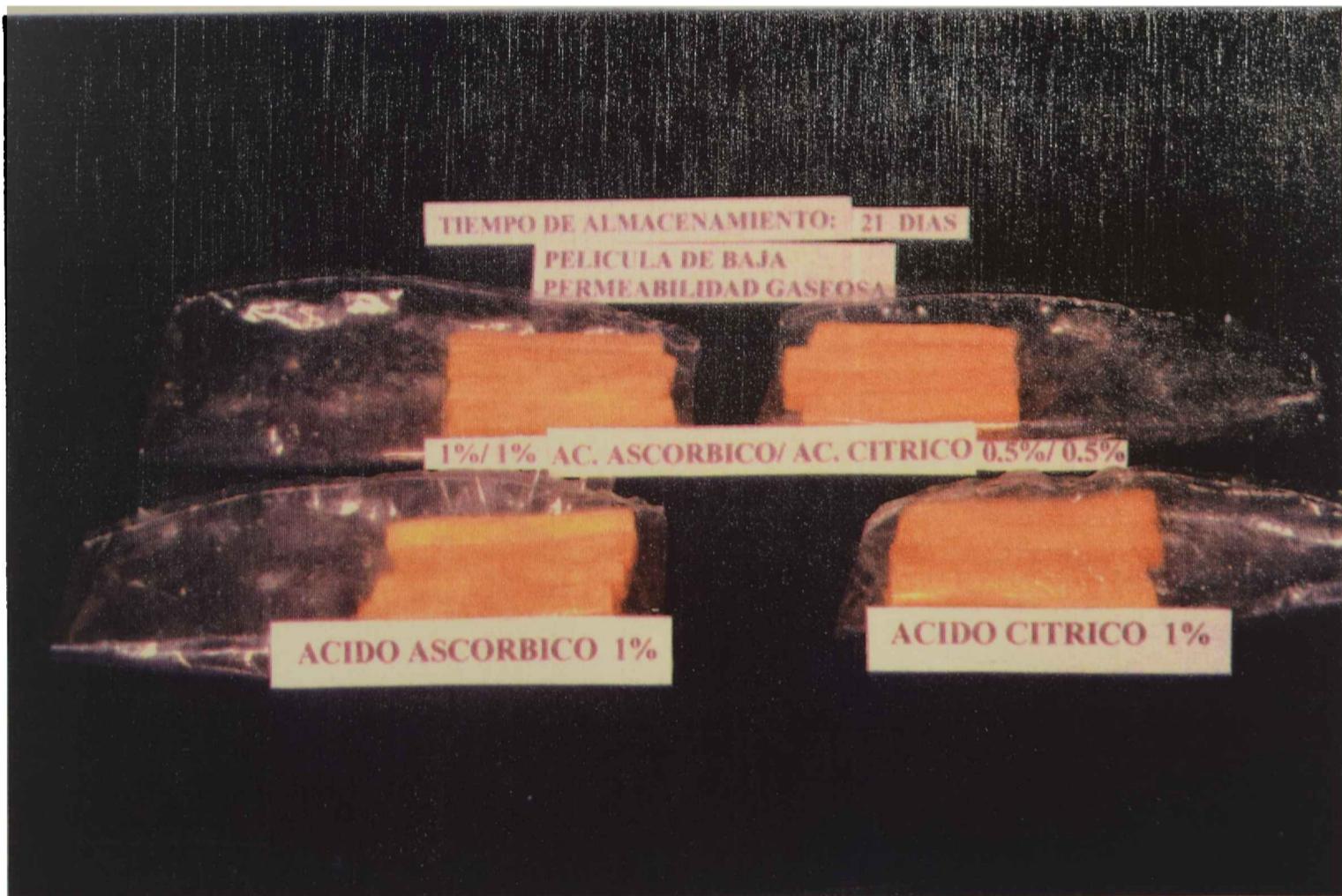


D

Fig. 4.13: Bastones de batata pre-pelados almacenados a 4 C en película B900 y en polietileno. Tiempo de almacenamiento: 7 días (c) y 11 días (d).



e



f

**Fig. 4.13:** Bastones de batata pre-pelados almacenados a 4 C en película B900 y en polietileno. Tiempo de almacenamiento 16 días (e) y 21 días (f).

ácido ascórbico/ácido cítrico (1600/373 ppm) y con el  $\text{HSO}_3\text{Na}$  aplicado sólo o en las mezclas analizadas (Fig. 4.13 e). Estas mismas muestras alcanzaron 21 días de almacenamiento, no presentando signos notables de deterioro de sus atributos de calidad, salvo la presencia de una leve cantidad de exudado (Fig. 4.13 f). Superados estos tiempos de almacenamiento (26 días) los signos de deterioro microbiano se hicieron evidentes, también aumentando la cantidad de exudado y el hinchamiento de los paquetes, a pesar de que el color se mantuvo como al comienzo del almacenamiento.

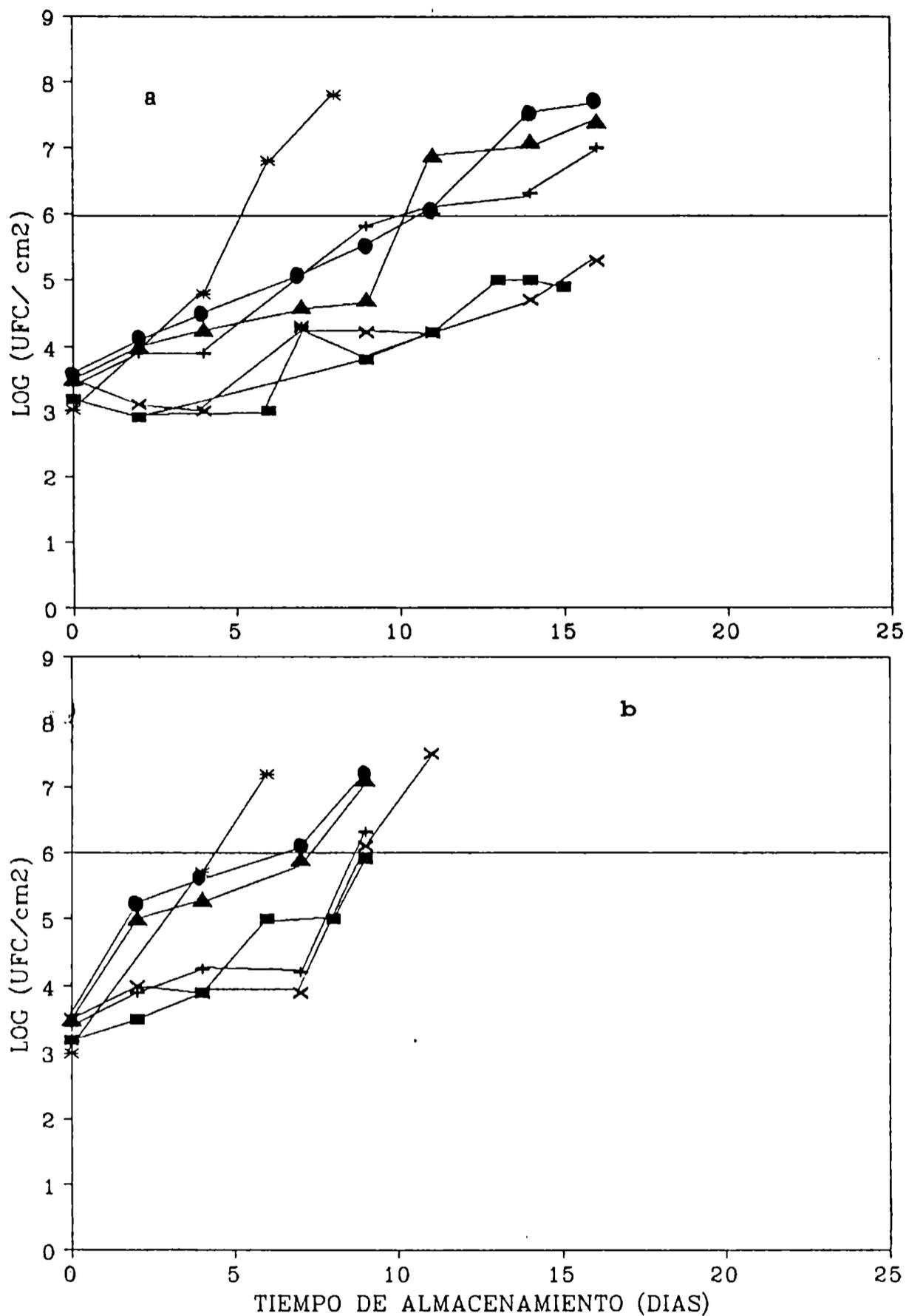
#### **4.6 DESARROLLO MICROBIANO DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE BASTONES DE BATATA REFRIGERADOS A 4°C.**

Los recuentos microbianos totales (mesófilos y psicrótrofos) en bastones de batata tratados con distintos preservadores químicos sólo o en mezclas, así como los correspondientes controles, envasados en película de polietileno o B900 durante su almacenamiento a 4°C se muestran en las Fig. 4.14 - 4.17. Los valores informados corresponden a un mínimo de tres experimentos.

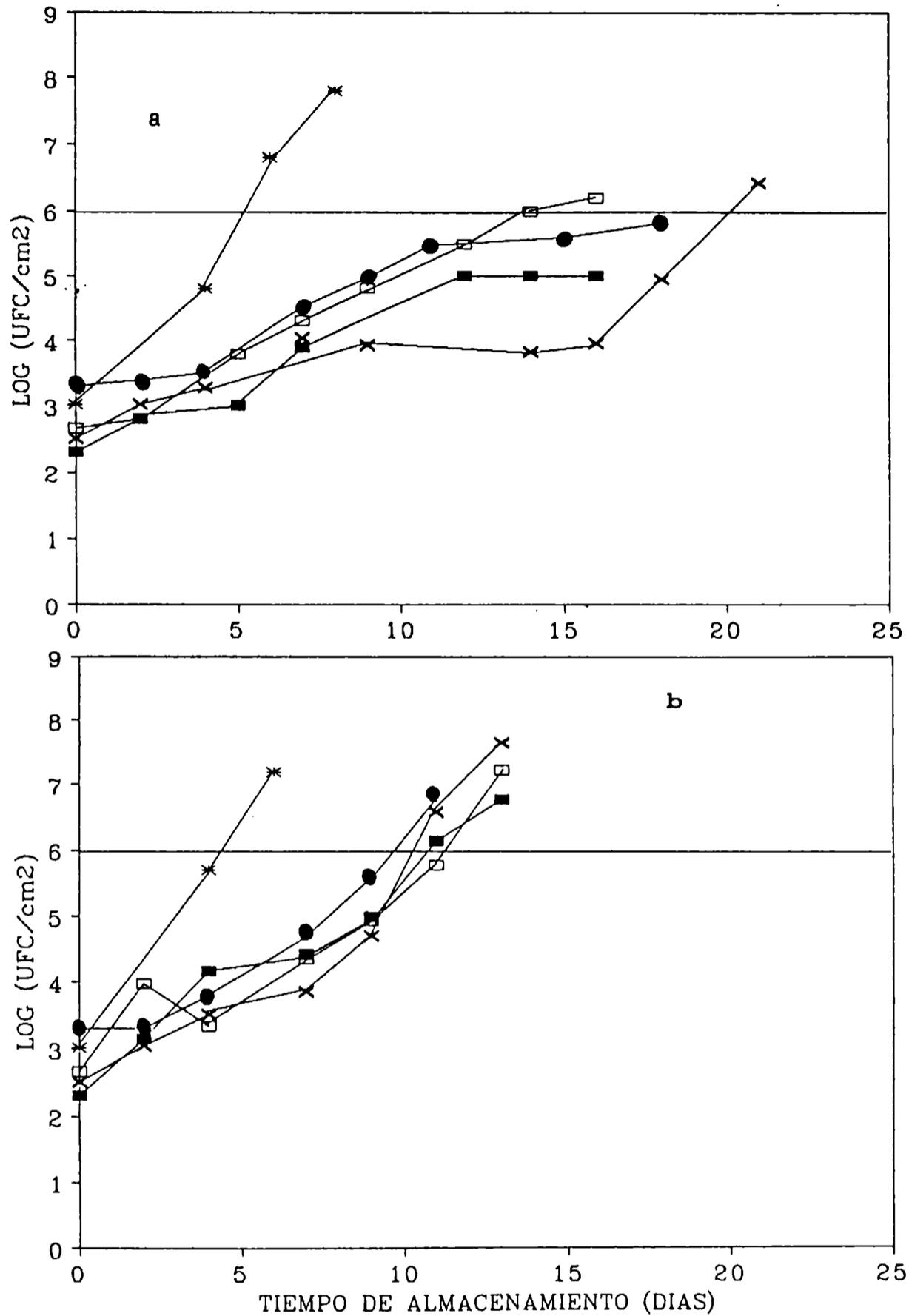
Muchos autores afirman que el deterioro microbiano es el principal factor que limita la vida útil del producto en polietileno (Fuller y col., 1965; Lund, 1968, Giannuzzi y col., 1988). Recuentos microbianos de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup> representan el límite de calidad microbiológica para las batatas pre-peladas refrigeradas.

En las muestras envasadas en polietileno se observó un significativo aumento de la población microbiana. Una concentración residual de bisulfito de sodio de 40 ppm permitió lograr valores aceptables de población microbiana al cabo de 7 a 10 días en polietileno. Los ácidos cítrico y ascórbico permitieron períodos de 6 a 9 días, según las concentraciones usadas (Figs. 4.14 y 4.16 b).

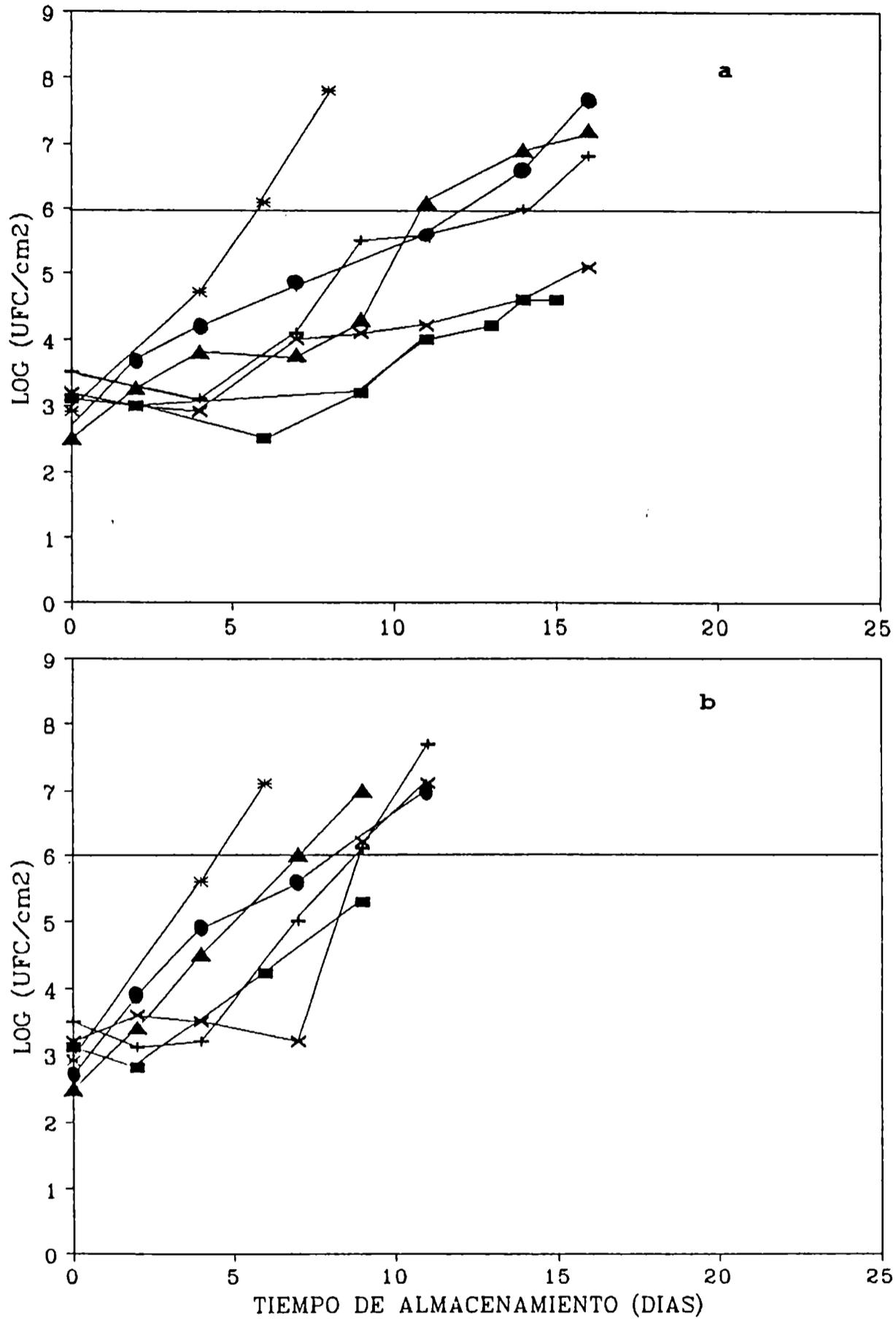
La utilización de mezclas de ácido ascórbico/ácido cítrico (1470/318 ppm) y (1580/633 ppm) extendió a más de 11 días el tiempo al cual se alcanzaron recuentos aceptables de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup>. Resultados semejantes se obtuvieron con



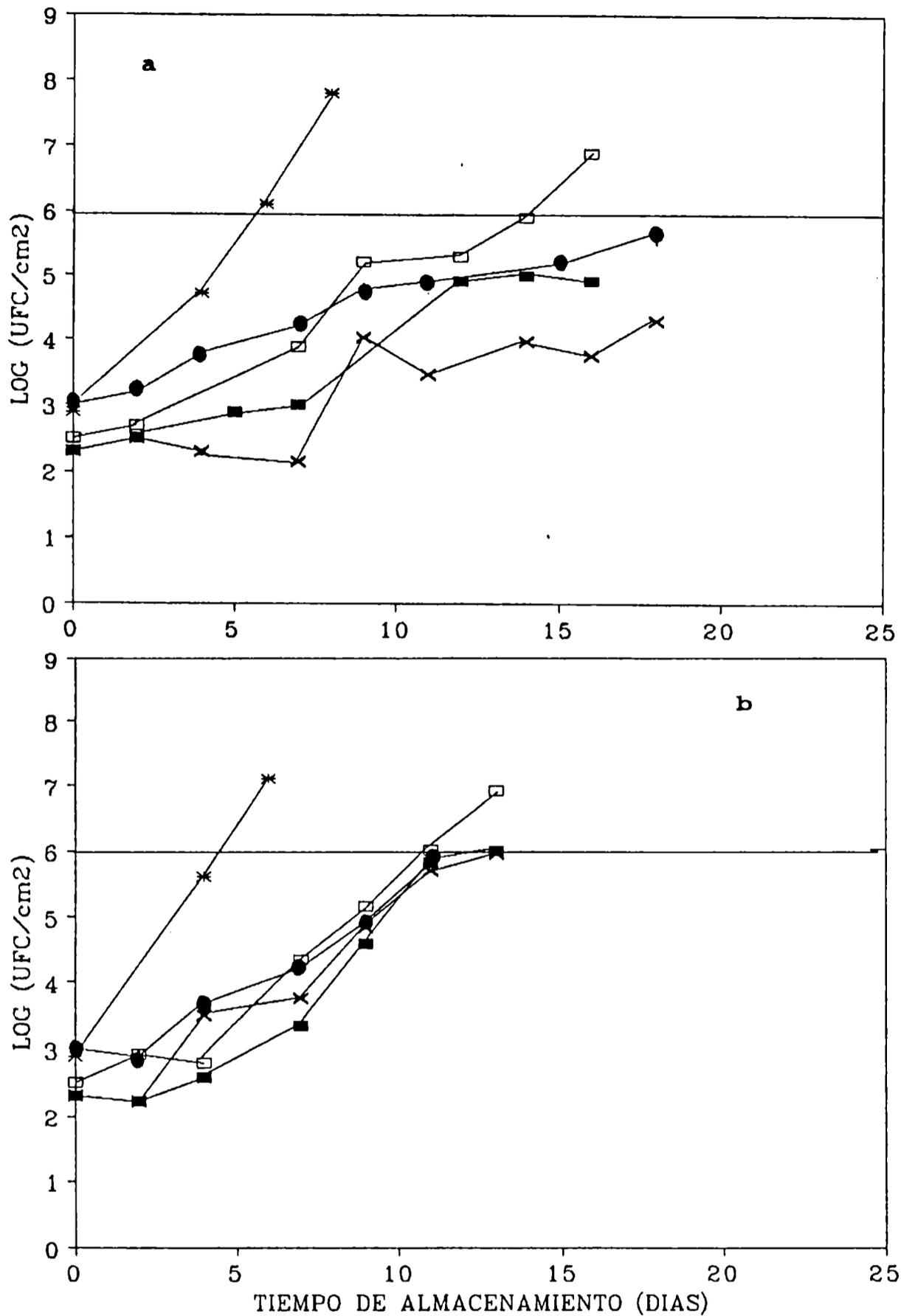
**Fig. 4.14:** Desarrollo de microorganismos mesófilos totales en bastones de batata tratados con soluciones de diferentes preservadores químicos: \* muestra control (sin tratamiento químico), ■ SO<sub>2</sub> (40 ppm), ácido cítrico ▲ (1269 ppm) y ● (845 ppm), ácido ascórbico x (1749 ppm) y + (1148 ppm) y almacenados a 4 °C en B900 (a) y polietileno (b). El valor de 6 LOG (UFC/cm<sup>2</sup>) en la ordenada indica el límite de aceptabilidad para el desarrollo microbiano.



**Fig. 4.15:** Desarrollo de microorganismos mesófilos totales en bastones de batata tratados con soluciones de diferentes preservadores químicos: \* muestra control (sin tratamiento químico), ácido ascórbico/ácido cítrico ■ (1600/373 ppm) y □ (1470/318 ppm), ● SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (104/398 ppm), x ácido ascórbico (202/1415 ppm) y almacenadas a 4°C en B900 (a) y polietileno (b). El valor de 6 LOG (UFC/cm<sup>2</sup>) en la ordenada indica el límite de aceptabilidad para el desarrollo microbiano.



**Fig. 4.16:** Desarrollo de microorganismos psicrótrofos en bastones de batata tratados con soluciones de diferentes preservadores químicos: \* muestra control (sin tratamiento químico), ■ SO<sub>2</sub> (40 ppm), ácido cítrico ▲ (1269 ppm) y ● (845 ppm), ácido ascórbico x (1749 ppm) y + (1148 ppm) y almacenados a 4 °C en B900 (a) y polietileno (b). El valor de 6 UFC/cm<sup>2</sup> en la ordenada indica el límite de aceptabilidad para el desarrollo microbiano.



**Fig. 4.17:** Desarrollo de microorganismos psicrótrofos en bastones de batata tratados con soluciones de diferentes preservadores químicos: \* muestra control (sin tratamiento químicos), ácido ascórbico/ácido cítrico ■ (1600/373 ppm) y □ (1470/318 ppm), ● SO<sub>2</sub>/ácido cítrico (104/398 ppm), x ácido ascórbico (202/1415 ppm) y almacenadas a 4°C en B900 (a) y polietileno (b). El valor de 6 LOG (UFC/cm<sup>2</sup>) en la ordenada indica el límite de aceptabilidad para el desarrollo microbiano.

las mezclas de  $\text{HSO}_3\text{Na}$  / ácido ascórbico (202/1415 ppm) y  $\text{HSO}_3\text{Na}$  / ácido cítrico (104/398 ppm) (Fig. 4.15 y 4.17 b), alcanzándose recuentos levemente más bajos que si los preservadores se aplicaban en forma individual.

Por otra parte, la utilización de película B900 junto con la aplicación individual de los ácidos cítrico o ascórbico permitieron alcanzar recuentos menores de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup> para un tiempo de almacenamiento superior a los 11-18 días (Fig. 4.14 y 4.16 a), alcanzándose más de 20 días con la utilización de bisulfito de sodio.

Períodos de almacenamiento superiores a 20 días se alcanzaron con la aplicación de las mezclas de  $\text{HSO}_3\text{Na}$  / ácido ascórbico y  $\text{HSO}_3\text{Na}$  / ácido cítrico y concentraciones residuales de ácido ascórbico / ácido cítrico de 1600 / 373 ppm (Fig. 4.15 - 4.17 a), representando una alternativa tecnológica muy satisfactoria desde el punto de vista del crecimiento microbiano.

#### 4.6.1 Modelado matemático del crecimiento microbiano

Para analizar la acción de los preservadores químicos sobre los distintos parámetros de crecimiento microbiano se utilizaron diversos modelos matemáticos, que describen el comportamiento de los microorganismos. Estos modelos incluyen expresiones que señalan cómo la población bacteriana cambia con el tiempo y cómo es influenciada por las condiciones del medio (Whiting y Buchanan, 1994).

Los modelos matemáticos pueden proveer una primera estimación del crecimiento microbiano, de su supervivencia o inactivación.

El crecimiento exponencial microbiano, es generalmente representado como el logaritmo de la medida relativa de población bacteriana ( $y = \log(N/N_0)$ ) en función del tiempo.

Las tres fases del crecimiento microbiano (fase de latencia, de crecimiento exponencial y estacionaria) pueden describirse a través de tres parámetros: la velocidad específica máxima de desarrollo ( $\mu_m$ ) definida como la tangente en el

punto de inflexión, duración de la fase de latencia ( $\theta$ ) que es definida como la intersección de la tangente con el eje del tiempo, y la asíntota  $\log(N_{\infty}/N_0)$  que es el máximo valor alcanzado de recuentos.

La expresión más simple del crecimiento microbiano es expresada a través de un modelo matemático lineal que representa el crecimiento exponencial (Fig. 4.18 a), como se indica a continuación:

$$\log N = \log N_0 + \mu(t - \theta) \quad t \leq t_s$$

donde  $t_s$  es el tiempo para alcanzar la fase estacionaria

Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado varios modelos más complejos de crecimiento microbiano entre los cuales los más conocidos son los modelos de Gompertz y Logístico (Gibson y col. 1987). Estos modelos describen el desarrollo microbiano mediante curvas sigmoideas a través de parámetros matemáticos relacionados con los parámetros biológicos mencionados ( $\mu$  y  $\theta$ ).

La ecuación de Gompertz (Fig.4.18 b) es una expresión que contiene cuatro parámetros. La curva que se obtiene, asimétrica y sigmoidea se puede describir como:

$$\log N = A + C \exp(-\exp(-B(t - M)))$$

donde  $N$  son las UFC/cm<sup>2</sup> a un tiempo  $t$ ,  $A$  es el recuento asintótico cuando el tiempo decrece indefinidamente,  $C$  es el incremento asintótico en el recuento cuando el tiempo aumenta indefinidamente,  $B$  es un coeficiente que indica la pendiente en el punto de inflexión,  $M$  es el tiempo al cual aparece el punto de inflexión. Con estos parámetros se pueden calcular la duración de la fase de latencia y la velocidad específica de crecimiento.

Para obtener el punto de inflexión de la curva ( $y = \log N - A$ ), se calcula la segunda derivada de la función con respecto a  $t$ :

$$\frac{dy}{dt} = -CB \exp(-\exp(-B(t-M))) \exp(-B(t-M))$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = CB^2 \exp(-\exp(-B(t-M))) \exp(-B(t-M)) (\exp(B(t-M)) - 1)$$

En el punto de inflexión, donde  $t=ti$  la derivada segunda es igual a cero.

$$\frac{d^2y}{dt^2} = 0 \therefore ti = M$$

La expresión para la máxima velocidad específica de crecimiento se calcula a partir de la primera derivada en el punto de inflexión:

$$\mu = \left( \frac{dy}{dt} \right)_{ii} = \frac{BC}{e}$$

El parámetro B en la ecuación de Gompertz puede ser sustituido por  $B = \mu e/C$ . La descripción de la recta tangente a través del punto de inflexión es:

$$y = \mu t + \frac{C}{e} - \mu ti$$

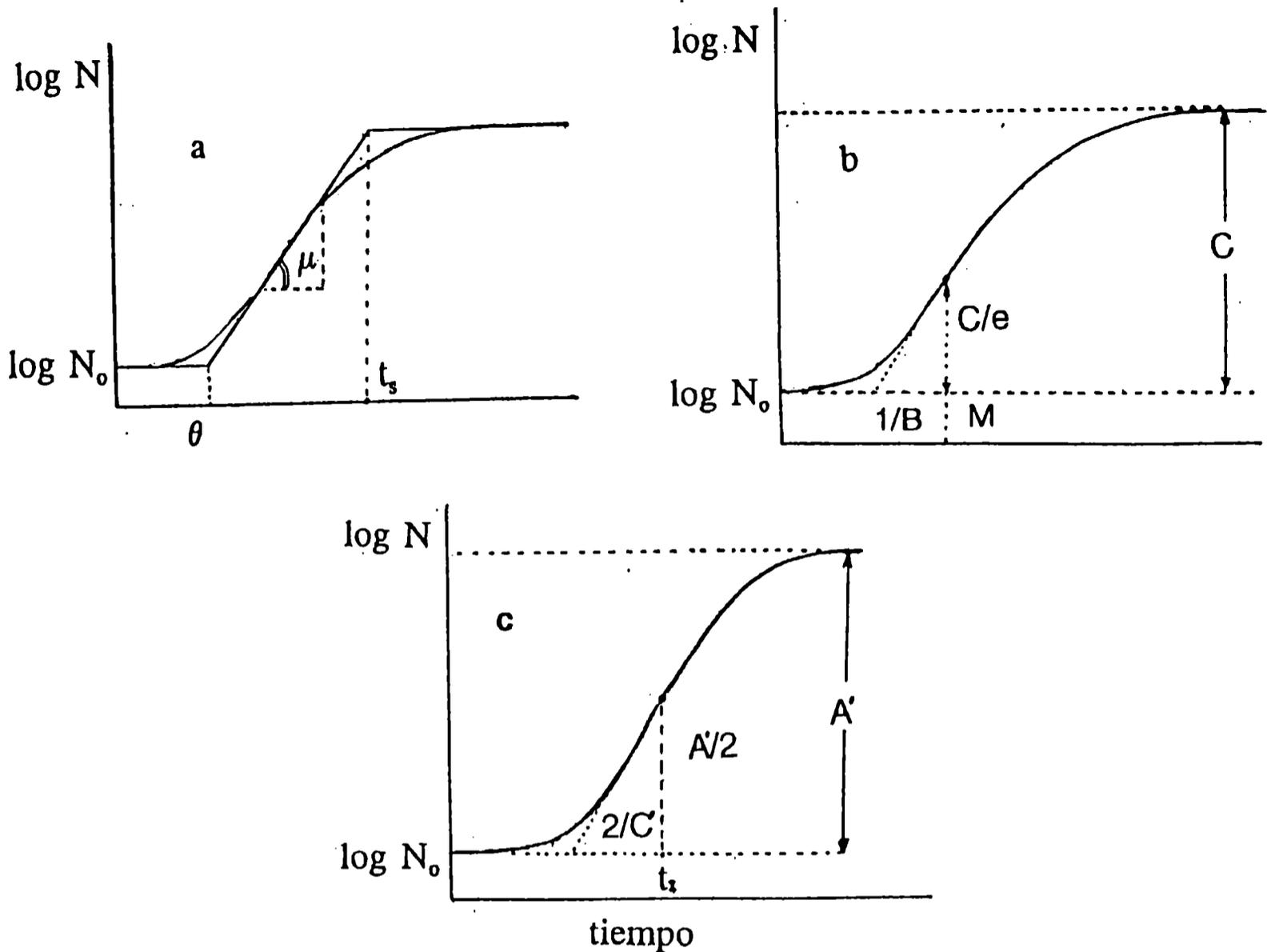
donde e es la base de los logaritmos neperianos.

El tiempo de latencia se define como la intersección de la tangente con el eje X (tiempo).

$$0 = \mu \theta + \frac{C}{e} - \mu ti$$

$$\therefore \theta = M \left( \frac{1}{B} \right)$$

La ecuación de Gompertz es muy utilizada porque presenta en general mejor ajuste que otras ecuaciones sigmoideas.



**Fig. 4.18:** Modelos de crecimiento microbiano (N: número de microorganismos, UFC/cm<sup>2</sup> vs. tiempo; N<sub>0</sub>: número inicial de microorganismos en UFC/cm<sup>2</sup>. (a) Modelo lineal. μ: velocidad específica de desarrollo (1/día), θ: tiempo de latencia (día), t<sub>s</sub>: tiempo necesario para alcanzar la fase estacionaria. (b) Modelo de Gompertz. (c) Modelo logístico.

Otro modelo muy utilizado es el modelo logístico (Fig. 4.18 c), que se expresa como:

$$\log N = N_0 + \frac{A'}{(1 + \exp(B' - C' \cdot t))}$$

donde N son las UFC/cm<sup>2</sup>, N<sub>0</sub> es el log del número inicial de microorganismos, A' es el log de los recuentos asintóticos a tiempos largos (log UFC/cm<sup>2</sup>), B' es un parámetro adimensional y C' se mide en días<sup>-1</sup>. Los parámetros biológicos se definen a partir de los parámetros matemáticos del modelo en la misma forma

que se desarrolló para el modelo de Gompertz.

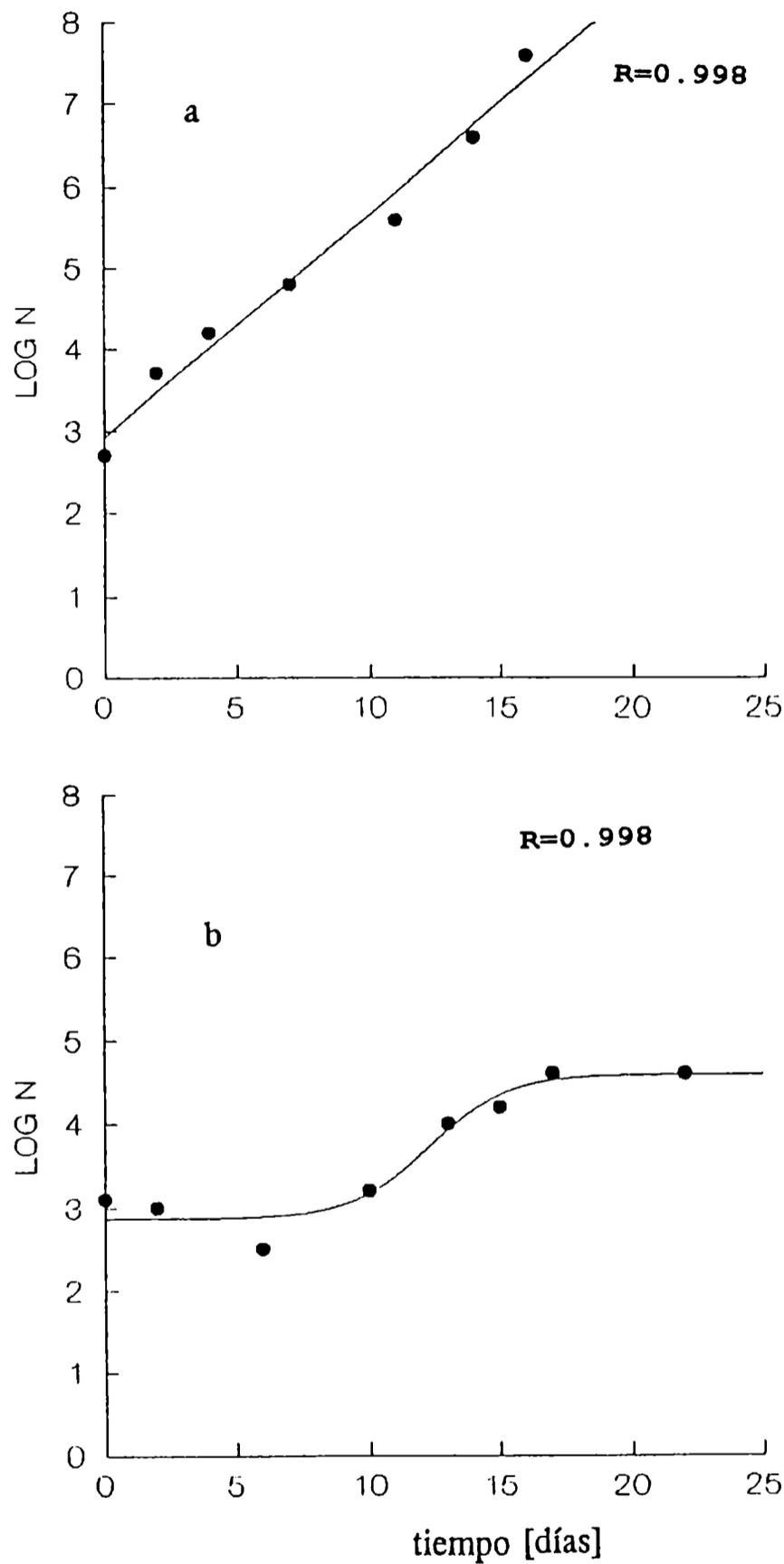
$$\mu = \frac{A' C'}{4} \quad \theta = \frac{B' - 2}{C'}$$

Los modelos matemáticos fueron ajustados numéricamente a los datos experimentales para microorganismos mesófilos y psicrótrofos totales para diferentes concentraciones de los distintos preservadores químicos. El ajuste fue realizado a través de un programa computacional estadístico (Systat, Inc. 1991). Para evaluar el error que se comete en el cálculo de  $\mu$  o  $\theta$  a partir del ajuste de los modelos de Gompertz o Logístico se aplicó la técnica de propagación de errores (Apéndice C), con lo que se calculó la varianzas de  $\mu$  y  $\theta$  ( $\sigma_\mu$  y  $\sigma_\theta$ ).

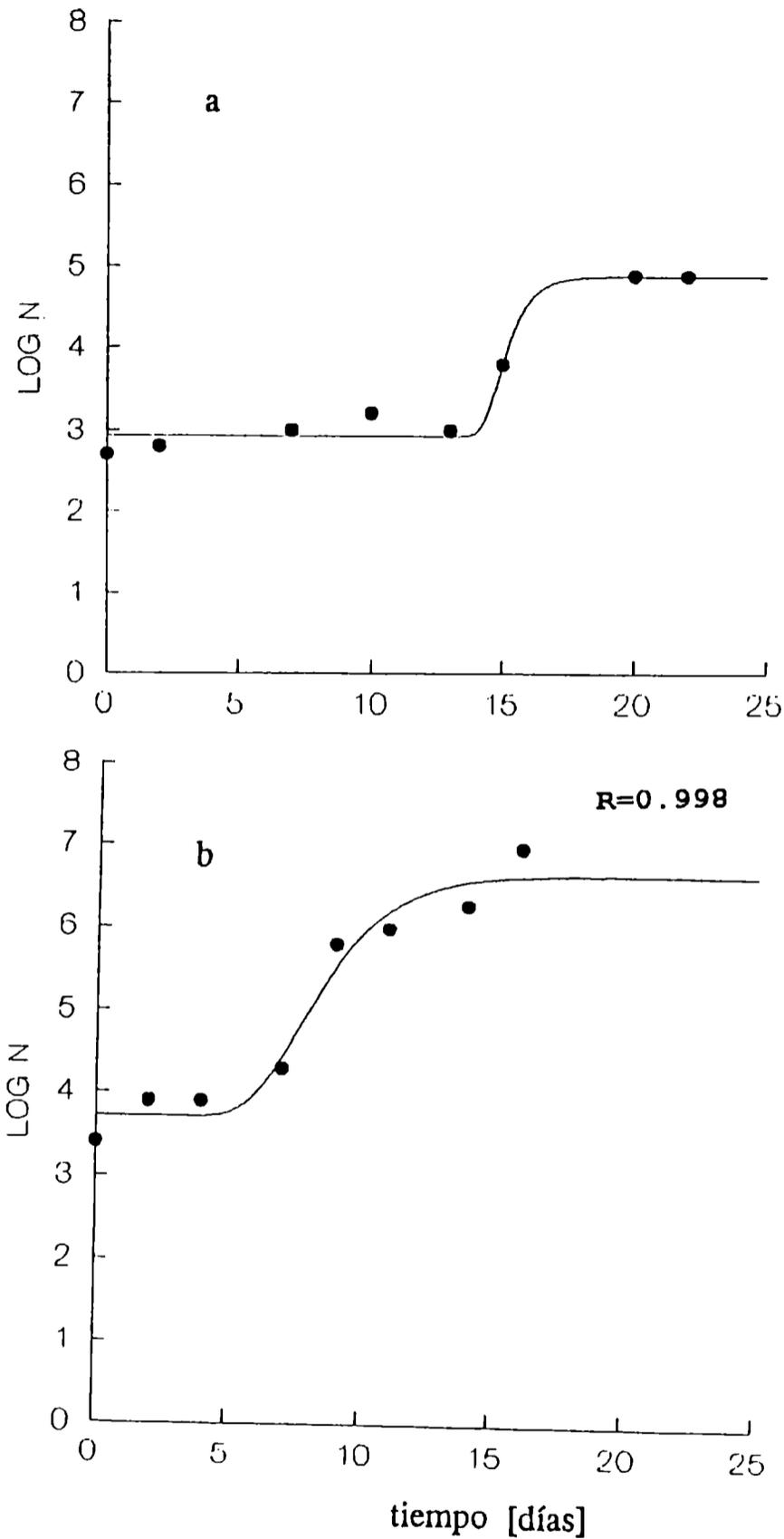
En los casos donde los microorganismos no presentaban curvas de desarrollo en forma sigmoidea fueron interpretadas en términos de modelos matemáticos lineales. La velocidad específica de crecimiento ( $\mu$ ) fue obtenida a través de la regresión lineal de los datos,  $\theta$  corresponde al tiempo de almacenamiento durante el cual no hay variaciones mayores a 0.5 unidades de log UFC/cm<sup>2</sup> en los recuentos microbianos iniciales.

#### **4.6.2 Influencia de la concentración de los distintos preservadores químicos sobre la velocidad específica de crecimiento microbiano y la fase de latencia.**

Las Figs. 4.19 y 4.20 muestran ajustes típicos de los modelos matemáticos de crecimiento microbiano propuestos a los datos experimentales de los recuentos microbianos. El modelo de Gompertz mostró un mejor ajuste que el Logístico (las varianzas en  $\mu$  o  $\theta$  del modelo logístico resultaron de un 8 a un 50% mayores que para el modelo de Gompertz). En la tabla 4.4 se muestran algunos valores típicos de los parámetros de la ecuación de Gompertz (A, C, B y M) para muestras envasadas en B900 y los valores correspondientes de sus varianzas ( $\sigma_A, \sigma_C, \sigma_B$  y  $\sigma_M$ ).



**Fig. 4.19:** Ajuste típico de los modelos microbianos. **(a)** Modelo lineal: desarrollo de microorganismos psicrótrofos en muestras tratadas con ácido cítrico (845 ppm), envasadas en B900 y **(b)** modelo logístico: desarrollo de microorganismos psicrótrofos en muestras tratadas con bisulfito de sodio (40 ppm), envasadas en B900.



**Fig. 4.20:** Ajuste típico del modelos microbiano de Gompertz. **(a)** Desarrollo de microorganismos mesófilos en muestras con bisulfito de sodio (40 ppm), envasadas en B900 y **(b)** desarrollo de microorganismos mesófilos en muestras tratadas con ácido ascórbico (1148 ppm), envasadas en B900.

En los casos en que el crecimiento microbiano era muy rápido, como en la mayoría de las muestras envasadas en polietileno, la ecuación lineal resultó ser el mejor ajuste de los valores de los recuentos microbianos.

**Tabla 4.4:** Valores típicos de los parámetros de la ecuación de Gompertz de desarrollo de microorganismos mesófilos totales en muestras de bastones de batata almacenados en B900 a 4° C.

Tratamiento químico	Parámetros de la ecuación de Gompertz <sup>(1)</sup>							
	A	$\sigma_A$	C	$\sigma_C$	B	$\sigma_B$	M	$\sigma_M$
Control	3.0	0.1	5.3	0.1	0.6	0.1	4.1	0.1
Ac. ascórbico (1148 ppm)	3.7	0.2	3.0	0.5	0.5	0.1	7.7	0.6
Ac. cítrico (1269 ppm)	4.1	0.2	3.2	0.4	1.3	0.8	9.4	0.4
NaHSO <sub>3</sub> /Ac. cítrico (104/398 ppm)	3.7	0.2	2.0	0.4	6.0	0.1	8.9	0.9

(1) para N en UFC/cm<sup>2</sup> y t en días

A partir de los parámetros de la ecuación de Gompertz o por regresión lineal se calcularon la velocidad específica de crecimiento y la duración de la fase de latencia para el crecimiento de microorganismos mesófilos y psicrótrofos totales.

En la Tabla 4.5 y 4.6 se muestran los valores de  $\mu$  para microorganismos mesófilos y psicrótrofos respectivamente, en función de las concentraciones residuales de los distintos preservadores aplicados en bastones de batata envasados en película B900 y polietileno. Puede observarse que los valores de  $\mu$  para las muestras envasadas en B900 son menores que para las muestras envasadas en polietileno, tanto en el crecimiento de microorganismos mesófilos como psicrótrofos totales. Esta diferencia en las pendientes de las curvas de crecimiento microbiano puede corroborarse con los datos experimentales de recuentos presentados en las Fig. 4.14 y 4.16 a y b.

El efecto sobre  $\mu$  del agregado de preservadores químicos no fue tan

evidente en el crecimiento de microorganismos psicrótrofos para las muestras envasadas en ambas películas. En el caso de los microorganismos mesófilos las diferencias más importantes se observaron en muestras envasadas en B900, obteniéndose las menores pendientes con el uso de bisulfito de sodio o de ácido ascórbico en su máxima concentración (1749 ppm). Puede observarse que para estos casos  $\mu$  alcanza valores hasta diez veces menores, asimismo con la aplicación de los otros preservadores químicos los valores de  $\mu$  se reducen a la mitad de los correspondientes al control (Tabla 4.5).

Sin embargo cuando la película de envase utilizada era polietileno, la disminución de  $\mu$  fue ligeramente menor con la aplicación de los tratamientos químicos (Tabla 4.5). Para las muestras tratadas con ácido ascórbico o bisulfito de sodio el valor de  $\mu$  disminuyó cuatro veces con respecto al control y a la mitad cuando se aplicaban los otros preservadores estudiados.

Tabla 4.5: Velocidad específica de crecimiento (1/día) de microorganismos mesófilos totales en muestras tratadas con preservadores aplicados individualmente y envasadas en B900 y polietileno.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\mu$ (1/día)	$\sigma_{\mu}$	$\mu$ (1/día)	$\sigma_{\mu}$
control (sin tratamiento químico)	1.14	0.01	1.35	0.28
NaHSO <sub>3</sub> (281 ppm)	0.12	0.02	0.36	0.06
NaHSO <sub>3</sub> (40 ppm)	0.19	0.03	0.68	0.05
Acido cítrico (1269 ppm)	0.56	0.21	0.90	0.08
Acido cítrico (845 ppm)	0.61	0.31	0.87	0.07
Acido ascórbico (1749 ppm)	0.17	0.05	0.35	0.08
Acido ascórbico (1148 ppm)	0.57	0.15	0.40	0.07

**Tabla 4.6:** Velocidad específica de crecimiento (1/día) de microorganismos psicrótrofos totales en muestras tratadas con preservadores aplicados individualmente y envasadas en B900 y polietileno.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\mu$ (1/día)	$\sigma_{\mu}$	$\mu$ (1/día)	$\sigma_{\mu}$
control (sin tratamiento químico)	0.93	0.50	1.74	0.14
NaHSO <sub>3</sub> (281 ppm)	0.13	0.02	0.60	0.12
NaHSO <sub>3</sub> (40 ppm)	0.29	0.04	0.45	0.10
Acido cítrico (1269 ppm)	0.26	0.05	0.51	0.01
Acido cítrico (845 ppm)	0.27	0.02	0.47	0.04
Acido ascórbico (1749 ppm)	0.28	0.08	0.67	0.10
Acido ascórbico (1148 ppm)	0.23	0.04	0.63	0.07

Las Tablas 4.7 y 4.8 muestran los valores de la fase de latencia (días) en función de los distintos preservadores aplicados en diferentes concentraciones. El valor más alto de  $\theta$  se logró con la aplicación de NaHSO<sub>3</sub> (281 ppm) en combinación con la película B900, donde el tiempo de latencia es siete veces mayor que el control. La aplicación de los otros preservadores químicos conduce a un aumento del valor  $\theta$  en un factor tres a cuatro como se ve en la Tabla 4.7.

Para las muestras envasadas en polietileno el valor de  $\theta$  fue cuatro veces mayor con la aplicación de NaHSO<sub>3</sub> en su máxima concentración y del ácido ascórbico. Sin embargo con la aplicación de bajas concentraciones del NaHSO<sub>3</sub> (40 ppm) y del ácido cítrico el valor de  $\theta$  no mostró cambios con respecto al control (aproximadamente 2 días).

**Tabla 4.7** Duración de la fase de latencia  $\theta$  (días) de microorganismos mesófilos totales en muestras tratadas con preservadores aplicados individualmente y envasadas en B900 y polietileno.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$
control (sin tratamiento químico)	2.4	0.1	1.9	0.3
NaHSO <sub>3</sub> (281 ppm)	14.2	0.1	8.1	0.1
NaHSO <sub>3</sub> (40 ppm)	7.1	0.6	1.5	0.6
Acido cítrico (1269 ppm)	8.6	0.6	1.8	1.0
Acido cítrico (845 ppm)	7.0	0.3	1.7	0.2
Acido ascórbico (1749 ppm)	8.4	1.8	8.2	0.3
Acido ascórbico (1148 ppm)	5.8	0.6	8.4	0.5

**Tabla 4.8:** Duración de la fase de latencia  $\theta$  (días) de microorganismos psicrótrofos totales en muestras tratadas con preservadores aplicados individualmente y envasadas en B900 y polietileno.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$
control (sin tratamiento químico)	2.2	0.3	2.4	0.1
NaHSO <sub>3</sub> (281 ppm)	11.5	0.5	7.4	0.1
NaHSO <sub>3</sub> (40 ppm)	9.3	1.8	2.5	2.8
Acido cítrico (1269 ppm)	7.1	1.8	2.9	0.6
Acido cítrico (845 ppm)	6.0	0.9	2.1	0.1
Acido ascórbico (1749 ppm)	5.5	0.6	8.0	0.2
Acido ascórbico (1148 ppm)	2.5	0.3	4.6	0.2

La aplicación de los preservadores químicos en mezclas conduce a los valores de velocidad específica de crecimiento que se presentan en las Tablas 4.9 y 4.10 para microorganismos mesófilos y psicrótrofos totales, respectivamente.

Los resultados muestran una disminución muy pronunciada de  $\mu$  resultando de 5 a 10 veces menores que el valor del control. Estos resultados también pueden observarse a partir de los valores experimentales de recuentos de microorganismos presentados en las Fig. 4.14 a y 4.15.

Tabla 4.9: Velocidad específica de crecimiento (1/día) de microorganismos mesófilos totales en muestras tratadas con mezclas de preservadores y envasadas en B900 y polietileno.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\mu$ (1/día)	$\sigma_\mu$	$\mu$ (1/día)	$\sigma_\mu$
control (sin tratamiento químico)	1.14	0.01	1.35	0.28
Ac. ascórbico / cítrico (1470/318 ppm)	0.24	0.02	0.30	0.02
Ac. ascórbico / cítrico (1600/398 ppm)	0.13	0.01	0.31	0.03
NaHSO <sub>3</sub> /ac. cítrico (104/398 ppm)	0.33	0.07	0.38	0.05
NaHSO <sub>3</sub> / ac. ascórbico (202/1415 ppm)	0.13	0.03	0.36	0.05

**Tabla 4.10:** Velocidad específica de crecimiento (1/día) de microorganismos psicrótrofos totales en muestras tratadas con mezclas de preservadores y envasadas en B900 y polietileno. Modelo de crecimiento microbiano lineal.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\mu$ (1/día)	$\sigma_{\mu}$	$\mu$ (1/día)	$\sigma_{\mu}$
control (sin tratamiento químico)	0.93	0.50	1.74	0.14
Ac. ascórbico / cítrico (1470/318 ppm)	0.27	0.08	0.34	0.04
Ac. ascórbico / cítrico (1600/373 ppm)	0.19	0.02	0.31	0.03
NaHSO <sub>3</sub> / ac. cítrico (104/398 ppm)	0.15	0.01	0.26	0.03
NaHSO <sub>3</sub> / ac. ascórbico (202/1415 ppm)	0.46	0.01	0.29	0.03

**Tabla 4.11:** Duración de la fase de latencia (días) de microorganismos mesófilos totales en muestras tratadas con mezclas de preservadores y envasadas en B900 y polietileno.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$
control (sin tratamiento químico)	2.4	0.3	1.9	0.0
Ac. ascórbico/cítrico (1470/318 ppm)	3.4	0.7	2.3	0.9
Ac. ascórbico / cítrico (1600/373 ppm)	6.8	0.7	2.5	0.7
NaHSO <sub>3</sub> /ac. cítrico (104/398 ppm)	3.5	0.0	2.0	0.6
NaHSO <sub>3</sub> /ac. ascórbico (202/1415 ppm)	2.4	0.5	2.0	0.5

**Tabla 4.12:** Duración de la fase de latencia ( $\theta$ ) de microorganismos psicrótrofos totales en muestras tratadas con mezclas de preservadores y envasadas en B900 y polietileno. Modelo de crecimiento microbiano lineal.

Tratamiento químico aplicado	B900		Polietileno	
	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$	$\theta$ (días)	$\sigma_{\theta}$
control (sin tratamiento químico)	2.2	1.0	2.4	0.1
Ac. ascórbico / cítrico (1470/318 ppm)	3.2	0.9	4.9	0.9
Ac. ascórbico / cítrico (1600/373 ppm)	6.9	0.8	2.9	0.5
NaHSO <sub>3</sub> / ac. cítrico (104/398 ppm)	3.4	0.8	3.3	0.7
NaHSO <sub>3</sub> / ac. ascórbico (202/1415 ppm)	8.1	0.8	2.8	0.8

Obsérvese que la aplicación de mezclas conduce a una importante disminución de las pendientes hasta valores cercanos a los obtenidos con la aplicación de NaHSO<sub>3</sub> o de ácido ascórbico en altas concentraciones y película B900 (Tabla 4.5 y 4.6). El efecto fue aún más importante en muestras almacenadas en polietileno, donde se obtuvieron valores significativamente más pequeños (cuatro veces menores). Estos resultados también pueden analizarse comparando las Fig. 4.14 b y 4.15 b.

La aplicación de mezclas no condujo a un aumento significativo de la duración de la fase de latencia (Tablas 4.11 y 4.12) con excepción de las muestras tratadas con ácido ascórbico/ácido cítrico (1600/273 ppm) donde el valor de  $\theta$  se triplicó. Se pudo observar un aumento significativo en  $\theta$  con la aplicación de película B900.

### 4.6.3 Índice de inhibición microbiana

La información obtenida referente al crecimiento microbiano para cada condición de película de envase y concentración residual de los distintos preservadores químicos fue condensada en términos de la definición de un Índice de Inhibición (*Inh*) microbiana:

$$Inh = 1 - \frac{t_{10^6} \text{ control}}{t_{10^6} \text{ muestra}}$$

donde  $t_{10^6}$  es el tiempo para el cual el control o las muestras a las cuales se le han aplicado los distintos tratamientos llegan a recuentos de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup>. Se tomó como muestra control los bastones de batata sin tratamiento químico y envasados en polietileno ( $t_{10^6} = 4$  días). Cabe aclarar, que los valores  $t_{10^6}$  se obtuvieron a partir de la aplicación de los modelos matemáticos anteriormente descritos.

Si el preservador químico aplicado tiene un efecto muy inhibitorio para el crecimiento de microorganismos el tiempo para el cual se alcanzan los recuentos de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup> es mucho mayor que el correspondiente a la muestra control por lo que el índice de inhibición tendería a uno, si queda en fase de latencia.

Los valores de este *Inh* para microorganismos mesófilos y psicrótrofos totales se presentan en la Tabla 4.13.

Puede observarse en los resultados presentados en la Tabla 4.13 mucha diferencia entre los valores del *Inh* según si la muestra fue envasada en polietileno o película B900. Así por ejemplo, para muestras tratadas con NaHSO<sub>3</sub> (281 ppm) y película B900 el valor del *Inh* aumenta en un 25% y se llegan a diferencias de hasta un 50% como en el caso del ácido cítrico (845 ppm).

La definición de el *Inh* engloba el efecto de la acción de los preservadores sobre los parámetros de crecimiento  $\mu$  y  $\theta$ .

Indices de inhibición de 0.85 indican que la muestra supera el tiempo de almacenamiento de 20 días desde el punto de vista del desarrollo de microorganismos. La aplicación de ácido ascórbico en altas concentraciones (1749 ppm), del bisulfito de sodio sólo o en mezclas y de las soluciones de ácido cítrico / ácido ascórbico conducen al mayor efecto inhibitorio en muestras envasadas en ambos tipos de películas.

Valores de  $Inh = 0.6$  significan triplicar el tiempo de almacenamiento (12 días) con respecto a la muestra control (4 días), mientras que un valor de  $Inh \leq 0.4$  indica un tiempo de almacenamiento menor a una semana.

Tabla 4.13: Índice de inhibición microbiana para microorganismos mesófilos y psicrótrofos totales en muestras tratadas con distintos preservadores y envasadas en B900 y polietileno.

Concentración residual (ppm)	Microorganismos mesófilos totales		Microorganismos psicrótrofos totales		
	B900	Polietileno	B900	Polietileno	
SO <sub>2</sub>	281	0.85	0.68	0.85	0.67
	40	0.81	0.61	0.84	0.61
ácido cítrico	1269	0.66	0.33	0.66	0.35
	845	0.64	0.26	0.65	0.46
ácido ascórbico	1749	0.82	0.55	0.80	0.50
	1148	0.64	0.48	0.63	0.47
ascórbico/cítrico	1600/373	0.85	0.63	0.85	0.64
	1470/318	0.75	0.63	0.73	0.60
SO <sub>2</sub> /cítrico	104/398	0.85	0.58	0.82	0.65
SO <sub>2</sub> /ascórbico	202/1415	0.85	0.61	0.85	0.67

## 4.7 ANALISIS SENSORIAL

En la Tabla 4.14 se presentan los resultados promedios de la evaluación de los bastones de batata fritos dados por el panel no entrenado.

Tabla 4.14: Valores medios dados por un panel no entrenado de consumidores según escala hedónica para bastones de batatas fritos, tratados con distintos preservadores químicos.

Tratamiento químico	Color	Textura	Sabor	AG <sup>(1)</sup>
control	2.51±0.5	2.47±0.2	2.59±0.3	2.48±0.3
SO <sub>2</sub> 300 ppm	3.00±0.7	2.50±0.1	2.63±0.5	2.71±0.4
SO <sub>2</sub> 610 ppm	2.37±0.4	2.63±0.3	2.50±0.4	2.50±0.3
ác. ascórbico 568 ppm	2.15±0.2	2.15±0.1	2.33±0.5	2.21±0.2
ác. ascórbico 1148 ppm	2.84±0.5	2.38±0.3	2.69±0.4	2.64±0.3
ác. ascórbico 1749 ppm <sup>(2)</sup>	2.85±0.2	2.46±0.2	2.88±0.6	2.73±0.3
ác. cítrico 459 ppm	3.22±0.3	3.00±0.2	2.44±0.3	2.89±0.4
ác. cítrico 845 ppm	3.44±0.4	3.11±0.3	3.22±0.6	3.26±0.5
ác. cítrico 1269 ppm	3.55±0.6	3.22±0.4	2.77±0.3	3.18±0.4
asc./citr. 1470/318 ppm	2.29±0.4	2.41±0.3	2.28±0.3	2.33±0.5
asc./citr. 1600/373 ppm	2.35±0.3	2.31±0.4	2.39±0.4	2.35±0.2
SO <sub>2</sub> /asc.202/1415 ppm	2.61±0.5	2.32±0.5	2.43±0.3	2.46±0.3
SO <sub>2</sub> /citr. 104/398 ppm	2.69±0.3	2.42±0.3	2.53±0.5	2.49±0.5

<sup>(1)</sup> AG: Aceptabilidad General (promedio de la aceptabilidad de color, textura y sabor), <sup>(2)</sup> sensación amarga percibida después de un tiempo de consumir la muestra.

Todos los preservadores químicos elegidos en las concentraciones estudiadas fueron aceptados (Aceptabilidad general > 2, promedio de la aceptabilidad de color, textura y sabor).

No se percibieron diferencias significativas entre los distintos tratamientos

entre sí ni con la muestra control; sin embargo muchos consumidores manifestaron una sensación amarga después de un tiempo de consumir las muestras con la máxima concentración residual de ácido ascórbico (1749 ppm), que les perduró durante un tiempo largo (hasta 2 hs).

#### **4.8 TIEMPO DE VIDA UTIL**

Teniendo en cuenta los análisis microbiológicos realizados y considerando además los otros parámetros de calidad del producto, el tiempo de vida útil se definió como el tiempo para el cual el producto presenta recuentos microbianos de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup>, siendo las modificaciones de color  $\Delta E \leq 6$  y las modificaciones de textura una disminución del 30% en la fuerza máxima a la compresión.

Cuando los niveles de contaminación bacteriana alcanzan  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup> las batatas comienzan a deteriorarse haciendo inaceptable el producto a los consumidores (Giannuzzi y col., 1988).

En la Tabla 4.15 se presentan los resultados obtenidos para la especificación de los períodos de vida útil. El desarrollo microbiano es en general el factor limitante en la vida útil del producto envasado en película de alta como de baja permeabilidad al oxígeno. La producción de exudado solo fue limitante de la vida útil en la aplicación de ácido ascórbico (1749 ppm) con envase en película B900.

Las modificaciones en la textura son un factor importante sobre todo en las muestras tratadas con NaSO<sub>3</sub>H solo o en mezclas. Con el fin de independizar los resultados correspondientes a la fuerza máxima a la compresión de la geometría de las muestras (cilindros o bastones), los datos de textura se analizaron en función de las concentraciones residuales.

**Tabla 4.15:** Tiempo de vida útil en bastones de batatas pre-peladas refrigeradas a 4° C y almacenadas en películas plásticas.

Tratamiento aplicado	Película de envase	Vida útil (días)	Factor limitante en la vida útil
Control (sin tratamiento químico)	Polietileno	4-5	Desarrollo microbiano
	B900	5-6	
Acido cítrico (1269 ppm)	Polietileno	6-7	Desarrollo microb. y modif. color
	B900	10-11	Desarrollo microbiano
Acido cítrico (845 ppm)	Polietileno	5-6	Desarrollo microb. y modif. color
	B900	8-9	Desarrollo microbiano
Acido ascórbico (1749 ppm) <sup>(1)</sup>	Polietileno	8-9	Desarrollo microb. y modif. color
	B900	11-12	Producción de exudado
Acido ascórbico (1148 ppm)	Polietileno	7-8	Desarrollo microbiano
	B900	9-10	Desarrollo microb. y modif. color
SO <sub>2</sub> 40 ppm	Polietileno	6-7	Modificaciones de textura
	B900	8-9	
Acido ascórbico/ácido cítrico (1470/318 ppm)	Polietileno	8-9	Modificaciones del color
	B900	15-16	Desarrollo microbiano
Acido ascórbico/ácido cítrico (1600/373 ppm)	Polietileno	10-11	Desarrollo microbiano
	B900	19-20	
SO <sub>2</sub> /ácido ascórbico (202/1415 ppm)	Polietileno	9-10	Desarrollo microbiano
	B900	19-20	Modificaciones de textura
SO <sub>2</sub> /ácido cítrico (104/398 ppm)	Polietileno	8-9	Desarrollo microbiano
	B900	>20	No hay factor limitante

<sup>(1)</sup> Concentración muy alta desde el punto de vista organoléptico.

Según los resultados de la Tabla 4.15 puede concluirse que la utilización de preservadores químicos alternativos al bisulfito de sodio puede ser posible en

algunas concentraciones obteniéndose productos de larga vida útil (> 10 días) donde las reacciones de pardeamiento, oxidación y crecimiento microbiano en la superficie de los bastones de batata pre-pelados refrigerados están controladas.

Altas concentraciones de ácido cítrico (1269 ppm) y ascórbico (1749 ppm) junto con el almacenamiento en película B900 extendió la vida útil del producto a más de 8 días, siendo el factor limitante el desarrollo microbiano. Esto permitiría reemplazar por estos ácidos al bisulfito de sodio ya que las muestras tratadas con este preservador si bien no presentan signos de deterioro microbiano, son rechazables desde el punto de vista de las modificaciones de textura.

En las muestras almacenadas en polietileno, las mejores alternativas la representan el uso de soluciones combinadas de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  con los ácidos cítrico y ascórbico y la mezcla ácido cítrico/ácido ascórbico (1600/373 ppm). Ninguno de los tratamientos aplicados con el uso combinado de película de polietileno prolongó la vida útil por más de 10 días de almacenamiento refrigerado.

Sin embargo con el uso de película de baja permeabilidad al oxígeno (B900) el tiempo de vida útil del producto fue considerablemente mayor. La aplicación de las mezclas de  $\text{NaSO}_3\text{H}$  con los ácidos cítrico y ascórbico permitió períodos de vida útil de hasta 20 días.

Un resultado similar se obtuvo con el uso de la mezcla ácido ascórbico / ácido cítrico (1600/373 ppm), lo que representó una excelente alternativa. Al utilizar una concentración menor de ácido ascórbico / ácido cítrico (1470/318 ppm) se alcanzan períodos de 15 días de almacenamiento.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que la aplicación de bisulfito de sodio en mezclas permitió el desarrollo de un producto (batatas pre-peladas) tecnológicamente superior al que se obtiene con la aplicación del preservador químico en su forma individual, mejorándose notablemente la textura del mismo.

A su vez la aplicación de las mezclas de los ácidos ascórbico y cítrico

(1600/373 ppm) permitieron reemplazar completamente al bisulfito de sodio, alcanzándose también el objetivo de obtener un producto de excelentes características tecnológicas.

Los requerimientos del mercado (de consumo) de estos productos y un análisis de costos permite seleccionar el mejor tratamiento para los bastones de batata refrigerados.

Del análisis económico planteado en el Apéndice D puede desprenderse que la aplicación de la mezcla ácido ascórbico / ácido cítrico (1600/373 ppm) condujo a un aumento en los costos de un 4% sobre el valor obtenido con el uso del bisulfito de sodio (40 ppm), ambos para película B900. Sin embargo, si se trabajaba con la mezcla de bisulfito de sodio con ácido ascórbico se obtuvo un aumento en el costo de un 1.7% con respecto al uso bisulfito de sodio aplicado individualmente. Finalmente, si se utiliza la mezcla bisulfito de sodio y ácido cítrico el aumento en el costo fue de sólo 0.3%, resultando desde este punto de vista la mejor de las alternativas planteadas si solo se quiere reemplazar parcialmete al SO<sub>2</sub>.

## **5.DIFUSION BINARIA Y MULTICOMPONENTE DE LOS PRESERVADORES QUIMICOS EN EL TEJIDO VEGETAL**

## 5.1 MODELADO MATEMATICO

La transferencia de una sustancia desde la superficie hacia el centro del alimento puede llevarse a cabo a través del espacio extracelular y/o a través de las paredes y membranas de las células. Existen numerosas dificultades para predecir cuáles de estas formas de transporte tienen lugar en cada caso particular, o qué parámetros son determinantes para la velocidad de transporte de una sustancia en cada uno de los alimentos. Por esta razón normalmente se asume un coeficiente de difusión efectivo o aparente, que se determina experimentalmente (Stahl y Loncin, 1979). Dicho coeficiente suele ser para el caso de vegetales con alto contenido de sólidos del orden del coeficiente de difusión de la sustancia en cuestión en agua.

El estudio del fenómeno de difusión de solutos en sólidos y líquidos es de amplia aplicación en la industria de alimentos. La transferencia de solutos desde el sólido a un líquido adyacente es usado en la extracción de azúcares, aceites vegetales, té, café, gelatina, pectina, etc. Pérdidas de ácido ascórbico en papas durante el proceso de escaldado fueron estudiadas por varios autores y se obtuvieron difusividades aparentes del ácido ascórbico (Luna y Garrote, 1987; Kincal y Kaymac, 1989).

La difusión de solutos de un líquido a un sólido, no está ampliamente estudiada; siendo importante en la transferencia de colorantes, saborizantes y distintos aditivos dentro de los alimentos. Valores de difusividades en varios alimentos han sido reportados por Schwartzberg y Chao (1982). La difusión de sal en tejidos cárnicos fue estudiada por Wood (1966). Stahl y Loncin (1979) estudiaron la difusión de ciclohexanol en tejido de papa. Wang y Sastury (1993) determinaron los coeficientes de difusión en papa de cloruro de sodio, tras la inmersión de las muestras en soluciones en distintos rangos de concentración.

La mayoría de los procesos difusivos se explica a través de la ley de Fick. Con la utilización de esta ley y de los valores de los coeficientes de difusión puede expresarse la concentración de soluto como una función de la posición

y el tiempo en el vegetal.

La ley de Fick puede no representar adecuadamente el proceso de difusión binaria cuando el coeficiente de difusión depende de la concentración del soluto, como ocurre, por ejemplo, muy cerca del punto crítico gas-líquido de una solución binaria o en soluciones de alcoholes, electrolitos, detergentes y macromoléculas (proteínas y polielectrolitos sintéticos).

Cuando se produce la difusión multicomponente se observan desviaciones de la ley de Fick tanto para sistemas electrolíticos como de no electrolitos. El flujo difusivo de cada componente es afectado por el otro componente de la mezcla. Este proceso puede ser correctamente descrito utilizando generalizaciones de la ley de Fick (Cussler, 1976).

A partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 4 de Atributos de Calidad de los bastones de batata refrigerados, se decidió modelar la difusión de los ácidos cítrico y ascórbico en el producto. La obtención de ciertos parámetros tecnológicos a través del modelado matemático del proceso de difusión permitirá conocer entre otras cosas la variación en las concentraciones residuales de soluto al modificar la composición en el baño de inmersión o los tiempos de proceso, así como la influencia de otros solutos difundiendo simultáneamente.

### **5.1.1 Difusión binaria**

Puede considerarse al vegetal como una matriz insoluble (almidón, celulosa, sustancias pécticas) y una fase acuosa en la cual difunden en forma individual los solutos. El mecanismo de difusión en materiales porosos y simétricos puede ser analizado usando la forma general del balance microscópico de materia:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^{\Phi-1}} \frac{\partial}{\partial r} (r^{\Phi-1} D_e \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (5.1)$$

donde  $c$  es la concentración de soluto en el sólido expresada como peso de ácido ascórbico o ácido cítrico por unidad de volumen de sólido;  $\Phi = 1$  para placa plana infinita, 2 para un cilindro infinito, 3 para esfera;  $r$  es la distancia medida desde el centro del sólido, y  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo del ácido cítrico o ácido ascórbico en la matriz del vegetal, el cual puede ser expresado en términos de la difusividad molecular ( $D_{AB}$ ), la porosidad ( $\epsilon$ ) y el factor de tortuosidad ( $\Omega$ ) (Sherwood y col., 1975):

$$D_e = \frac{D_{AB} \epsilon}{\Omega} \quad (5.2)$$

#### 5.1.1.1 Difusión en esferas

Esferas, cubos y paralelepípedos, son las formas más comunes en que son pre-peladas industrialmente los vegetales. Para el caso de esferas, la ecuación (5.1) puede escribirse como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} r^2 D_e \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (5.3)$$

Con las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$t \leq 0 \quad c = c_0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (5.4)$$

$$t > 0 \quad D_e \frac{\partial c}{\partial r} = k_L (c'_f - c') = \frac{k_L}{\epsilon} (c_f - c) \quad r = R \quad (5.5)$$

$$t > 0 \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (5.6)$$

y para el caso de concentración constante en interfase (agitación perfecta), la condición de borde (5.5) se reemplaza por:

$$t > 0 \quad c = c_f \quad r = R \quad (5.7)$$

En la ecuación (5.5),  $k_L$  es el coeficiente de transferencia de masa en la interfase vegetal - solución;  $c'$  es la concentración de soluto en la solución (peso del ácido ascórbico o cítrico por unidad de volumen de solución);  $c'_i$  es la concentración de ácido ascórbico o ácido cítrico en el seno de la solución de inmersión y  $\epsilon$  es la porosidad de la batata (contenido de agua en base húmeda). La relación de distribución de equilibrio entre la concentración de soluto en la solución de inmersión ( $c'$ ) y la concentración en el sólido ( $c$ ) fue determinada mediante  $c = c'\epsilon$  asumiendo que el coeficiente de partición es igual a 1.

La solución de las ecuación (5.3), con la condición inicial (5.4) y las condiciones de borde (5.5) y (5.6), expresada en concentraciones adimensionales es (Crank, 1975):

$$c^* = 1 - \frac{2 Bi}{r^*} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{(-\alpha_n^2 t^*)}}{\alpha_n^2 + Bi(Bi-1)} \frac{\sin(\alpha_n r^*)}{\sin(\alpha_n)} \quad (5.8)$$

donde  $c^* = (c-c_0) / (c_f - c_0)$ ;  $r^* = r/R$ ;  $t^* = (D_e t)/R^2$ ; el número de Biot,  $Bi = (k_L R)/(D_e \epsilon)$ ; y  $\alpha_n$  con  $n = 1,2,\dots$  son las raíces de:

$$\alpha_n \cot \alpha_n = 1 - Bi \quad (5.9)$$

Para el caso de considerar las condiciones de borde (5.6) y (5.7) la solución resultó:

$$c^* = 1 - \frac{2}{\pi r^*} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{r^*} e^{(-n^2\pi^2 t^*)} \quad (5.10)$$

La ecuación (5.8) fue utilizada por Rodriguez y Zaritzky (1986) y por Lombardi y Zaritzky (1995) para el cálculo del coeficiente de difusión del SO<sub>2</sub> y de los ácidos cítrico y ascórbico en papa, respectivamente.

Las ecuaciones (5.9) y (5.10) fueron integradas sobre todo el volumen de muestra (V) y las cantidades de ácido residual fueron calculadas, respectivamente como sigue:

$$F = \frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 Bi^2 e^{(-\alpha_n^2 t^*)}}{\alpha_n^2 (\alpha_n^2 + Bi (Bi - 1))} \quad (5.11)$$

$$F = \frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{(-t^* n^2 \pi^2)}}{n^2} \quad (5.12)$$

En las ecuaciones (5.11) y (5.12)  $M_{\infty} = c_f \epsilon V$ , donde V es el volumen de la muestra ( $V = 4/3 \pi R^3$ ).

#### 5.1.1.2 Difusión en placa plana

Crank (1975) presenta la solución para placa plana de dimensión  $-l < x < l$ , inicialmente a concentración  $c_0$ , las superficies a concentración constante  $c_f$ , y estado no estacionario. En forma adimensional puede escribirse:

$$c^* = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 t^*}{4}} \frac{\cos(2n+1)\pi x^*}{2} \quad (5.13)$$

donde  $c^* = (c - c_0)/(c_f - c_0)$ ,  $x^* = x/l$ ,  $t^* = (D_0 t)/l^2$ .

Si  $M_t$  corresponde a la cantidad total de materia que ingresó y que difundió en el sólido durante un tiempo t, y  $M_{\infty}$  corresponde a la máxima cantidad

de materia que ingresaría a un tiempo infinito, se obtiene:

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2 t^*}{4}} \quad (5.14)$$

La correspondiente solución a tiempos cortos será:

$$c^* = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1) - x^*}{2\sqrt{t^*}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n+1) + x^*}{2\sqrt{t^*}} \quad (5.15)$$

y

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 2t^* \left[ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{n}{\sqrt{t^*}} \right] \quad (5.16)$$

Las modificaciones de esta expresión para  $c_0 = 0$  o  $c_l = 0$  son obvias.

### 3.1.2.1 Difusión en bastones

En el caso de estudiar la difusión de los ácidos en bastones (paralelepípedos) se utilizan el modelo de placa plana. La contribución tridimensional se considera aplicando la Regla de Newman (Carslaw y Jaeger, 1959). Los perfiles de concentración adimensionales se integran sobre el correspondiente volumen.

La fracción de materia que ingresó en los bastones de vegetal se calcula como sigue:

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} 8 \left( \frac{Bix}{\beta n} \right)^2 \left( \frac{Biy}{\beta m} \right)^2 \left( \frac{Biz}{\beta l} \right)^2 \cdot \frac{e^{-De t \left( \frac{\beta n^2}{a^2} + \frac{\beta m^2}{b^2} + \frac{\beta l^2}{d^2} \right)}}{(Bix^2 + Bix + \beta n^2)(Biy^2 + Biy + \beta m^2)(Biz^2 + Biz + \beta l^2)} \quad (5.17)$$

donde a, b, d son los semiespesores del sólido en las direcciones x, y, z respectivamente,

$$Bix = \frac{k_L a}{De}, \quad Biy = \frac{k_L b}{De}, \quad Biz = \frac{k_L d}{De}$$

y

$$\beta n \operatorname{tag} \beta n = Bix, \quad \beta m \operatorname{tag} \beta m = Biy, \quad \beta l \operatorname{tag} \beta l = Biz$$

En el caso de concentración interfacial constante la expresión puede simplificarse:

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left( \frac{64}{\pi^3} \right) \frac{1}{8} \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{(-\alpha_{lmn} t)}}{(2l+1)^2 (2m+1)^2 (2n+1)^2} \right] \quad (5.18)$$

donde:

$$\alpha_{l,m,n} = \frac{\pi^2 De}{4} \left[ \left( \frac{2l+1}{a} \right)^2 \left( \frac{2m+1}{b} \right)^2 \left( \frac{2n+1}{d} \right)^2 \right]$$

La concentración de ácido cítrico o ascórbico que ingresó, puede ser calculado a partir de F como sigue:

$$W(ppm) = \frac{F c_f' \epsilon}{\rho} \times 10^6 \quad (5.19)$$

Los coeficientes de transferencia de masa ( $k_L$ ) en la solución fueron evaluados utilizando la siguiente ecuación (Sherwood y col., 1975), en términos de los números de Reynolds y Schmidt, evaluando la velocidad relativa de desplazamiento batata-fluido.

$$\frac{k_L (2R)}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{esferas}) \quad (5.20)$$

$$\frac{k_L (2L)}{D_{AB}} = 0.664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{placa plana}) \quad (5.21)$$

Estas ecuaciones fueron previamente verificada en experimentos de difusión con bisulfito de sodio (Rodriguez y Zaritzky, 1986).

### 5.1.2 Difusión multicomponente

En el caso en que se produce la difusión simultánea de los ácidos cítrico y ascórbico en la matriz de tejido, el proceso difusivo de cada uno de los componentes de la mezcla se ve influenciado por la presencia del otro componente.

Para describir la difusión multicomponente, existen dos tendencias, una experimentalista y otra teórica (Cussler, 1976). Esta última, fue sugerida por Maxwell en base a la teoría cinética de los gases:

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{D_{ij}} (v_j - v_i) \quad i = 1 \dots n \quad (5.22)$$

donde  $x_i$ ,  $x_j$ ,  $v_i$  y  $v_j$  son las fracciones molares y las velocidades de cada

compuesto, y  $D_{ij}$  el coeficiente de difusión binario.

La alternativa matemática, apoyada por los experimentalistas, fue sugerida por Onsager (1945):

$$J_i = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla c_j \quad (5.23)$$

que se conoce como la forma generalizada de la ley de Fick. Los  $D_{ii}$  se denominan coeficientes principales y son generalmente iguales a los binarios. Los  $D_{ij}$  son los coeficientes cruzados o de interacción y generalmente son de valor más pequeño que los principales (aproximadamente un 10 por ciento menor). Los  $D_{ij}$  en general no son simétricos ( $D_{ij} \neq D_{ji}$ ). Un valor distinto de cero de los  $D_{ij}$  representa la influencia del gradiente de concentración de un soluto sobre los otros.

Esta ecuación tiene como desventajas que uno de los componentes debe ser elegido como solvente (n) y que los  $D_{ij}$  tienden a tener una fuerte dependencia con la concentración. Sin embargo, es aconsejada por su simplicidad en los tratamientos matemáticos y experimentales. Es muy utilizada en sistemas donde se puede asumir densidad constante. Esta ecuación fue aplicada en sistemas multicomponentes como por ejemplo en la evaporación isotérmica de etanol y tolueno en una atmósfera de aire (Cussler y Lightfoot, 1963) y en la estimación de coeficientes de difusión en solución de mezclas de LiCl-KCl y LiCl-NaCl (Fujita y Gosting, 1956). Bruniche-Olsen's (1962) presenta datos de difusividades aparentes y viscosidad para mezclas de sacarosa-KCl, y muestra que la difusividad del KCl es reducida por incremento de la concentración de sacarosa, por aumento de viscosidad de la solución. Resultados semejantes se obtuvieron con el sistema NaCl-sacarosa (Schawartzberg y Chao, 1982).

La difusión simultánea de ácido cítrico y ascórbico puede analizarse usando la ecuación de Onsager y bajo las siguientes suposiciones: 1) la presencia de dos solutos y un solvente, 2) la no existencia de reacción química,

3) el fenómeno es unidireccional, 4) los coeficientes de difusión son independientes de la concentración y 5) el flujo difusivo es más importante que el flujo convectivo. Se obtienen entonces las ecuaciones que gobiernan este fenómeno:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) \quad r \leq R \quad (5.24)$$

que corresponde a una esfera sumergida en una solución perfectamente agitada con concentración de soluto  $c'_{1f}$  y  $c'_{2f}$  y desde la cual difunden los mismos, con las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$\begin{aligned} t \leq 0 \quad c_i &= c_{i0} \quad r \leq R \\ t > 0 \quad c_i &= c_{if} \quad r = R \\ i &= 1, 2 \end{aligned} \quad (5.25)$$

indicando con  $i$  a cada especie interviniente. El significado de  $c_i$  y  $c'_{if}$  corresponde al realizado en el punto 5.1.1.1.

El sistema de ecuaciones (5.24) tiene asociada una matriz de coeficientes  $\underline{\underline{D}}$ .

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix}$$

Diagonalizando esta matriz mediante una transformación se puede desacoplar el sistema original (Paul y Di Benedetto, 1965; Zorrilla y Rubiolo, 1994). Los autovalores de la matriz  $\underline{\underline{D}}$  son:

$$\lambda_{1,2} = \frac{D_{11} + D_{22} \pm \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4 D_{12} D_{21}}}{2}$$

reales y distintos (Apéndice B).

El sistema de ecuaciones (5.24) y (5.25) se representa según notación matricial por:

$$\frac{\partial \underline{c}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \underline{D} \frac{\partial \underline{c}}{\partial r} \right) \quad r \leq R \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} \underline{c} &= \underline{c}_0 & t &= 0 & r < R \\ \underline{c} &= \underline{c}_f & t > 0 & r = R \end{aligned} \quad (5.27)$$

donde:

$$\underline{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

de manera similar quedan definidos  $\underline{c}_0$  y  $\underline{c}_f$ .

Definiendo una nueva concentración  $\underline{\psi}$ :

$$\underline{c} = \underline{I} \cdot \underline{\psi}$$

donde  $\underline{I}$  es la matriz modal (Cussler, 1976):

$$\underline{I} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} \\ \frac{D_{22} - \lambda_2}{D_{12}} & 1 \end{pmatrix}$$

se obtiene (ver apéndice B):

$$\frac{\partial \underline{\psi}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \underline{\Delta} \frac{\partial \underline{\psi}}{\partial r} \right) \quad r \leq R \quad (5.28)$$

con:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_0 & t &= 0 & 0 < r < R \\ \psi &= \psi_0 & t &> 0 & r = R \end{aligned} \quad (5.29)$$

El sistema queda así desacoplado, siendo  $\underline{\Delta}$  una matriz diagonal cuyos elementos son los autovalores de  $\underline{D}$ .

Crank (1975) presenta la solución para esferas inicialmente a concentración  $c_0$  y concentración en la superficie constante a  $c_r$ , por lo tanto trabajando con la variable  $\psi$ :

$$\frac{\psi_i - \psi_{i0}}{\psi_f - \psi_{i0}} = 1 - \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} e^{\left( \frac{-\lambda_i n^2 \pi^2 t}{R^2} \right)} \quad (5.30)$$

que en forma matricial resulta:

$$\frac{\psi - \psi_0}{\psi_f - \psi_0} = \underline{I} - \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{R} e^{\left( \frac{-\underline{\Delta} n^2 \pi^2 t}{R^2} \right)} \quad (5.31)$$

Cuando esta expresión es integrada sobre el volumen total de la muestra (V), considerando la transformación de variables utilizada, resulta:

$$E = \frac{M_t}{M_{\infty}} = \underline{I} - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{\left( \frac{-\underline{D} n^2 \pi^2 t}{R^2} \right)}}{n^2} \quad (5.32)$$

### 5.1.3 Cálculo de los coeficientes de difusión del ácido ascórbico y el ácido cítrico

La resolución analítica de los modelos de difusión estudiados, fue realizado a través de los correspondientes programas computacionales en lenguaje

FORTRAN (Microsoft FORTRAN, Apéndice A). Dichos modelos se utilizaron además para predecir lo que ocurre en otras situaciones (diferentes concentraciones de los ácidos en solución y tamaño de las esferas).

La obtención de los valores experimentales de concentración residual de los ácidos cítrico y ascórbico que se utilizan en el ajuste de las curvas teóricas se detalla en el punto 5.2.

En el caso en que no se alcanzaba agitación perfecta, se ajustaron los valores experimentales a las curvas teóricas representadas por la ecuación (5.11). En ella el coeficiente de difusión se halla en forma implícita en el número de Biot y en el  $t^*$ . Por lo tanto se procedió a realizar los ajustes considerando esta situación, eligiéndose el valor de  $D_e$  que presentaba la menor desviación porcentual entre los valores teóricos y los experimentales de concentración residual.

Las raíces  $\alpha_n$  de la ecuación (5.9) fueron determinadas a través de un algoritmo computacional iterativo de búsqueda de raíces, usando una modificación del método de Regula Falsi. Se calcularon más de veinticinco raíces, para lograr convergencia en el caso en que los tiempos de contacto eran cortos.

En el caso de difusión simultánea, se ajustó la ecuación (5.32) a los valores experimentales de concentración residual para ambos ácidos, alimentando los coeficientes  $D_{11}$  y  $D_{22}$  como los binarios y eligiendo distintos  $D_{12}$  y  $D_{21}$  hasta lograr la menor desviación porcentual (%E) entre los valores de las concentraciones teóricas ( $W_t$ ) y experimentales ( $W_e$ ).

$$\%E = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \left( \frac{W_t - W_e}{W_e} \right)^2}{N - 1}}$$

donde N es el número de datos experimentales.

Para poder determinar si la interacción de los dos solutos durante la

difusión es relevante o no, se ajustaron paralelamente los valores experimentales a la curvas teóricas considerando  $D_{12} = D_{21} = 0$  y se comparó el error porcentual (%e) para cada preservador en ambas situaciones.

$$\% e = \frac{\sum_{n=1}^N \left( \frac{W_t - W_e}{W_e} \right)}{N}$$

## 5.2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION

### 5.2.1 Preparación de la muestra

Se utilizaron batatas (cv. *INTA Morada*), sin almacenar, las cuales fueron lavadas, peladas manualmente, cortadas en esferas ( $R = 1.1$  y  $1.3$  cm) o bastones ( $7 \times 1 \times 1$  cm) y luego sumergidas en soluciones de ácido cítrico y/o ácido ascórbico a distintas concentraciones (a temperatura ambiente) durante diferentes tiempos de inmersión y condiciones de agitación.

Se utilizaron reactivos de grado analítico: ácido cítrico (Timper) y L(+) ascórbico (Merck).

### 5.2.2 Determinación de la masa de soluto que ingresa en el sólido

En una primera etapa se determinaron las concentraciones medias residuales de los ácidos difundiendo individualmente en las muestras.

Con el fin de calcular el coeficiente de difusión efectivo del ácido cítrico, un grupo de esferas de batata ( $R=1.3$  cm) fue inmerso en una solución de este ácido al 1% p/v durante diferentes tiempos (5-90 minutos) con agitación máxima (RK-I, 360 RPM, ROLCO S.R.L., Argentina). Las condiciones de agitación

elegidas permitieran suponer concentración constante en la interfase, lo que simplifica notablemente la resolución de las ecuaciones matemáticas. Esta suposición fue previamente verificada con experiencias de difusión de bisulfito de sodio en papas pre-peladas (Rodríguez y Zaritzky, 1986). Para poder comprobar la validez de los modelos propuestos se trabajó con un segundo grupo de muestras esféricas de distinto radio ( $R=1.1$  cm), en iguales condiciones de agitación. Asimismo, se analizó la difusión de ácido cítrico en bastones de batata inmersos en solución al 1% p/v con buena agitación durante 5-90 minutos.

Para determinar el coeficiente de difusión efectivo del ácido ascórbico, dos grupos de esferas de batatas de distintos radios ( $R=1.3$  y  $1.1$  cm) fueron sumergidos durante 15-60 minutos en soluciones de ácido ascórbico al 1 y 0.5% p/v respectivamente.

El pH de los tejidos vegetales como la batata varían en un rango de 5.0 - 6.0 (Weast, 1975). Ante la posibilidad de que exista degradación del ácido ascórbico debido a que difunde en un medio cuyo pH es mayor que 4 se procedió a acidificar el tejido vegetal. Para dicho fin se colocaron en una primera etapa las muestras en un baño de ácido cítrico al 2% p/v ( $\text{pH} = 2.30$ ) durante distintos tiempos, sin agitación hasta alcanzar un  $\text{pH} \leq 4$  en la batata. Luego fueron sumergidas en solución al 1% p/v de ácido ascórbico las muestras de radio mayor ( $R = 1.3$  cm) y 0.5% p/v las de radio menor ( $R = 1.1$  cm) sin agitación, durante 15 - 90 minutos a efectos de determinar el coeficiente de difusión.

Para analizar la difusión multicomponente de ambos ácidos y calcular los coeficientes de interacción, muestras esféricas de batata de  $R=1.3$  cm y  $1.1$  cm fueron sumergidas en soluciones de ácido ascórbico/ácido cítrico al 1%/1% p/v y 0.5%/0.5% p/v respectivamente, durante 5 - 90 minutos, con agitación máxima (RK-I, 360 RPM, ROLCO S.R.L., Argentina) que permitía considerar concentración constante en la interfase.

Después de sumergidas el exceso de solución remanente era eliminado.

Posteriormente, se procedía a determinar las cantidades de ácido cítrico residual, de ácido ascórbico residual o de ambos ácidos según correspondiera, según las técnicas de dosaje descritas en el Capítulo 3 de Materiales y Métodos.

Cada determinación de contenido residual de ácido se realizaba sobre tres muestras de batata por quintuplicado.

Para obtener los coeficientes de difusión efectivos, las masas de ácido ascórbico y/o ácido cítrico medidas experimentalmente que ingresaron a las esferas de batata fueron comparadas con los resultados de concentración residual de ácido predichos por los modelos teóricos, según se explicó en el punto 5.1.3.

Experiencias similares fueron realizadas en un sistema más estudiado como es el tejido de la papa (*Solanum Tuberosum L.*, Cv. Kennebec, Balcarce Bs. As. Argentina), a efectos de comparar la aplicabilidad de los modelos propuestos.

## **5.3 RESULTADOS Y DISCUSION**

### **5.3.1 Acido cítrico**

#### **5.3.1.1 Concentración residual de ácido cítrico en batata**

Datos experimentales de concentración de ácido cítrico residual en muestras esféricas de batata ( $R = 1,3$  y  $1,1$  cm) en función del tiempo de inmersión en solución de ácido cítrico al 1% p/v se presentan en la Fig. 5.1 a y b, para condiciones de agitación de 360 RPM ( $Bi > 700$ ). Los datos que se representan en la Fig. 5.1 y siguientes de concentración residual corresponden al valor en ppm de la masa total que difundió en el tiempo  $t$ ,  $(c-c_0)$ . La concentración inicial  $c_0$  corresponde a 298 ppm y fue presentada en el Capítulo 4 de Atributos de Calidad.

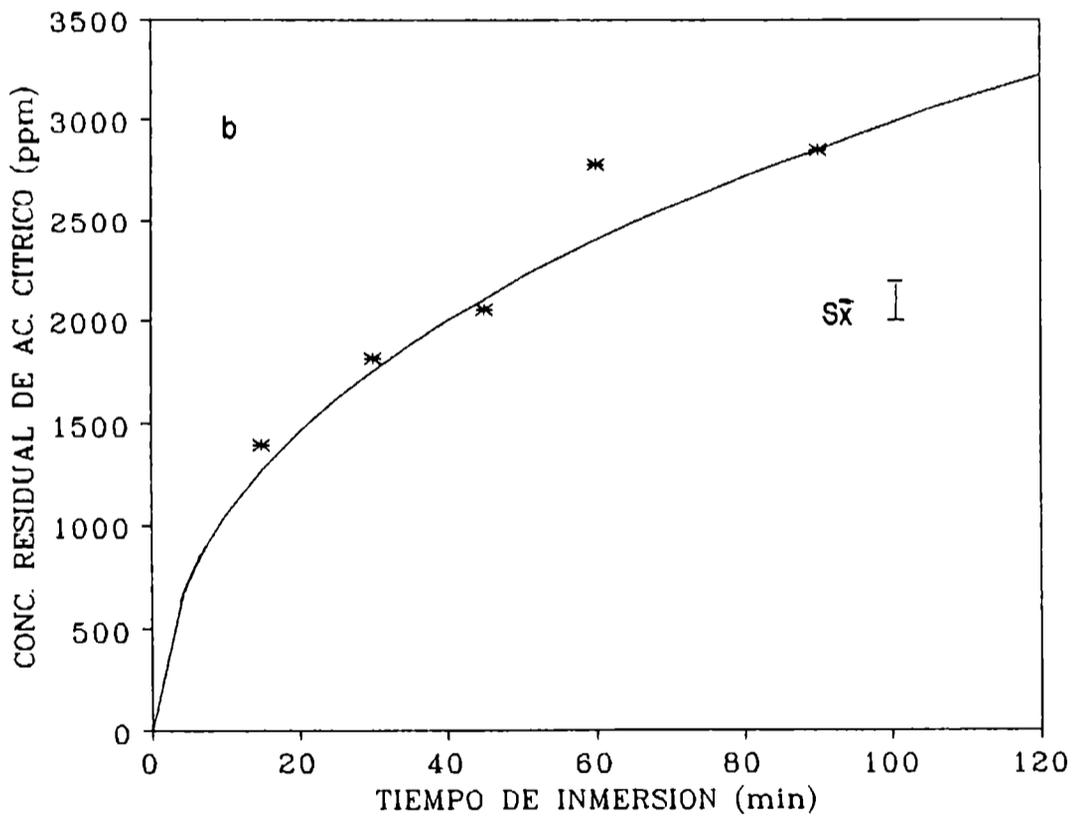
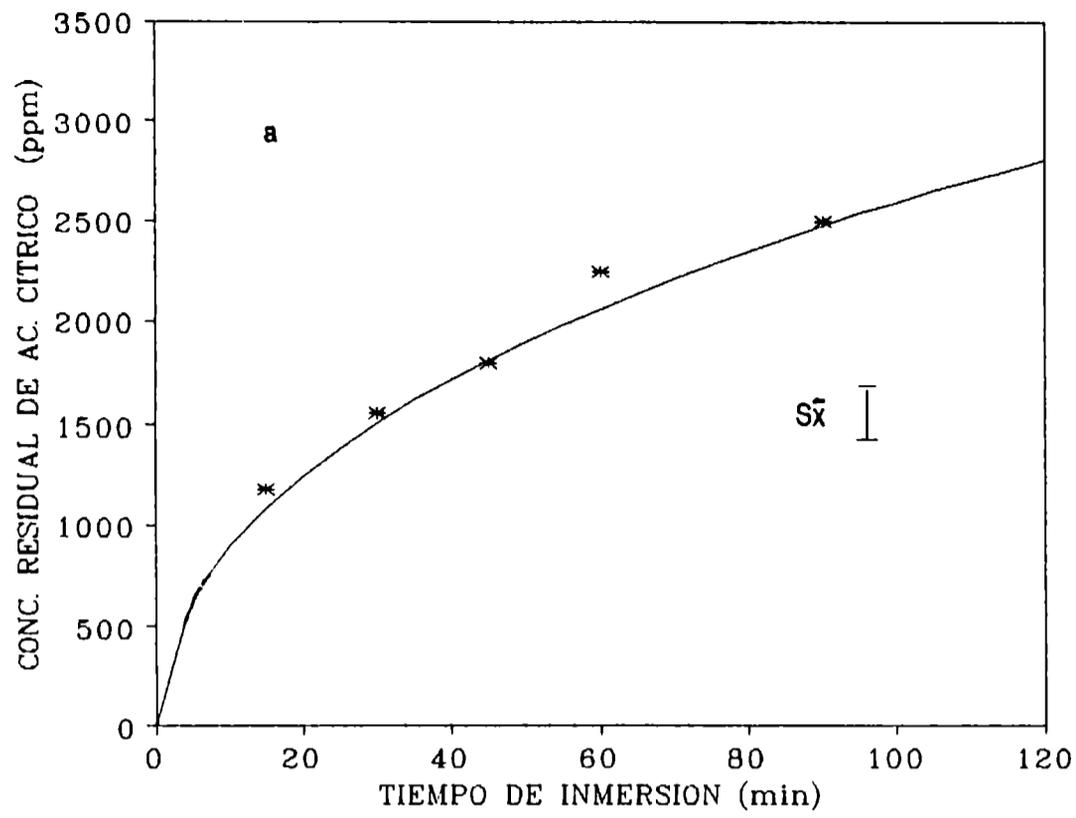
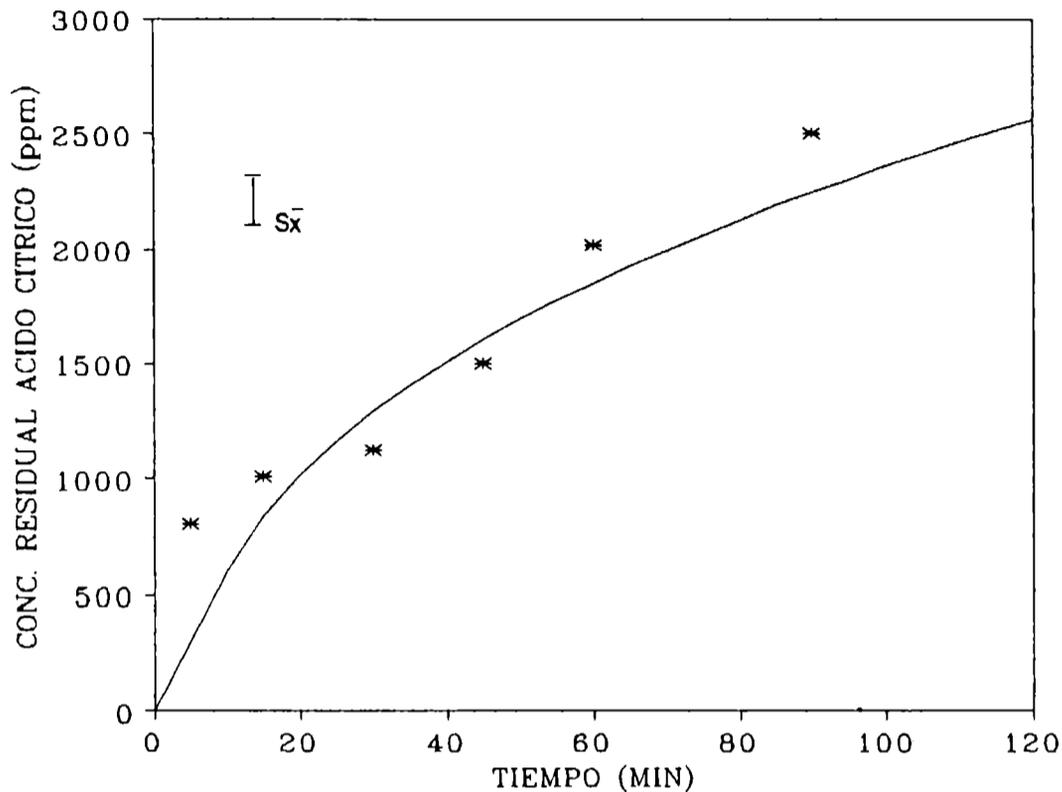


Fig. 5.1: Comparación entre los valores teóricos (—) y experimentales ( \* ) de concentración residual de ácido cítrico en batatas esféricas (ppm) inmersas en solución de concentración 1% p/v de ácido cítrico con agitación perfecta ( $Bi > 700$ , concentración de interfase constante): a)  $R=1,3$  cm, b)  $R=1,1$  cm. Los resultados son promedios de tres determinaciones.

En la Fig. 5.2 se muestran datos de concentración residual de ácido cítrico en bastones de batata inmersos en solución al 1 % p/v con buena agitación.



**Fig. 5.2:** Comparación entre los valores teóricos y experimentales para la difusión de ácido cítrico en bastones de batata pre-pelados (7x1x1 cm). Solución de inmersión: ácido cítrico al 1% p/v con agitación máxima.

### 5.3.1.2 Cálculo del coeficiente de difusión de ácido cítrico en batatas

Para el cálculo del coeficiente de difusión del ácido cítrico se utilizaron los resultados presentados en la Fig. 5.1 a y b, correspondientes a concentración de interfase constante ( $Bi > 700$ ). Para muestras con una concentración de sólidos del 29%, el coeficiente de difusión efectivo que minimiza las diferencias entre los valores teóricos y experimentales fue de  $D_e = 4.19 \pm 0.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Fig. 5.1 a y b).

Reemplazando el valor obtenido en la ecuación (5.2) y considerando que

$D_{\text{citr-agua}} = 6,61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Perry y Chilton, 1973),  $\epsilon = 0.71$  se calculó un coeficiente de tortuosidad de  $\Omega = 1.12 \pm 0.03$ .

La Fig. 5.2 muestra un ajuste satisfactorio para las curvas teóricas representadas por la ecuación (5.18) y los datos experimentales de concentración residual para bastones de batata.

### 5.3.2 Acido ascórbico

#### 5.3.2.1 Concentración residual del ácido ascórbico en batata.

Los valores de ácido ascórbico residual en muestras esféricas de batata se presentan en la Tabla 5.1, determinada por ambos métodos de dosaje (Capítulo 3 de Materiales y Métodos). El valor de concentración inicial del ácido ascórbico es de  $178 \pm 72$  ppm determinado por la técnica de HPLC (Capítulo 4 de Atributos de Calidad).

Tabla 5.1: Concentración residual de ascórbico en función del tiempo de inmersión, muestras esféricas de batata. Solución de ácido ascórbico al 1% p/v (R=1.3 cm) y 0.5% p/v (R=1.1 cm) sin agitación.

Tiempo de inmersión (min)	Concentración residual en las esferas de batata (ppm)	
	R = 1,3 cm	R = 1,1 cm
15	93 ± 54	13 ± 18
30	189 ± 20	176 ± 42
45	145 ± 10	316 ± 106
60	208 ± 2	649 ± 27

Con los valores de la concentración residual del ácido ascórbico se intentó modelar la difusión del mismo, para poder calcular su coeficiente efectivo. Los

valores de concentración eran tan bajos que ninguna relación de  $\epsilon/\Omega$  permitía un ajuste satisfactorio de la ecuación (5.11). Esto sugirió la posibilidad de existencia de reacciones de oxidación del ácido ascórbico, como ya se explicó en el Capítulo 1 de Introducción. Dado que el método de dosaje del ácido ascórbico elegido no detecta la forma oxidada del mismo, se decidieron utilizar datos del mismo difundiendo en batata previamente acidificada, como se detalla en el punto 5.3.2.3.

### 5.3.2.2 Determinación del tiempo de inmersión en la solución de acidificación previa a la difusión de ácido ascórbico

Tabla 5.2: Valores del pH en el tejido vegetal en muestras esféricas ( $R= 1,3$  cm) de batata, durante distintos tiempos de inmersión. Solución ácido cítrico al 2% p/v, sin agitación.

tiempo inmersión (min)	pH del tejido vegetal (esfera)
sin tratar	$5.5 \pm 0.30$
15	$5.4 \pm 0.25$
30	$5.0 \pm 0.30$
60	$4.7 \pm 0.35$
90	$4.5 \pm 0.15$
180	$4.0 \pm 0.25$
210	$4.0 \pm 0.15$
1080	$3.8 \pm 0.20$

En la Tabla 5.2 se presentan los valores medidos de pH en el tejido vegetal, luego de la inmersión a distintos tiempos en una solución de ácido cítrico al 2% p/v. El pH medido en la batata sin tratar fue de  $5.5 \pm 0.3$  y las esferas debían permanecer más de 3 hs para alcanzar el pH deseado ( $\text{pH} < 4$ ).

### 5.3.2.3 Efecto de la acidificación previa del tejido sobre la difusión del ácido.

Los resultados mostrados en la Fig. 5.3 a y b corresponden a la difusión de ácido ascórbico en esferas de batata de distintos radios ( $R = 1.3$  y  $1.1$  cm) previamente acidificadas ( $\text{pH} = 4.0$ ), para condiciones de agitación correspondientes a  $Bi = 8$ . La concentración de ácido ascórbico en el baño de inmersión fue del 1% y 0.5% p/v para las muestras de radio mayor y menor respectivamente.

Estos resultados muestran un marcado aumento de la concentración de ácido ascórbico con respecto a las muestras sin acidificación previa (Tabla 5.1).

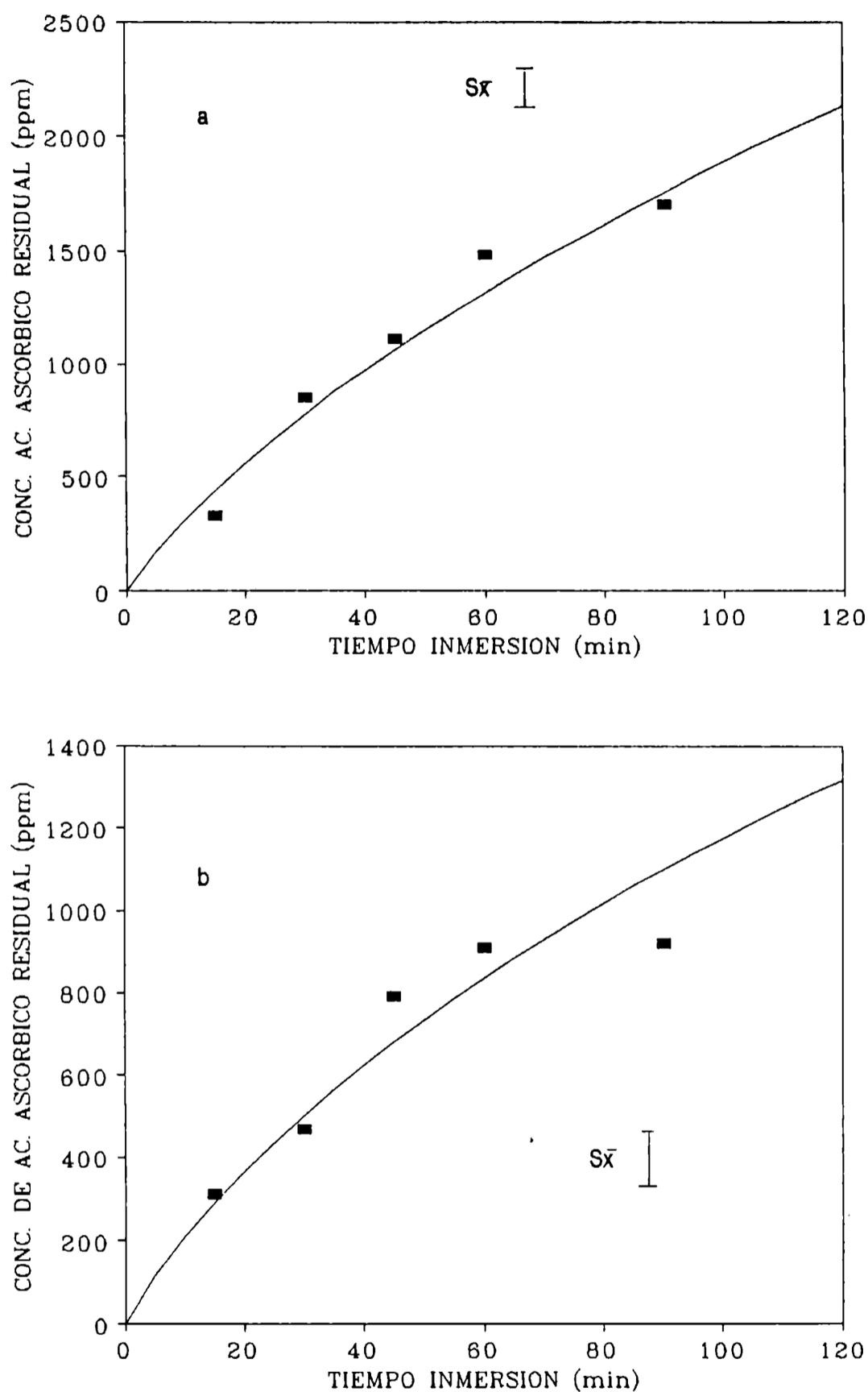
### 5.3.2.4 Cálculo del coeficiente de difusión del ácido ascórbico en batatas.

El coeficiente de difusión de ácido ascórbico fue calculado con los datos presentados en la Fig. 5.3 a y b. Para las condiciones experimentales elegidas se calculó a través de la ecuación (5.20) un  $k_L = 2.33 \pm 0.5 \cdot 10^{-7}$  m/s para esferas de radio  $R = 1.3$  cm y un  $k_L = 2.75 \pm 0.5 \cdot 10^{-7}$  m/s para esferas de radio  $R = 1.1$  cm, para un número de Biot de 8.

El coeficiente de difusión efectivo que minimiza las diferencias entre las curvas experimentales y los datos experimentales fue de  $D_e = 5.33 \pm 0.45 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s (Fig. 3 a y b).

Sabiendo que  $D_{\text{asc-agua}} = 8,4 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s (Perry y Chilton, 1973) se obtuvo un coeficiente de tortuosidad  $\Omega = 1.12 \pm 0.03$  coincidente con el previamente calculado.

Un tiempo de inmersión de 3 hs. representa una concentración en el centro de la esfera correspondiente al 96% del de la superficie. Por lo tanto el pH deseado se alcanzaba durante el tiempo de inmersión en la totalidad de la esfera de batata.



**Fig. 5.3:** Comparación entre los valores teóricos (—) y experimentales (■) de concentración residual de ácido ascórbico (ppm) en batatas esféricas previamente acidificadas en solución de ácido cítrico al 2% p/v durante 3 h. Concentración del baño de inmersión: **a)** 1% p/v de ácido ascórbico (R = 1,3 cm) **b)** 0,5% p/v de ácido ascórbico (R = 1,1 cm), sin agitación. Los resultados son promedio de tres determinaciones.

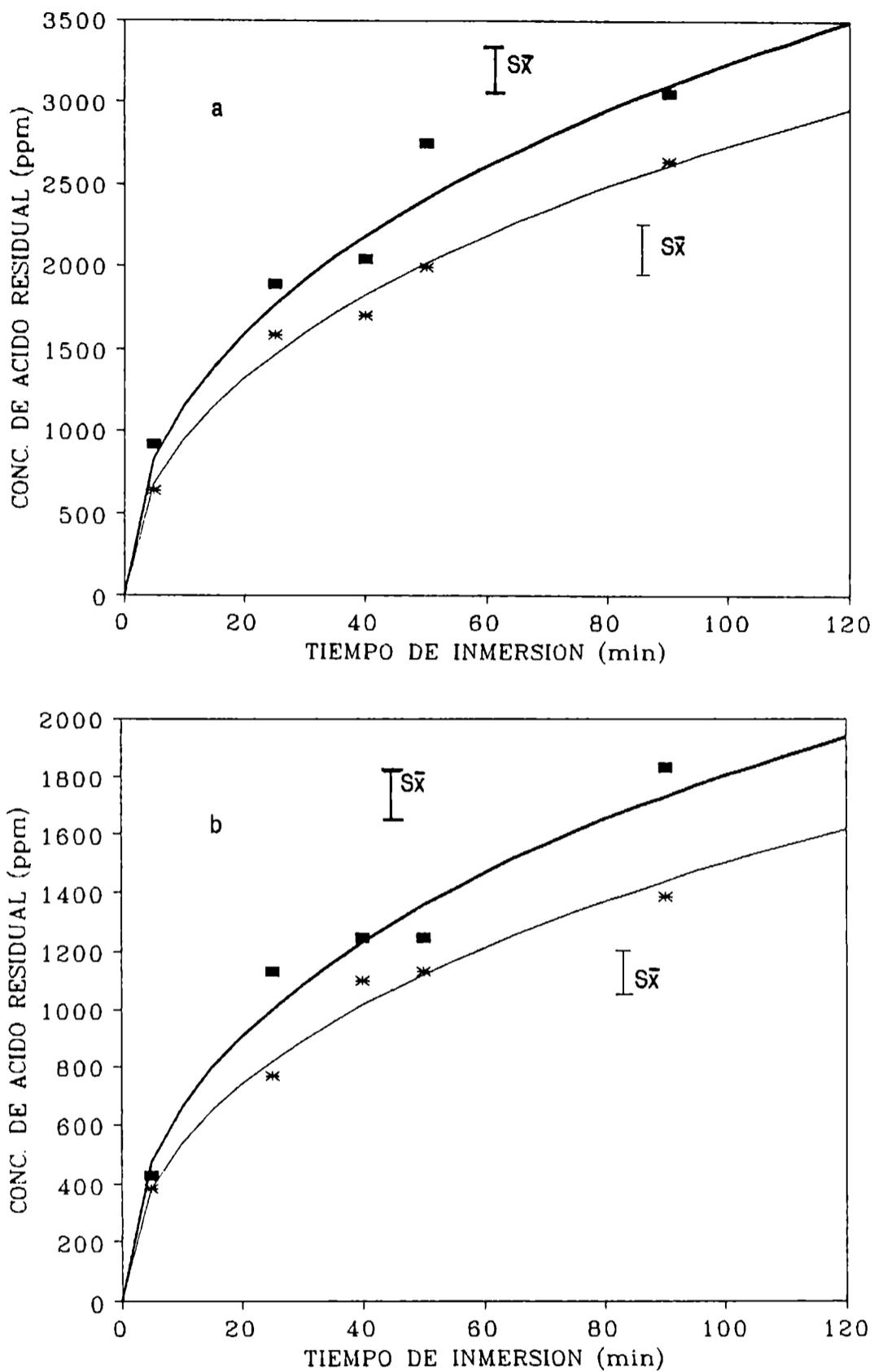
### 5.3.3. Difusión multicomponente. Concentraciones residuales y cálculo de los coeficientes de difusión de los ácidos cítrico y ascórbico.

En la Fig. 5.4 a y b se pueden ver los resultados de la difusión simultánea de ambos ácidos tras sumergir muestras esféricas de batata de  $R = 1.3$  y  $1.1$  cm en soluciones de ácido cítrico/ácido ascórbico al 1%/1% y 0.5/0.5% p/v respectivamente. Se pudo trabajar con muy buena agitación (RK-I, 360 RPM, ROLCO S.R.L.) pues la presencia de ácido cítrico en la solución evita la degradación del ácido ascórbico.

Para cada componente, las curvas teóricas de la ecuación (5.32) fueron ajustadas a los valores experimentales presentados en la Fig. 5.4 a y b. Considerando  $D_{11} = 4.19 \pm 0.35 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para el ácido cítrico y  $D_{22} = 5.33 \pm 0.45 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para el ácido ascórbico, se obtuvieron los coeficientes de interacción  $D_{12} = 5.05 \pm 0.50 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s y un  $D_{21} = 1,30 \pm 0,80 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, resultando aproximadamente de un orden menor que los binarios.

De no haberse calculado el coeficiente  $D_{22}$  utilizándose los datos de concentración residual de ácido ascórbico en batata previamente acidificada, hubiesen aparecido coeficientes de interacción muchos más altos a los calculados debido al efecto enmascarado del pH.

A efectos de cuantificar el error que se comete si se considera despreciable los coeficientes de interacción las curvas teóricas dadas por la ecuación (5.32) fueron ajustadas a los valores experimentales presentados en la Fig. 5.4 a y b pero suponiendo que los  $D_{ij} = 0$ . Los errores porcentuales (%e) entre los valores experimentales y teóricos para las distintas condiciones consideradas se presentan en la Tabla 5.3.



**Fig. 5.4:** Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los ácidos cítrico y ascórbico durante la difusión multicomponente. Concentración de interfase constante ( $Bi > 700$ ). Datos experimentales: ácido cítrico (\*), ácido ascórbico (■) en ppm; curvas teóricas del ácido cítrico (—) de ácido ascórbico (—) residual (ppm) **a**  $R = 1,3$  cm, concentración de la solución de inmersión ácido cítrico/ ácido ascórbico 1%/1% p/v; **b**  $R = 1,1$  cm, concentración de la solución de inmersión ácido cítrico/ ácido ascórbico 0,5%/0,5% p/v. Los resultados son promedio de tres determinaciones.

**Tabla 5.3** Errores porcentuales (%e) entre los valores teóricos y experimentales para distintas condiciones experimentales. Ajuste de la ecuación (5.32)

	esfera (R = 1,3 cm)		esfera (R = 1,1 cm)	
	$ \%e _{D_{ij} \neq 0}^{(1)}$	$ \%e _{D_{ij} = 0}^{(2)}$	$ \%e _{D_{ij} \neq 0}^{(1)}$	$ \%e _{D_{ij} = 0}^{(2)}$
Acido ascórbico	5.50	12.02	1.73	13.15
Acido cítrico	3.53	7.62	0.22	4.32

<sup>(1)</sup> Considerando coeficientes de interacción, <sup>(2)</sup> Despreciando los coeficientes de interacción

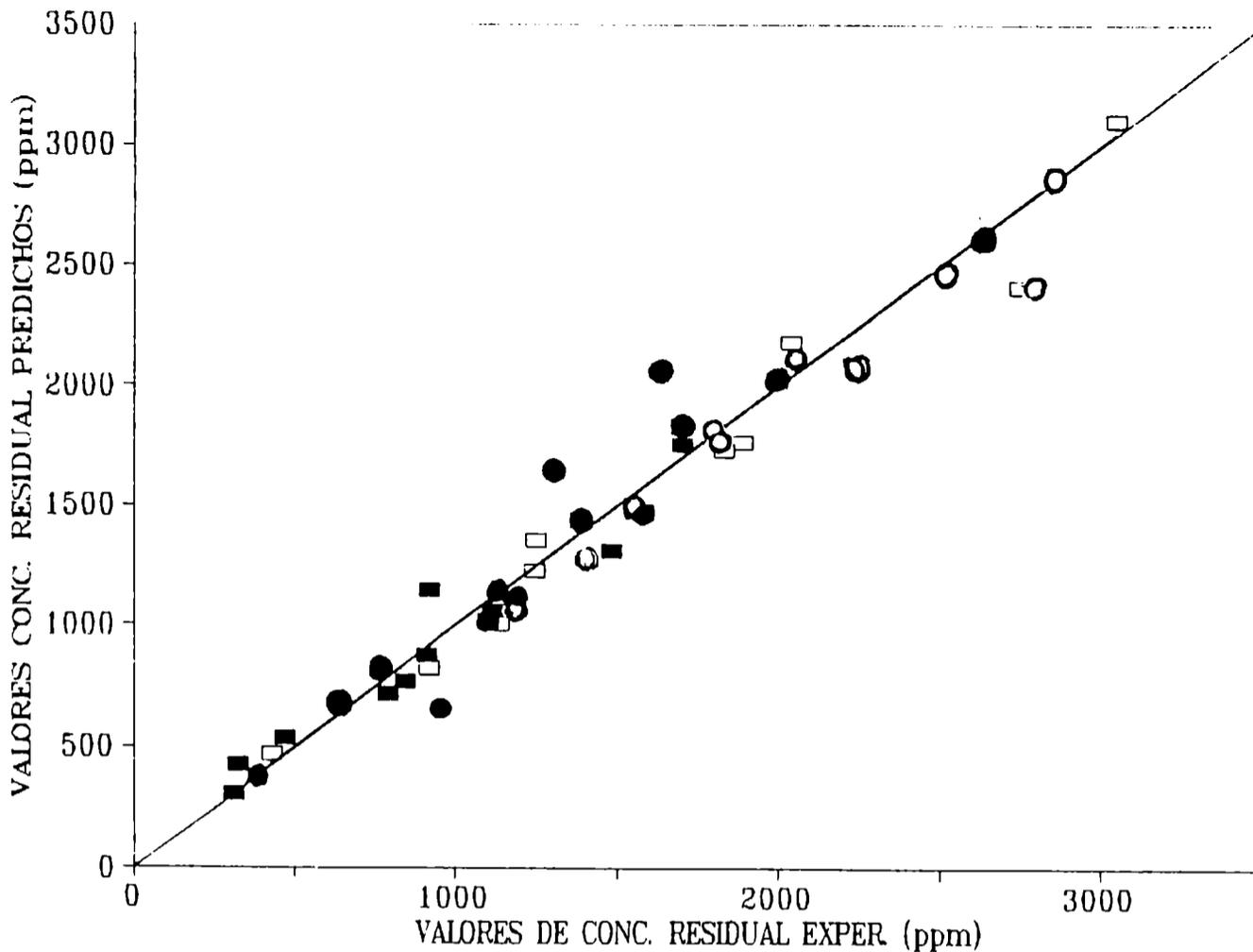
Como se desprende de los errores calculados la suposición de la existencia de interacción, lo que implica una mayor complejidad matemática, puede no ser considerada en función del ajuste deseado.

Una comparación entre los valores experimentales de ácido cítrico y ascórbico de concentración residual y los teóricos usando los coeficientes de difusión calculados se muestran en la Fig. 5.5.

Los casos testeados incluyen diferentes radios de muestra, concentraciones de solución de inmersión y condiciones de agitación para difusión binaria y multicomponente de acuerdo a los experimentos descritos. Esta figura muestra las desviaciones de la línea de 45° (situación ideal) que permite apreciar la bondad del ajuste.

#### 5.3.4. Difusión multicomponente en tejido de papa

Es importante comprobar la validez de los modelos propuestos en este trabajo y que fueron aplicados a batatas, realizando experimentos con un tejido vegetal como la papa, ya que el proceso de difusión de distintos preservadores en este tejido fue estudiado por distintos autores (Schwarzberg y Chao, 1982; Rodriguez y Zaritzky, 1986; Lombardi y Zaritzky, 1996).

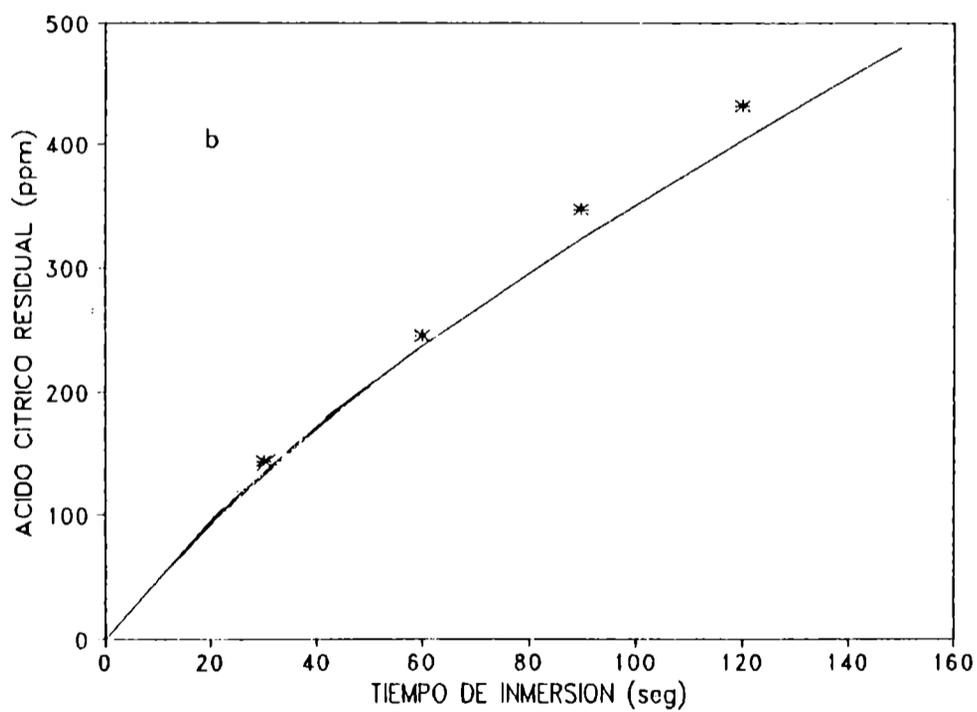
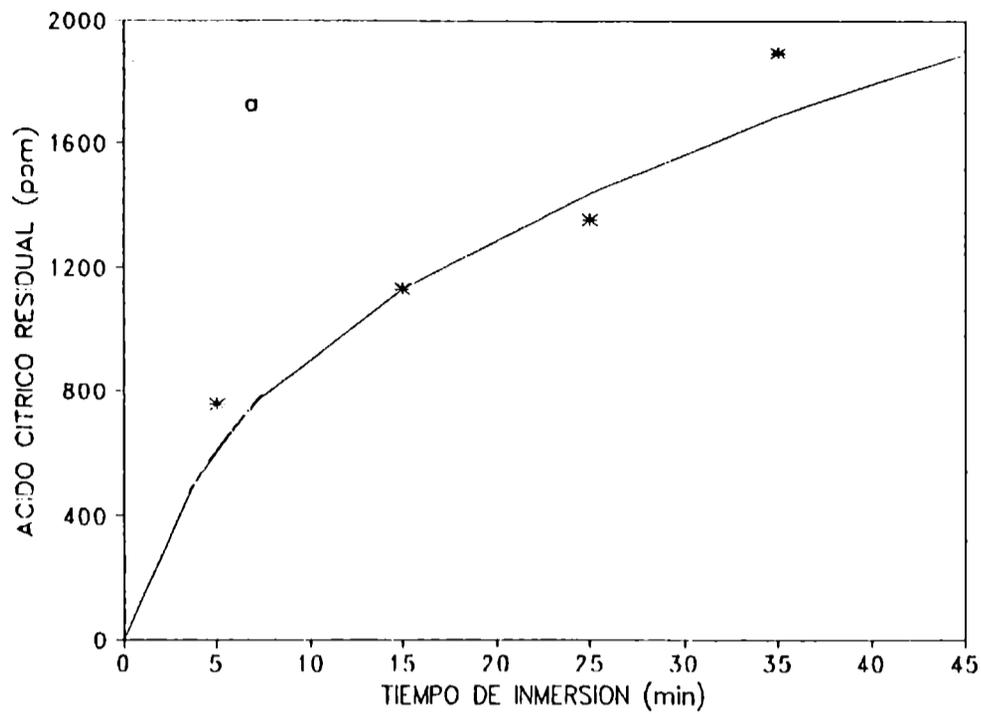


**Fig. 5.5:** Comparación entre los valores predichos y experimentales de la concentración residual de ácidos durante la difusión binaria (● ácido cítrico, ■ ácido ascórbico) y difusión simultánea (○ ácido cítrico, □ ácido ascórbico) en batata. La línea a 45° corresponde a la situación ideal.

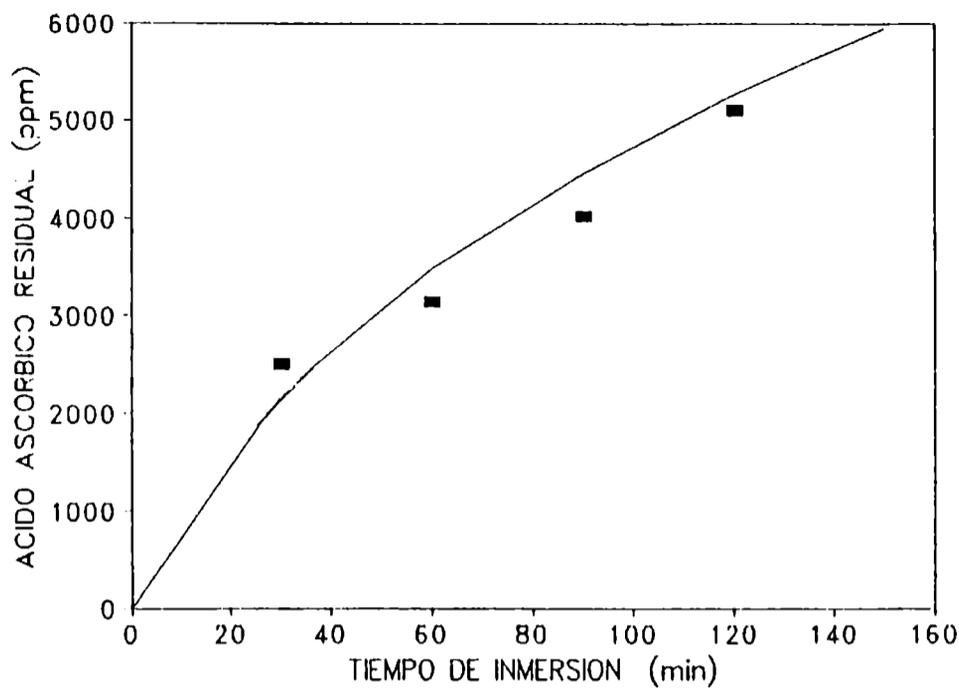
Siguiendo una metodología semejante a la aplicada en batatas se determinaron coeficientes de difusión efectivos  $D_e = 4.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para el ácido cítrico y  $D_e = 5.45 \pm 0.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para el ácido ascórbico difundiendo individualmente en el tejido de papa (cv. Kennebec, Balcarce, Bs. As.). Se ajustaron datos experimentales obtenidos para distintas condiciones de trabajo como muestra la Tabla 5.4, a los diferentes modelos matemáticos propuestos (Fig. 5.6 a y b y Fig. 5.7).

Los métodos usados en la determinación de los ácidos cítrico y ascórbico fueron el método 22058 AOAC y el método 43059-43060 AOAC (AOAC, 1984) respectivamente.

Para un valor  $\epsilon = 0.8$  (contenido total de sólidos 20%) se calculó un valor de tortuosidad  $\Omega = 1.23$ . Este valor es similar al reportado por Stahl y Loncin (1979), Califano y Calvelo (1983) y Rodriguez y Zaritzky (1986).



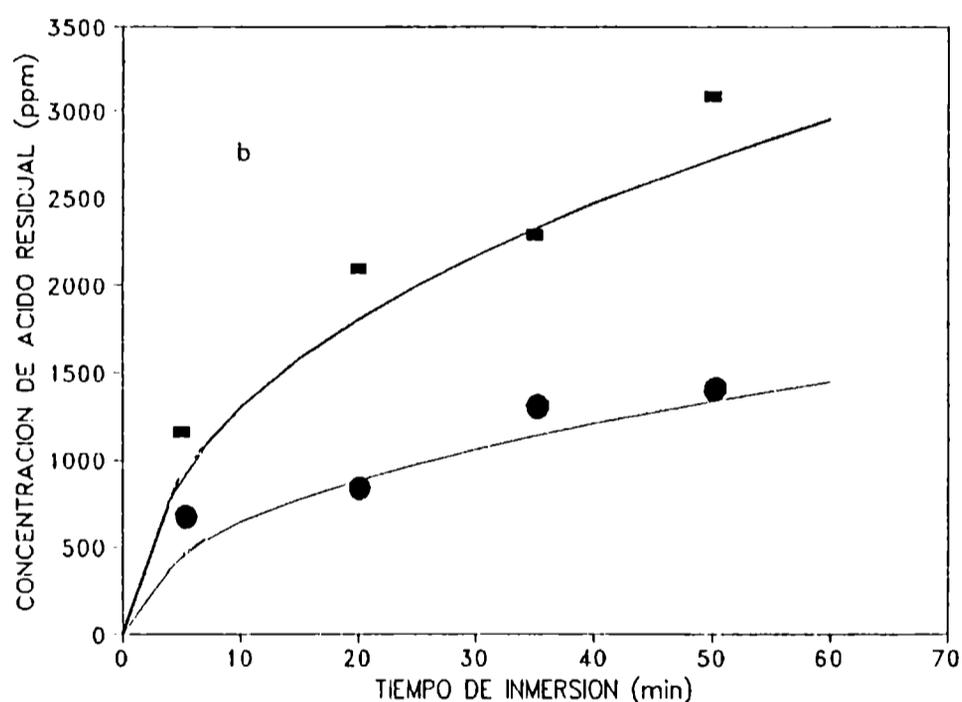
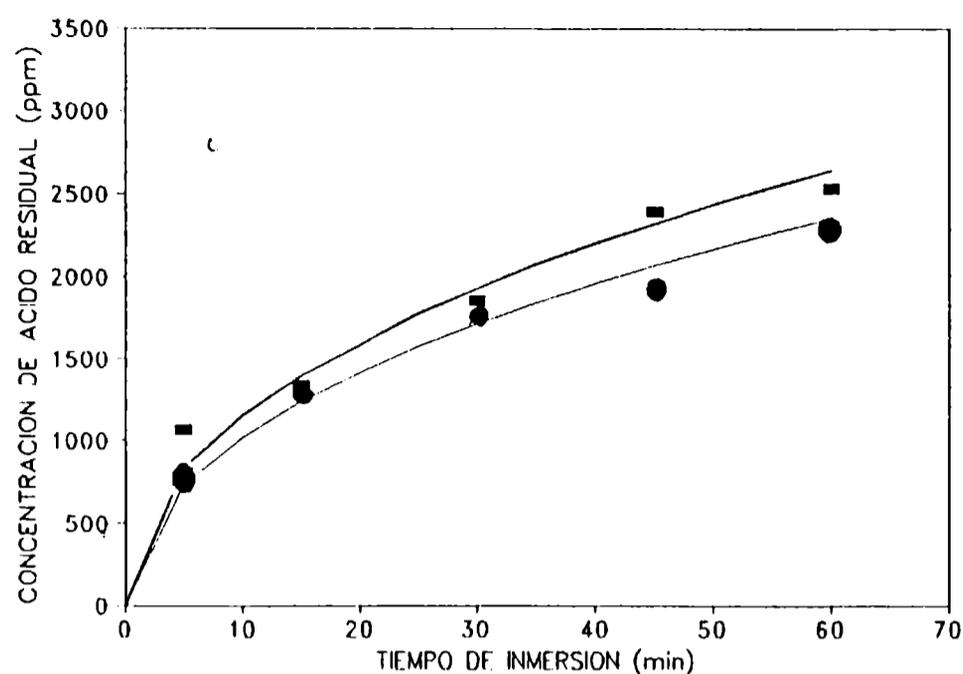
**Fig. 5.6:** Comparación entre los valores teóricos (—) y experimentales (\*) de concentración residual de ácido cítrico (ppm) en esferas de papas ( $R=1.3$  cm) inmersas en soluciones de concentración: **a** 1% en ácido cítrico con agitación perfecta ( $Bi>700$ , concentración de interfase constante), **b** 2% de ácido cítrico con agitación 30 rpm ( $Bi=50$ ). Los resultados son promedio de tres determinaciones.



**Fig. 5.7:** Comparación entre los valores teóricos (—) y experimentales (■) de concentración residual de ácido ascórbico (ppm) en papas esféricas ( $R=1.3$  cm) previamente acidificadas en solución de ácido cítrico al 2% durante 3 h. 30 min. Concentración del baño de inmersión : 2% de ácido ascórbico, sin agitación. Los resultados son promedio de tres determinaciones.

En las Figs. 5.8 a b se muestran los resultados para difusión multicomponente de ácido cítrico y ascórbico en papas para diferentes condiciones de trabajo (Tabla 5.5).

Considerando  $D_{11} = 4.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para el ácido cítrico y  $D_{22} = 5.45 \pm 0.4 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para el ácido ascórbico, se obtuvieron valores de  $D_{12} = 6.67 \pm 0.8 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s y  $D_{21} = 8.33 \pm 0.8 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Los coeficientes de interacción resultaron ser de un orden menor a los binarios, en forma similar a lo hallado en el tejido de batata (Fig. 5.8 a y b).



**Fig. 5.8:** Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los ácidos cítrico y ascórbico durante la difusión multicomponente. Concentración de interfase constante ( $Bi > 700$ ). Datos experimentales: ácido cítrico (●), ácido ascórbico (■) en ppm; curvas teóricas del ácido cítrico (—) y de ácido ascórbico (—) residual (ppm) **a**  $R = 1.3$  cm, concentración de la solución de inmersión ácido cítrico/ ácido ascórbico 1%/1%; **b**  $R=1.1$  cm, concentración de la solución de inmersión ácido cítrico/ ácido ascórbico 0.5%/1%. Los resultados son promedio de tres determinaciones.

**Tabla 5.4:** Condiciones experimentales de trabajo en la difusión de ácido cítrico y ascórbico en papa pre-pelada

Concentración preservadores químicos en el baño de inmersión	Geometría de la papa prepelada	Condiciones de agitación de la solución de inmersión	Modelo matemático propuesto. Ec. aplicada
ácido cítrico 1% p/v	Esferas R=1.3 cm	Máxima. 360 RPM <sup>(1)</sup>	Ec. (5.12)
ácido cítrico 2% p/v	Esferas R=1.3 cm	30 RPM <sup>(2)</sup>	Ec. (5.11)
ácido ascórbico 2% p/v <sup>(3)</sup>	Esferas R=1.3 cm	Sin agitación	Ec. (5.11)
ác. ascórbico / cítrico 1/1%p/v	Esferas R=1.3 cm	Máxima. 360 RPM <sup>(1)</sup>	Ec. (5.32)
ác. ascórbico / cítrico 1/0.5%p/v	Esferas R=1.1 cm	Máxima. 360 RPM <sup>(1)</sup>	Ec. (5.32)

<sup>(1)</sup> RKI-ROLCO SRL, Argentina

<sup>(2)</sup> F.B.R. SACIF, Argentina

<sup>(3)</sup> Papas previamente acidificadas con solución de ácido cítrico 2% p/v (pH<sub>≤</sub>4)

**6. EVOLUCION DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION DE  
LOS ACIDOS CITRICO Y ASCORBICO DURANTE LAS ETAPAS  
DE INMERSION Y ALMACENAMIENTO DEL PRODUCTO  
COMERCIAL (BASTONES DE BATATAS).**

## 6.1 MODELADO MATEMATICO

### 6.1.1 Etapa de inmersión

Durante la etapa de inmersión en la solución de preservador, los bastones de batata inicialmente a concentración  $C_0$  mantuvieron su superficie a una concentración constante  $c_i$ . El perfil de concentración representado en forma adimensional puede escribirse como (Crank, 1975):

$$c^* = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \text{sen}((2m+1)\pi x^*) e^{-(2m+1)^2 \pi^2 t^*} \quad (6.1)$$

$$0 \leq x^* \leq 1$$

considerando estado no estacionario, y placa plana de espesor  $l$  ( $x^*=1$ ), con transferencia de masa en una dirección (no ingresa masa a la muestra por las superficies más pequeñas).

La ecuación (6.1) representa el perfil inicial de la etapa posterior de almacenamiento.

### 6.1.2 Etapa de almacenamiento

Una vez que la masa del preservador ingresó al sistema se redistribuyen los perfiles de concentración. Durante la etapa de almacenamiento se considera la difusión en placa plana, en estado no estacionario y que las superficies son impermeables (gradiente de concentración igual a cero).

Considerando una placa de espesor  $l$  cuyas superficies son impermeables y una distribución inicial  $f(x)$ , el sistema de ecuaciones se plantea como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 0 \leq x \leq l \quad (6.2)$$

$$c = f(x) \quad t = 0 \quad 0 \leq x \leq l \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \forall t \quad x=0, x=l \quad (6.4)$$

La solución del sistema de ecuaciones (6.2)-(6.4) resulta (Crank 1975):

$$c = \frac{1}{l} \int_0^l f(x') dx' + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{l^2}} \cos \frac{n\pi x}{l} \int_0^l f(x') \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' \quad (6.5)$$

La función  $f(x)$  representa el perfil de concentración después de la etapa de inmersión durante un tiempo  $t_0$ , la condición inicial(6.4), resulta:

$$f(x) = \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \operatorname{sen} \frac{(2m+1)\pi x}{l} e^{-\frac{D_e(2m+1)^2 \pi^2 t_0}{l^2}} \right] (c_f - c_0) + c_0 \quad (6.6)$$

Ambas integrales de la ecuación (6.5) resultan:

$$\int_0^l f(x) dx = \left[ l - \frac{8l}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} e^{-\frac{D_e(2m+1)^2 \pi^2 t_0}{l^2}} \right] (c_f - c_0) + c_0 l \quad (6.7)$$

$$\int_0^l f(x) \cos \frac{2p\pi x}{l} dx = \frac{8(c_f - c_0)l}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{4p^2 - (2m+1)^2} e^{-\frac{D_e(2m+1)^2 \pi^2 t_0}{l^2}} \quad (6.8)$$

En la ecuación (6.8) los términos pares que se identificaran como  $n=2p$ , son los únicos no nulos.

A tiempos largos ( $t \rightarrow \infty$ ) en la ecuación (6.5) el perfil de preservador se hace uniforme.

$$\frac{C - C_0}{C_f - C_0(t \rightarrow \infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} e^{\frac{-D_e(2m+1)^2\pi^2 t_0}{\rho^2}} \quad (6.9)$$

Si  $M_t$  simboliza la cantidad total de sustancia que difunde a través de las caras del bastón de batata a un tiempo  $t$ , y  $M_\infty$  la correspondiente cantidad a un tiempo infinito, se obtiene:

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} e^{\frac{-D_e(2m+1)^2\pi^2 t}{\rho^2}} \quad (6.10)$$

En los bastones de batata la transferencia de masa es a través de cuatro de sus caras (se desprecia la cantidad que pueda ingresar por las caras más pequeñas), siendo la cantidad total de preservador que difunde  $2 M_t$ .

### 6.1.2.1 Difusión multicomponente

Para analizar la etapa de almacenamiento de bastones de batata, después de la difusión multicomponente de los ácidos cítrico y ascórbico el sistema de ecuaciones (6.2)-(6.4) es escrito en forma matricial y desacoplado por el método de autovalores y autovectores (Zorrilla y Rubiolo, 1994). Así se encontrará la expresión de la concentración adimensional, después de aplicar la anti-transformación como:

$$C^* = I - \frac{8}{\pi^2} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{-D(2m+1)^2\pi^2 t_0}{\rho^2}}}{(2m+1)^2} - 2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{\frac{-D_4 p^2 \pi^2 t}{\rho^2}} \cos \frac{2p\pi x}{l}}{4p^2 - (2m+1)^2} \right] \quad (6.11)$$

se obtiene:

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot e^{-\frac{D(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}} \quad (6.12)$$

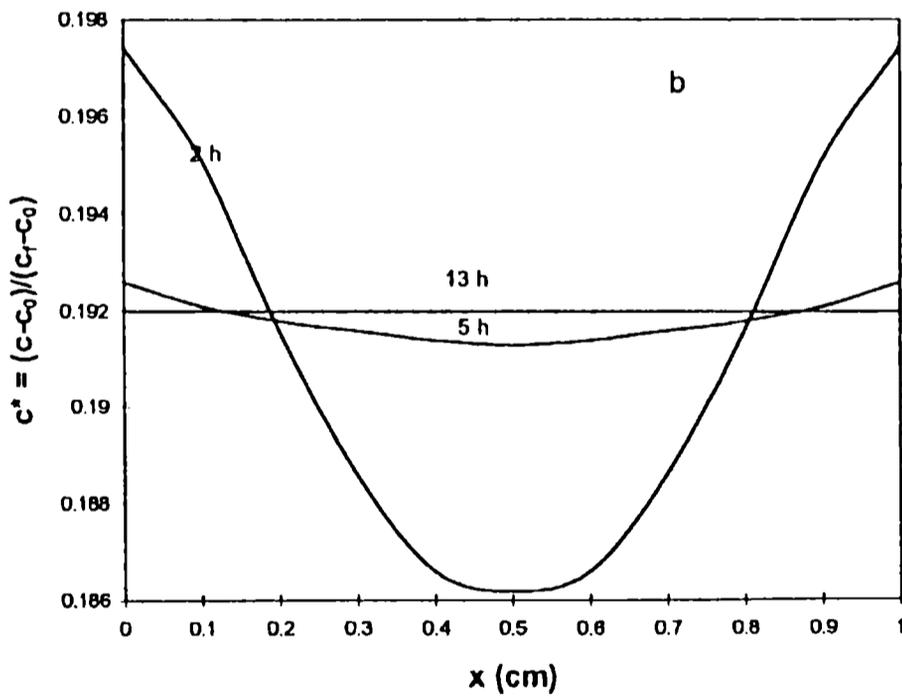
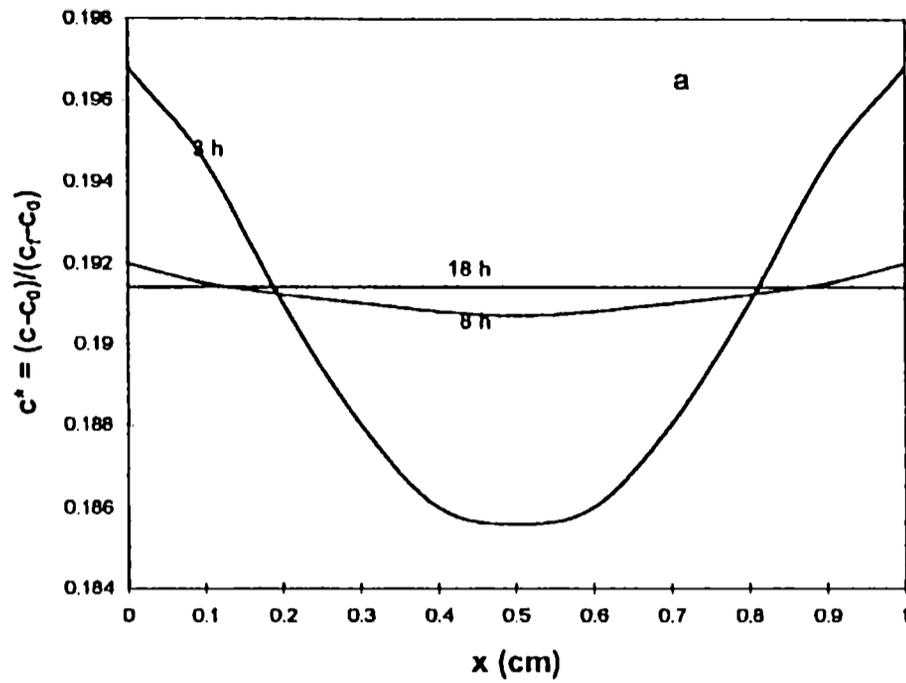
## 6.2 Obtención de los perfiles de concentración durante las distintas etapas de la difusión en el producto comercial (bastones de batata).

Las reacciones de deterioro microbiano en los vegetales pre-pelados se producen en la superficie de los mismos, donde desarrollan los microorganismos. Durante la etapa de inmersión de los bastones de batata en las soluciones de preservadores los microorganismos están expuestos a la mayor concentración ( $c_f$ ), la cual disminuye con el tiempo.

Se simuló la inmersión de batones de batata en soluciones binarias de los ácidos cítrico o ascórbico, analizando la evolución de los perfiles de concentración de dichos ácidos a lo largo del tiempo de almacenamiento a través de la aplicación de la ecuación (6.10).

Considerando un coeficiente de difusión  $D_e = 4.19 \pm 0.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para el ácido cítrico y  $D_e = 5.33 \pm 0.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para el ácido ascórbico, un espesor  $l = 1 \text{ cm}$  y un tiempo de inmersión  $t_0 = 60 \text{ seg}$ , se obtuvieron los perfiles adimensionales de concentración en función del tiempo de almacenamiento que muestran las Fig. 6.1 a y b.

Los valores constantes finales de  $c^* = (c - c_0)/(c_f - c_0)$  obtenidos fueron de 0.1920 para el ácido ascórbico al cabo de 13 horas y 0.1914 para el ácido cítrico al cabo de 18 horas de almacenamiento. Dichos valores coinciden con los predichos por la ecuación (6.9) correspondientes a tiempos largos. Esto permite inferir que la concentración media expresada en ppm sería representativa de lo que ocurre en la superficie donde desarrollan los microorganismos a partir del primer día de almacenamiento.



**Fig. 6.1:** Evolución de los perfiles de concentración de preservador en bastones de batata (1x1x7 cm) durante la etapa de almacenamiento para muestras tratadas durante 60 segundos con: **a** ácido cítrico, **b** ácido ascórbico.

En el caso de difusión multicomponente la evolución de los perfiles de concentración en los bastones de batata fue evaluada a través de la ecuación (6.12). Utilizando los coeficientes de difusión calculados ( $D_{11} = 4.19 \pm 0.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{22} = 5.33 \pm 0.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{12} = 5.05 \pm 0.50 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_{21} = 1.30 \pm 0.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) considerando un espesor  $l = 1 \text{ cm}$  y un tiempo de inmersión  $t_0 = 60 \text{ segundos}$ , se obtuvieron los perfiles adimensionales de concentración que se muestran en la Fig. 6.2 a y b para cada ácido.

Se obtuvieron valores constantes  $(c-c_0)/(c_f-c_0) = 0.1912$  para el ácido ascórbico al cabo de 30 horas y  $(c-c_0)/(c_f-c_0) = 0.1922$  para el ácido cítrico al cabo de 20 horas de almacenamiento. Se puede observar comparando con los valores de  $c^*$  obtenidos para difusión binaria que el tiempo para el cual el perfil se hace uniforme es mayor, considerando que es mayor la cantidad de materia que ingresa al bastón de batata. El tiempo para lograr un perfil de concentración uniforme del ácido ascórbico es alto (más de un día) por lo tanto la concentración del ácido en la superficie del bastón toma valores más elevados durante un tiempo mayor, lo que podría explicar los mejores resultados que se obtienen desde el punto de vista de desarrollo microbiano en la calidad del producto.

### **6.3 Cálculo de la concentración residual en el tejido de batata a través de distintos modelos matemáticos.**

A efectos de calcular la concentración residual en bastones de batata inmersos en soluciones durante un pequeño intervalo de tiempo, se puede suponer válida la suposición de medio semiinfinito. La expresión dada por Crank (1975) para una superficie plana inicialmente a concentración  $c_0$  y cuya superficie es mantenida a una concentración constante  $c_f$  es:

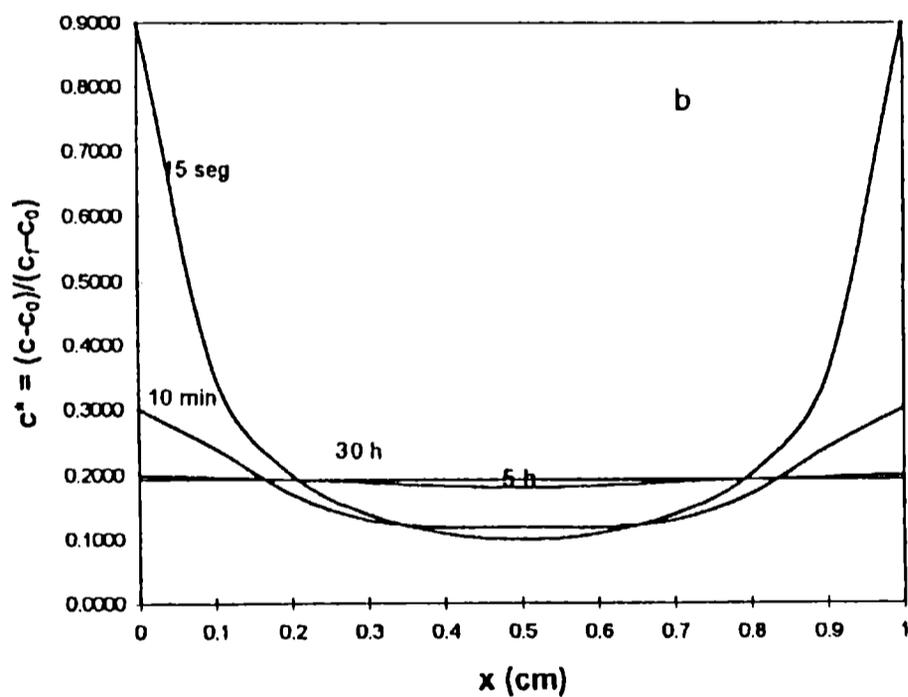
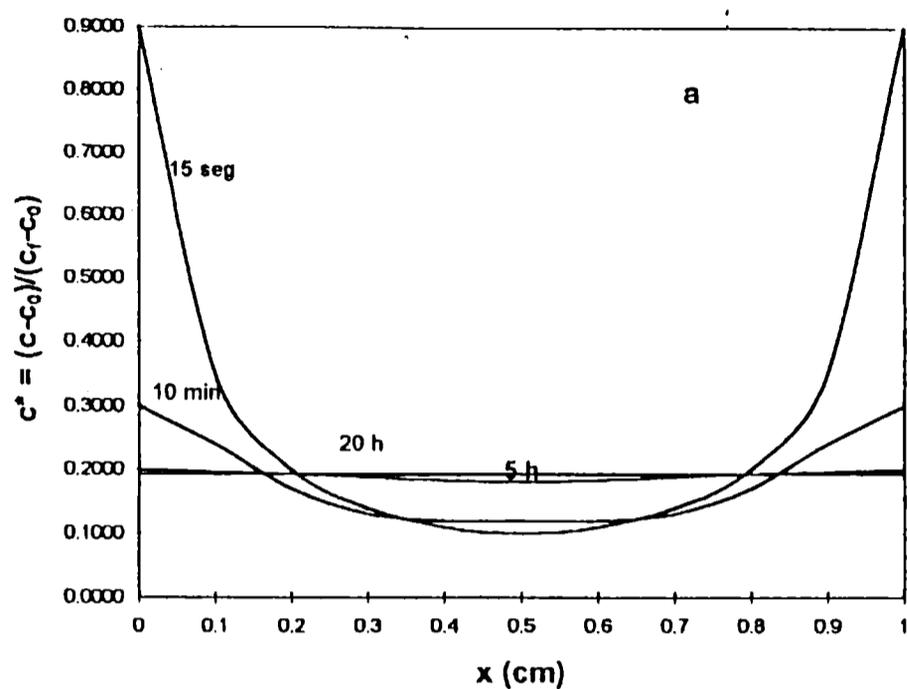
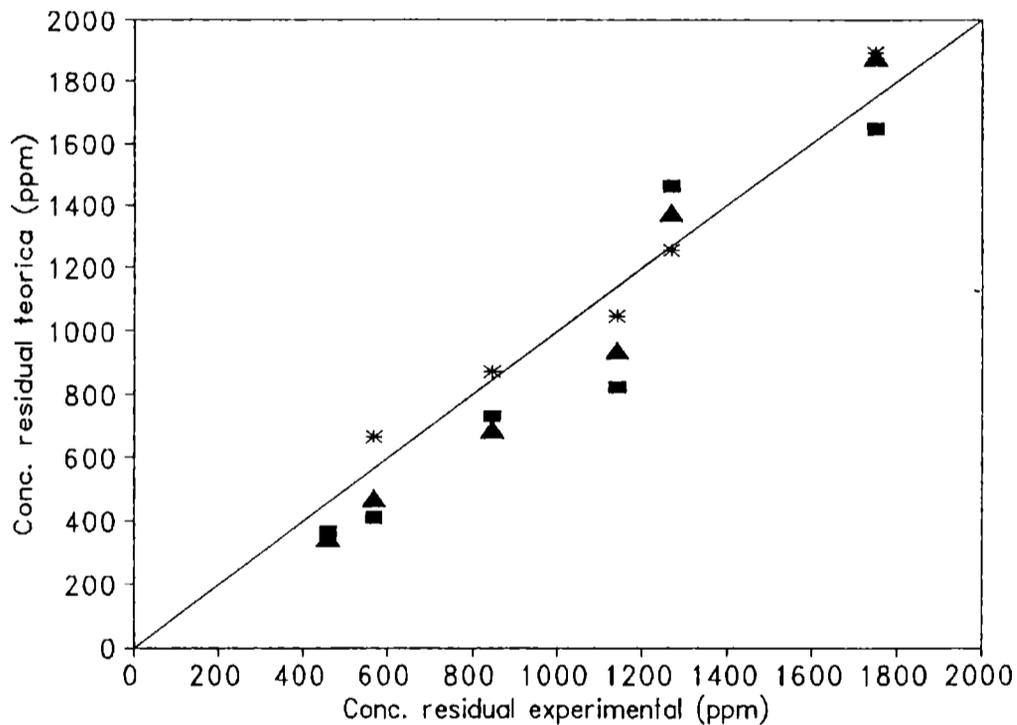


Fig. 6.2: Evolución de los perfiles de concentración de preservador en bastones de batata durante la etapa de almacenamiento para muestras tratadas con soluciones multicomponente durante 60 segundos de: **a** ácido cítrico, **b** ácido ascórbico.

$$\frac{C - C_f}{C_0 - C_f} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.13)$$

En la Fig. 6.3 se presentan los valores obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación de medio semiinfinito (6.13) y el modelo propuesto para la etapa de inmersión (6.1) comparados con los valores experimentales de concentración residual de ácido cítrico y ácido ascórbico.



**Fig. 6.3:** Comparación entre los valores de concentración residual experimentales y predichos según la ecuación 6.1 (\*), 6.13 (■) y por regresión lineal (▲).

La aplicación de la ecuación 6.1 para el cálculo de las concentraciones residuales de ácido cítrico en bastones conduce a un error porcentual (%e) con respecto a los valores experimentales de 8%, mientras que suponiendo medio semiinfinito (ec. 6.13) es del 6.5%. De la misma forma se encuentra un error del

7% para el ácido ascórbico según la ecuación 6.1 y de un 20% considerando medio seminfinito.

Si se supone que la concentración residual aumenta linealmente con la concentración en la solución de preservadores químicos se trabajaría con errores del 17.3% para el ácido cítrico y 14.1% para el ácido ascórbico.

La utilización de la ecuación 6.1 representa la mejor alternativa. Sin embargo a cortos tiempos una expresión matemática muy sencilla como es la expresión del medio seminfinito sería apropiada para el cálculo de concentraciones residuales, dando menor error a altas concentraciones.

## **7. CONCLUSIONES**

## Conclusiones generales

Desde el punto de vista tecnológico, se estableció la posibilidad de reemplazar en vegetales pre-pelados, el bisulfito de sodio por preservadores inocuos alternativos. Evitar el uso de bisulfito de sodio responde a los inconvenientes que representa para la salud de algunos consumidores.

Se determinó además el efecto de la permeabilidad gaseosa de la película de envase en los parámetros de calidad del producto (batatas pre-peladas refrigeradas).

Se analizaron distintos parámetros de calidad (modificaciones en el color, en la textura, producción de exudado y crecimiento microbiano). De esta manera se determinaron períodos de vida útil para las batatas tratadas con los distintos preservadores y envasadas en ambas películas.

Se encontraron alternativas que permitieron el desarrollo de productos con excelentes características tecnológicas, cuyos tiempos de vida útil (20 días) fueron mayores al que se obtiene con la aplicación de bisulfito de sodio (7 días). Dos de las mejores alternativas la representaron las mezclas de bisulfito de sodio con los ácidos cítrico o ascórbico para muestras envasadas al vacío. Otra posibilidad muy importante fue la mezcla ácido cítrico / ácido ascórbico, ya que se logró reemplazar al bisulfito de sodio, obteniéndose un producto con muy buenas características e inocuo para la salud.

A efectos de poder determinar las condiciones operativas industriales en términos de la concentración de los preservadores químicos, geometría del producto, tiempo de inmersión y condiciones de agitación, se desarrollaron modelos matemáticos difusionales, en estado no estacionario.

A partir de dichos modelos se determinaron experimentalmente los valores de los coeficientes de difusión binarios y multicomponente de los ácidos cítrico y ascórbico.

Así mismo se modeló no sólo la etapa de inmersión sino también la de almacenamiento posterior del producto comercial. De esta forma se determinó

además la concentración del preservador en la superficie del vegetal y su variación a lo largo del almacenamiento, ya que es en la superficie donde se producen las reacciones de deterioro del producto (pardeamiento y crecimiento microbiano).

## **Conclusiones particulares**

### 1. Factores involucrados en la vida útil del producto

A partir del estudio de las modificaciones de los distintos atributos de calidad (exudado, color, textura y crecimiento microbiano) durante el almacenamiento refrigerado de las batatas pre-peladas tratadas con los distintos preservadores químicos y películas de envase se llegaron a las siguientes conclusiones particulares:

#### *1.1 Producción de exudado*

Durante el tiempo de almacenamiento estudiado (20 días) de batatas pre-peladas en película de polietileno tratadas con distintas concentraciones de preservadores químicos no se detectaron cantidades importantes de exudado.

Por el contrario en las muestras envasadas en película de baja permeabilidad gaseosa (B900) se observó un marcado efecto del preservador; sin embargo sólo en el caso en que se aplicó ácido ascórbico en su máxima concentración (1749 ppm) la producción de exudado resultó un factor limitante en la vida útil del producto.

#### *1.2 Modificaciones en la textura*

El uso de bisulfito de sodio (> 40 ppm) condujo a un ablandamiento rápido (6-7 días) de las muestras para ambas películas, resultando ser el factor limitante en la vida útil del producto. Se obtuvieron mejoras notables en la textura con la aplicación de ácido ascórbico (568 - 1749 ppm) o cítrico (459 - 1269 ppm) o la combinación de los mismos en cualquiera de las

concentraciones estudiadas, al utilizar película de baja permeabilidad al oxígeno (B900).

### 1.3 *Alteraciones del color*

En las muestras envasadas en películas permeables al oxígeno la aplicación de tratamientos químicos fue imprescindible para mantener los atributos del color, sin embargo la mejora fue leve ya que se alcanzaron sólo periodos de 8 días sin alteraciones.

El envasado al vacío permitió mantener las muestras sin modificaciones de color durante los 20 días de almacenamiento lo que permitió reducir las concentraciones de preservadores aplicadas. En ninguno de los casos analizados el color resultó un factor limitante de la vida útil del producto cuando se usó película B900.

### 1.4 *Desarrollo microbiano*

El uso de polietileno condujo a un aumento significativo de la población microbiana, siendo éste en general el factor limitante en la vida útil del producto (menos de una semana). Las únicas muestras que alcanzaron recuentos del orden de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup> recién a los 10 días de almacenamiento fueron las tratadas con bisulfito de sodio (40-281 ppm) aplicado individualmente o en mezclas con ácido cítrico (104/398 ppm) o ácido ascórbico (202/1415 ppm).

Con la película poco permeable al oxígeno y todos los preservadores químicos estudiados se alcanzaron tiempos de almacenamiento superiores a 10 días sin alteraciones microbianas.

Cuando se utilizaron altas concentraciones de bisulfito de sodio (281 ppm), ácido ascórbico (1749 ppm) o las mezclas de preservadores estudiadas la población bacteriana permaneció en valores aceptables durante más de 20 días de almacenamiento.

Fue modelado matemáticamente el crecimiento de microorganismos

mesófilos y psicrótrofos totales, calculándose así los parámetros  $\mu$  (velocidad específica de crecimiento) y  $\theta$  (tiempo de latencia). Con la aplicación del modelo de Gompertz y lineal se obtuvieron los mejores ajustes.

El aumento de concentración residual de los preservadores químicos utilizados produjo una disminución en las pendientes de las curvas de crecimiento de los microorganismos mesófilos totales. Valores de  $\mu$  diez veces menores que el control se obtuvieron con la aplicación combinada de película de baja permeabilidad gaseosa y altas concentraciones de bisulfito de sodio, ácido ascórbico o las mezclas de preservadores analizadas.

La aplicación de preservadores químicos condujo a un aumento en la fase de latencia. El aumento más significativo de  $\theta$  (siete veces respecto del control) se obtuvo con el uso de bisulfito de sodio y B900, siendo el incremento de tres a cuatro veces respecto al control para el resto de los preservadores.

Se definió un índice de inhibición microbiana relacionando el tiempo para el cual el control y las muestras a las cuales se les realizó los distintos tratamientos estudiados, llegaron a recuentos de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup>. Un índice de inhibición de 0.85 indicó que las muestras superaron los 20 días de almacenamiento en alcanzar dichos recuentos. De esta forma se determinó que la aplicación de ácido ascórbico en altas concentraciones (1749 ppm), de bisulfito de sodio (281 ppm) solo o en mezclas y de ácido ascórbico junto con ácido cítrico (1470 / 318 ppm) conducen al mayor efecto inhibitorio.

### 1.5 *Análisis sensorial*

Ninguna de las concentraciones de preservadores estudiadas fue desechada por el análisis sensorial de la muestras (bastones fritos). Sin embargo la aplicación de ácido ascórbico en concentraciones altas (1749 ppm) no resultó apropiada por dejar un sabor amargo luego de un tiempo de consumir la muestra.

### 1.6 *Períodos de vida útil*

La utilización de preservadores químicos alternativos al bisulfito de sodio tales como el ácido ascórbico y el ácido cítrico permitió desarrollar productos de larga vida útil.

En las muestras almacenadas en polietileno las mejores alternativas ( $t > 10$  días) correspondían a las soluciones combinadas de bisulfito de sodio con los ácidos cítrico (104 / 398 ppm) y ascórbico (202 / 1415 ppm) y la mezcla de ácido cítrico / ácido ascórbico (1600 / 373 ppm).

Con el uso de película B900, la mezcla bisulfito de sodio / ácido cítrico o ácido ascórbico se alcanzó una vida útil del producto de más de 20 días. Si se utilizaba la mezcla ácido ascórbico / ácido cítrico (1470 / 318 ppm) el período de vida útil alcanzado era de 15 días, extendiéndose a 20 días si se aplicaba la mezcla de preservadores en mayor concentración (1600 / 373 ppm).

## 2. Modelado de la difusión binaria y multicomponente de los ácidos cítrico y ascórbico en tejido vegetal (batatas y papas):

2.1 Los modelos de difusión considerando coeficientes de difusión efectivos describieron adecuadamente la cantidad de materia ingresada en el tejido vegetal que fue sumergido en soluciones individuales de ácido ascórbico y/o ácido cítrico. La difusión multicomponente fue descrita a través de la ley de Fick generalizada que contiene coeficientes de difusión principales y de interacción. Las ecuaciones diferenciales transitorias a derivadas parciales y acopladas fueron resueltas mediante una transformación de variables a través de la utilización de una matriz modal que contenía los autovalores del problema.

Se estableció un esquema algebraico de cálculo computacional para predecir los perfiles de concentración en función del tiempo para distintas condiciones de proceso.

2.2 Se determinaron los valores de los coeficientes de difusión binaria

y multicomponente mediante el ajuste de los modelos matemáticos correspondientes y los valores experimentales de las concentraciones de cada ácido difundiendo en tejido vegetal. Anteriormente se desacopló el efecto del pH en el flujo difusivo del ácido ascórbico de la interacción de ambos ácidos durante la difusión multicomponente.

Los coeficientes de interacción resultaron ser para este sistema diez veces más pequeños que los coeficientes binarios o principales, indicando que no existe una fuerte interacción ente ambos ácidos.

2.3 Se modelaron matemáticamente las etapas de inmersión y almacenamiento del producto comercial (bastones de batata), utilizando los coeficientes de difusión binarios y de interacción obtenidos experimentalmente.

A cortos tiempos una expresión muy sencilla como la correspondiente a medio semiinfinito permitió calcular las concentraciones residuales de los preservadores químicos en el tejido vegetal.

Al cabo de un cierto tiempo de almacenamiento (mayor que 13 hs) las simulaciones matemáticas mostraron que tanto el ácido cítrico como el ascórbico alcanzaban respectivamente perfiles de concentración prácticamente uniformes, tanto para la difusión binaria como multicomponente. A partir de ese momento la concentración en superficie a la cual están expuestos los microorganismos resultaba ser prácticamente la misma que la concentración media en el volumen del producto. Estos resultados permitieron justificar, el hecho de expresar la evolución de la flora microbiana en función de las concentraciones residuales del preservador.

---

**Nomenclatura**

<b>A</b>	parámetro ecuación de Gompertz ( $\log \text{ UFC/cm}^2$ )
<b>A'</b>	parámetro modelo logístico ( $\log \text{ UFC/cm}^2$ )
<b>a</b>	parámetro de cromaticidad (Hunter Lab)
<b>B</b>	parámetro ecuación de Gompertz (1/día)
<b>B'</b>	parámetro modelo logístico (adimensional)
<b>b</b>	parámetro de cromaticidad (Hunter Lab)
<b>Bi</b>	número de Biot, $Bi = (k_L R)/(D_o \epsilon)$
<b>C</b>	parámetro ecuación de Gompertz ( $\log \text{ UFC/cm}^2$ )
<b>C'</b>	parámetro modelo logístico (1/día)
<b>c</b>	concentración del soluto en el sólido (peso del ácido ascórbico o cítrico por unidad de volumen del tejido vegetal)
<b>c'</b>	concentración de soluto en la solución (peso del ácido ascórbico o cítrico por unidad de volumen de solución; $c' = c/\epsilon$ )
<b><u>c</u></b>	vector concentración
<b>D<sub>AB</sub></b>	difusividad molecular ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
<b>D<sub>o</sub></b>	coeficiente de difusión efectivo del ácido ascórbico o cítrico en el tejido vegetal ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
<b><u>D</u></b>	matriz de los coeficientes de difusión
<b>%E</b>	desviación porcentual
<b>%e</b>	error porcentual
<b>F</b>	fracción de sustancia que ingresa al tejido vegetal por difusión ( $F = M_t/M_\infty$ )
<b>k<sub>L</sub></b>	coeficiente de transferencia de masa en la interfase vegetal - fluido ( $\text{m/s}$ )
<b><u>I</u></b>	matriz identidad
<b>L</b>	parámetro de luminosidad (Hunter Lab)
<b>M</b>	parámetro ecuación de Gompertz (días)
<b>M<sub>t</sub></b>	cantidad de sustancia que difunde en la muestra al tiempo t
<b>M<sub>∞</sub></b>	cantidad de sustancia que difunde en la muestra a tiempo infinito
<b>N</b>	número de microorganismos
<b>r</b>	distancia medida desde el centro del sólido (m)

---

<b>R</b>	radio de la esfera (m)
<b>V</b>	volumen de la muestra de papa (m <sup>3</sup> )
<b>t<sub>e</sub></b>	tiempo para alcanzar la fase estacionaria (días)
<b>t<sub>10</sub><sup>6</sup></b>	tiempo para el cual las muestras llegan a recuentos de 10 <sup>6</sup> UFC/cm <sup>2</sup>
<b><u>T</u></b>	matriz de autovectores asociados a <u>D</u>
<b>Inh</b>	índice de inhibición microbiano
<b>UFC</b>	unidades formadoras de colonias
<b>W</b>	ácido ascórbico o ácido cítrico residual (ppm)
<b>α<sub>n</sub></b>	raíces positivas de la ecuación (5.9)
<b>ε</b>	porosidad, contenido de agua en base húmeda
<b>μ</b>	velocidad específica de desarrollo microbiano (1/día)
<b>Φ</b>	factor de forma en la ec. 5.2
<b>Ω</b>	factor de tortuosidad
<b>θ</b>	duración de la fase de latencia (días)
<b>ρ</b>	densidad del vegetal (kg/m <sup>3</sup> )
<b>σ</b>	varianza
<b>ψ</b>	variable transformada
<b><u>ψ</u></b>	vector de la variable transformada
<b>λ</b>	autovalor
<b><u>Λ</u></b>	matriz de autovalores asociados a <u>D</u>

Subíndices:

<b>i</b>	componente i
<b>j</b>	componente j
<b>n</b>	n-ésimo término de la serie
<b>0</b>	tiempo inicial
<b>1</b>	ácido cítrico
<b>2</b>	ácido ascórbico
<b>f</b>	referido al seno de la solución

Supraíndices:

<b>*</b>	adimensional
----------	--------------

## REFERENCIAS

**Alberecht J. A. y Schafer H. W.** (1990) Comparison of two methods of ascorbic acid determination in vegetables, *Journal of Liquid Chromatography* 13(13), 2633.

**Andres C.** (1983) NRA. Asks members to discontinue sodium bisulfite use, *Food Processing* 44, 52.

**AOAC** (1980) *Official Methods of Analysis* 13<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC.

**AOAC** (1984) *Official Methods of Analysis* 14<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC.

**Ashoor S. H. y Knox M. J.** (1984) Determination of organic acids in foods by high - performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography* 299, 288.

**Ashoor S. H., Monte W. C. y Welty J.** (1984) Liquid chromatographic determination of ascorbic acid in foods, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 67(1), 78.

**Augustin J., Beck C. y Marousek G. I.** (1981) Quantitative determination of ascorbic acid in potatoes and potato products by high performance liquid chromatography, *Journal of Food Science* 46, 312.

**Beauchamp de Caloni I.** (1989) Elaboration, shelf life and quality of dishes prepared with new sweet potato selections, *Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico* 73(2), 127.

**Bevilacqua A. E. y Califano A. N.** (1989) Determination of organic acids in dairy products by high performance liquid chromatography, *Journal of Food Science* 54, 1076.

**Bolin H. R. y Huxsoll C.C.** (1989) Storage stability of minimally processed fruit, *Journal of Food Processing and Preservation* 13, 281.

**Bourne M. C.** (1982) *Food Texture and Viscosity: Concept and*

*Measurement*, Academic Press, New York - London.

**Bouwkamp J. C.** (1985) Processing of sweet potatoes - Canning, freezing, dehydrating. En: Sweet potato products: a natural resource for the tropics, Cap. 9; CRC Press Bowkamp J. C. editor.

**Bouzas J., Kannt C. A., Bodyfelt F. y Torres J A** (1991) Simultaneous determination of sugars and organic acids in Cheddar cheese by high-performance liquid chromatography, *Journal of Food Science* 56, 276.

**Bradbury J. H. y Singh U.** (1986) Ascorbic acid and dehydroascorbic acid content of tropical root crops from the South Pacific, *Journal of Food Science* 51(4), 975.

**Bruniche-Olsen's** (1962) *Solid Liquid Extraction*, NYT Nordisk Forlang Arnold Busck, Copenhagen.

**Bushway R. J., Bureau J. L. y Macgann D. F.** (1984) Determinations of organic acids in potatoes by high performance liquid chromatography, *Journal of Food Science* 49, 75.

**Califano A. N. y Calvelo A.** (1983) Heat and mass transfer during the warm water blanching of potatoes, *Journal of Food Science* 48, 220.

**Carslaw H.S. y Jaeger J. C.** (1959) *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, Oxford.

**Clark D. S. y Takas Y.** (1980) Gases as preservatives in microbiol ecology of food, en: *Factor Affecting Life and Death of Microorganims*, Vol. I Cap. 10. The International Commission of Microbiological Specifications for Foods (ICMSF). pg 181. Academic Press Inc., New York

**Crank J.** (1975) *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London.

**Creamer G., Young C. T. y Hamann D. D.** (1983) Changes in amino acid content of acidified sweet potato puree, *Journal of Food Science* 48, 382.

**Cussler E. L.** (1976) *Multicomponent Diffusion* Vol 3. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford -New York.

**Cussler E. L. Jr. y Lightfoot E. N.** (1963) Multicomponent diffusion in semi-infinite system, *American Institute of Chemical Engineering Journal* 9(6), 783.

**Chapman G. W. Jr. y Horvat R.J.** (1989) Determination of nonvolatile acids and sugars from fruits and sweet potato extracts by capillary GLC and GLC/MS, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37(4), 947.

**Cheftel J. C.** (1976) *Introducción a la bioquímica y tecnología de alimentos* Vol. 1 y 2. Zaragoza, Acribia.

**Doyon G., Gaudreau G., St-Gelais D., Beauliev Y. y Randall G J.** (1991) Simultaneous HPLC determination of organic acids, sugars and alcohols, *Canadian Institute of Science and Technology Journal* 24 n° 1/2, 87.

**Duxbury D.** (1986) Sulfite alternative blend extends fruit, vegetable freshness, *Food Processing* 11, 64.

**Duxbury D.** (1988) Stabilizer blend extends shelf life of fresh fruit, vegetables, *Food Processing* 9, 98.

**Feinberg B., Olson R. y Mullins W. R.** (1975) Pre-peeled potatoes, en: *Potato Processing* Ch. 18, Ed. W. Talburt and O. Smith AVI Publishing Company, Westport, CT.

**Folker F.** (1978) *La batata (camote). Estudio de la planta y su producción comercial*, ed. Hemisferio Sur S. A.

**Fu B. y Labuza T. P.** (1993) Shelf-life prediction: theory and application, *Food Control*, 4(3), 125.

**Fujita H. y Gosting L. J.** (1956) An exact solution of equations for free diffusion in three-component system with interacting flows and its use in evaluation of diffusion coefficients, *Journal of American Chemical Society* 78, 1099.

**Fuller G. W., El Bisi H. M. y Francis F. J.** (1965) Microbial spoilage of pre-peeled potatoes, *Food Technology* 993, 103.

**Giannuzzi L., Rodriguez N. y Zaritzky N. E.** (1988) Influence of packaging film permeability and residual sulphur dioxide on the quality of pre-peeled

potatoes, *International Journal of Food Science and Technology* 23, 147.

**Giannuzzi L. y Zaritzky N. E.** (1990) Effect of sulphur dioxide on microbial growth in refrigerated pre-peeled potatoes packaged in plastic films, *Journal of Science Food and Agriculture* 51, 369.

**Giannuzzi L. y Zaritzky N. E.** (1991) The effect of packaging film on the shelf-life of treated refrigerated pre-peeled potatoes, *Packaging Technology and Science* 4, 69.

**Giannuzzi L. y Zaritzky N. E.** (1993) Chemical preservatives action on microbial growth in a model system of refrigerated prepeeled potatoes, *Journal of Food Protection* 56(9), 801.

**Giannuzzi L. y Zaritzky N. E.** (1995) Effect of ascorbic acid in comparison to citric and lactic acids on *Listeria monocytogenes* inhibition at refrigeration temperatures, *Food Science and Technology Lebensmittel* (en prensa).

**Gibson A. M., Bratchell N. y Roberts T. A.** (1987) The effect of sodium chloride and temperature on the rate and extent of growth of *Clostridium botulinum* type A in pasteurized pork slurry, *Journal of Applied Bacteriology* 62, 479.

**Golan-Goldhirsh A. y Whitaker J. R.** (1984) Effect of ascorbic acid, sodium bisulfite and thiol compounds on mushroom polyphenol oxidase, *Journal of Agriculture and Food Chemical* 32, 1003.

**Gorman J. E. y Clydesdale F. M.** (1983) The behavior and stability of iron - ascorbate complexes in solution, *Journal of Food Science* 48, 1217.

**Grün M. y Loewus F. A.** (1982) Determination of ascorbic acid in algae by high-performance liquid chromatography on strong cation - exchange resin with electrochemical detection, *Analytical Biochemistry* 130, 191.

**Hart F. L. y Fisher H. J.** (1971) *Modern Food Analysis*, Met 17-13, Ed. Springer Verlang, New York.

**Hoover M. W.** (1963) Preservation of the natural color in processed sweetpotato product, *Food Technology* 5, 128.

**Horvat R. J., Arrendale R. F., Dull G. G., Chapman G. W. Jr. y Kays S. J.** (1991) Volatile constituents and sugars of three diverse cultivars of sweet potatoes [*Ipomoea batatas* (L.) Lam], *Journal of Food Science* 56(3), 714.

**Hough G., Martinez E. J., Contarini A. y Barbieri T.** (1991) *Evaluación Sensorial*, Curso teórico-práctico ISETA.

**INDEC** (1993, 1994) Anuario estadístico de la República Argentina, Vol. 9 y 10.

**Kays S. J.** (1985) Formulated sweet potatoes products. En: Sweet potato products: a natural resource for the tropics, Cap. 10. CRC Press Bouwkamp J. C. editor.

**Kays S. J. y Horvat R. J.** (1983) Insect resistance and flavor chemistry: integration into future breeding programs, en : *Breeding New Sweet Potatoes for the Tropics*, F. M. Martin (ed.). Proc. amer. Soc. Hort. Sci. Trop. Region 27(B), 97.

**Keijbets M. J. H. y Ebbenharst - Seller G.** (1990) Loss of vitamin C (L - ascorbic acid) during long - term cold storage of Duch Table potatoes, *Potato Research* 33, 125.

**Kertesz D. y Zito R.** (1962) Phenolase, In: *Oxygenases*, ed. O. Hayoishi, Academic Press, New York, pg. 307.

**Kincal N. S. y Kaymak F.** (1989) Simultaneous diffusion and degradation of ascorbic acid in potato blanching, *Engineering and Food Vol. 1 Physical Properties and Process Control*, ed. W. E. L. Spiess and H. Shubert, Elsevier Applied Science, pg. 512.

**King A. D., Ponting J. D., Sanshuck D. W., Jackson R. y Mihara K.** (1981) Factors affecting death of yeast by sulfur dioxide, *Journal of Food Protection* 44, 92.

**Labell F.** (1983) Sulfite alternatives, *Food Processing* 11, 54.

**Langdon T. T.** (1987) Preventing of browning in fresh prepared potatoes without the use of sulfiting agents. *Food Technol.* 41: 64.

- Law I. M.** (1977) Factors affecting the purchase and use of sweet potatoes. La., Agric. Exp. Stn.
- Liao M. y Seib P. A.** (1988) Chemistry of L - ascorbic acid to foods, Food Chemistry 30, 289.
- Lisińska G. y Amiolowski K.** (1990) Organic acids in potato tubers: Part 1 - The effect of storage temperatures and time on citric and malic acid contents of potato tubers, Food Chemistry 38, 255.
- Lombardi A. M., Bevilacqua A. E. y Califano A. N.** (1994) Variation in organic acids content during ripening of Reggianito cheese in air-tight sealed bags, Food Chemistry 51, 221.
- Lombardi A. M. y Zaritzky N. E.** (1996) Simultaneous diffusion of citric and ascorbic acids in pre-peeled potatoes, Journal of Food Process Engineering 19,27.
- Luna J. A. y Garrote R. L.** (1987) Prediction of vitamin C retention of potato strips blanched in water, Journal of Food Science 52(3), 634.
- Lund B. M.** (1968) A bacteriological study of stored, sulphite treated peeled potatoes, Journal of Applied Bacteriology 31, 479.
- Lyon D. H.** (1990) Factors affecting the sensory quality of vegetables, Food Science and Technology Today 4 (1), 40.
- Lyon B. G. y Horvat R. J.** (1985) Sensory responses for five cultivars of sweet potato, Horticultural Science 20 (6).
- Mullin W. J., Jui P. Y., Nadeau L. y Smyril T. G.** (1991) The vitamin C content of seven cultivars of potatoes grown across Canada, Canadian Institute of Food Science and Technology Journal 24 (3-4), 169.
- Nagahama T., Inoue K., Nobori Y., Fujimoto S. y Kanie M.** (1977) On some components in steam distillate of sweet potato, Journal of Agriculture Society Japan, 51, 597.
- Nisperos-Carriedo M., Buslig B. S. y Shaw P** (1992) Simultaneous detection of dehydroascorbic, ascorbic and some organic acids in fruits and

**O'Beirne D. y Ballantyne A.** (1987) Some effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging in combination with antioxidants on quality and storage life of chilled potato strips, *International Journal of Food Science and Technology* 22, 515.

**Onsager L.** (1945) *Theories and Problems of Liquid Diffusion*, Annual New York Academic and Science 46, 241.

**Ordoñez C. R. y Paul N.** (1968) Estudios sobre metabolismo nitrogenado en papas III - Variaciones de aminoácidos no proteicos, tirosina no proteica, actividad tirosinásica y cobre, *Revista Farmacológica* 111 (9-10), 221.

**Ordoñez C. R., Limongelli J.C., Chiesa A., Boy A., Alonso S. A., Abarza C I., Gibson D., Aguilar G.H., Pagano E.A., Szentivanyi N.C.** (1982) Calidad de la papa (*Solanum tuberosum*, L.) como materia prima para la industria, Resúmen Ed. Secyt, 225.

**Ordoñez C. R., Chiesa A., Boy A., Bianchini P., Camdessus C., Alonso S. A., Martinuzzi F., Pagano E. A., Politansky P., Roig C. A., Paglione R., Quiroga D. y Greco C. F.** (1989 a) Estudios sobre Ipomoea BATATAS, L., V - Características físicas, composición química y calidad culinaria de los cultivares Bolivar,, Criolla Amarilla y Morada INTA, *Revista de Facultad de Agronomía*, 10(1-2), 17.

**Ordoñez C. R., Chiesa A., Boy A., Bianchini P., Pagano E. A., Alonso S. A., Greco, Szentivangi N. C., Quiroga D., Martinuzzi F. y Abarza F.** (1989 b) Características de algunas variedades y clones para consumo fresco y/o industrial, *Boletín Hortícola de ASAHO* 4(3), 23.

**Ordoñez C. R., Camdessus M. C., Roig C. A., Politansky P., Boy A. y Bianchini P.** (1990) Calidad culinaria de la batata (*Ipomoea batatas*, L.) para uso hogareño e industrial, *Gaceta Agronómica*, Vol. X (53), 30.

**Ordoñez C. R., Camdessus M. C. y Roig C. A.** (1992) Composición química y calidad culinaria de dos cultivares de batata (*Ipomoea batatas* L.): Morada INTA y Rojo Blanco, *Journal of Agriculture of University of Puerto Rico*,

76(3-4), 151.

**Pravisani C. I. y Calvelo A.** (1986) Minimum cooking time for potato strip frying, *Journal of Food Science* 51, 614.

**Paul D. R. y Di Benedetto A. T.** (1965) Diffusion in amorphous polymers, *Journal of Polymerous Science* 10 (c), 17.

**Perry R. H. y Chilton C. H.** (1973) *Chemical Engineers Handbook* (5<sup>th</sup>), Ind. Student (ed. Mc Graw Hill Kogakusha, Ltd.) Tokyo, Japan.

**Ponting J. D.** (1943) Extraction of ascorbic acid from plant material, *Industrial and Engineering Chemistry* 15, 389.

**Ponting J. D. y Johnson G.** (1945) Determination of sulfur dioxide in fruits, *Industrial and Engineering Chemistry* 17, 682.

**Purcell A. E., Later D. W. y Lee M. L.** (1980) Analysis of the volatile constituents of baked "Jewel" sweet potatoes, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 28, 939.

**Renault P., Souty M. y Chambroy Y.** (1994) Gas exchange in modified atmosphere packaging 1: A new theoretical approach for microperforated packs, *International Journal of Food Science and Technology* 29, 365.

**Rodriguez N. y Zaritzky N. E.** (1986) Modeling of sulfur dioxide uptake in pre-peeled potatoes of different geometrical shapes, *Journal of Food Science* 51 (3), 618.

**Roe J. H. y Kuether C. A.** (1943) The determination of ascorbic acid in whole blood and urine through the 2,4 - dinitrophenylhydrazine derivative of dehydroascorbic acid, *Journal of Biological Chemistry* 147, 399.

**Roig C.A.**, (1986) Calibrado de papas para la industria y su relación con parámetros que influyen en la calidad del producto terminado, *Boleín hortícola de ASAHO*

**Ross L. R. y Treadway R. H.** (1960) A rapid method for the determination of sulphur dioxide in sulfited pre-peeled potatoes, *American Potato Journal* 38, 9.

**Sapers G. M.** (1993) Browning of foods: control by sulfites, antioxidants, and others means, *Food Technology*, 10, 75.

**Santerre C. R., Cash J. N. y Van Norman D. J.** (1988) Ascorbic acid/citric acid combinations in the processing of frozen apple slices, *Journal of Food Science* 53, 1713.

**Sayavedra Soto L. A. y Montgomery M. W.** (1988) Inhibition of polyphenoloxidase by sulfite, *Journal of Food Science* 51(6), 1531.

**Schwarzberg H. G. y Chao R. Y.** (1982) Solute diffusivities in leaching processes, *Food Technology* 36(2), 73.

**Shekhar V. C. y Iritani W. M.** (1979) Changes in malic and citric acid contents during growth and storage of *Solanum Tuberosum* L., *American Potato Journal* 56, 87.

**Sherwood T. K., Pigford R. L. y Wilke C. R.** (1975) *Mass Transfer*, International Student (ed. Mc. Graw - Hill Koga Kusha, Ltd.), Tokyo, Japan.

**Shetty K. K., Kochan W. J. y Dwelle R. B.** (1989) The use of heat-shrinkable plastic film to extend shelf life of Russet Burbank potatoes, *Hort Science* 24, 643.

**Silva G. H., Chase R. W., Hammerschanich R. y Cash J. N.** (1991) After-cooking darkening of Spartan Pearl potatoes as influenced by location, phenolic acids, and citric acid, *Journal of Agriculture and Food Chemical* 39, 871.

**Sistrunk W. A., Miller J. C. y Jones L.G.** (1945) Carbohydrate changes during storage and cooking of sweet potatoes, *Food Technology* 8, 223.

**Smith O.** (1977) *Potato, Production, Stoning, Processing*, 2<sup>nd</sup> ed. AVI Publishing Co., Wesport, CT.

**Sofos J. N. y Busto F. F.** (1983) Sorbates en: *Antimicrobials in Food* (ed. A. L. Branen, P.H. Davidson, USA)

**Sperber B.** (1992) Sulfite - free potatoes, *Food Processing* 11, 107.

**Stahl R. y Loncin M.** (1979) Prediction of diffusion in solid foodstuffs, *Journal of Food Processing and Preservation* 3: 313.

**Suzuki H., Toyoda M., Ito Y. U., Iwaida M., Mongi H., Fuke T., Nogashima C., Adachi T., Fujita K., Ikuzawa M., Kawasaki T. y Izumi T.** (1977) Comparison of several methods for the determination of sulfites in food, *Journal of Food and Hygiene Society (Japan)* 18, 290.

**Szczesniak A. S.** (1973) Instrumental methods of texture measurements, en: *Texture Measurements of Foods*, ed: Kramer A. y Szczesniak A. S., Dordrecht, Holland.

**Tannenbaun S. R., Young V. R. y Archer M. C.** (1985) *Vitamins and Minerals in Food Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed, (ed. O. R. Fennema), 448.

**Taylor R. J.** (1980) *Food Additives*, (ed. Jhon Wiley & Sons Ltd., USA).

**Taylor S. L., Higley N. A. y Bush R. K.** (1986) Sulfites in foods: uses, analytical methods residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity and hypersensitivity, *Advances in Food Research* 30, 1.

**Tian S. J., Rickard J. E. y Blanshard J. M. V.** (1991) Physicochemical properties of sweet potato starch, *Journal of Science and Food Agriculture* 57, 459.

**Tiu C. S., Purcell A. E. y Collins W. W.** (1985) Contribution of some volatile compounds to sweet potato aroma, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 33 (2), 223.

**Vanderslice J. T. y Darla D. J.** (1991) Vitamin C content of foods: sample variability, *American Journal of Clinical and Nutrition* 54, 1323S - 7S.

**Walter W. M. y Hoover M. W.** (1986) Preparation, evaluation and analysis of french-fry-type product from sweet potatoes, *Journal of Food Science* 51, 967.

**Wang W.-C. y Sastry S. K.** (1993) Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating: determination of parameters and mathematical model verification, *Journal of Food Engineering* 20, 311.

**Weast R. C.** (1975) *Handbook of Chemistry and Physics* 56<sup>th</sup> ed.

**Whiting R. C. y Buchanan R. L.** (1994) Microbial modeling, *Food Technology*, 48(6), 113.

**Wilkinson L.** (1990) SYSTAT. *The System for Statistics*. Evanston, IL, USA:SYSTAT, Inc., pg. 190.

**Wood F. W.** (1966) The diffusion of salt in pork muscle and fat tissue, *Journal of Science and Food Agriculture* 17, 138.

**Zapata S. y Dufour J. P.** (1992) Ascorbic, dehydroascorbic and isoascorbic acid simultaneous determinations by reverse phase ion interaction HPLC, *Journal of Food Science* 57(2),506.

**Zorrilla S. E. y Rubiolo A. C.** (1994) A model for using the diffusion cell in the determination of multicomponente diffusion coefficients in gels or foods, *Chemical Engineering Science* 49(13), 2123.

## **APENDICE A**

### **Programas en lenguaje FORTRAN**

**A.1:** Resolución de la ecuación (5.12)

**A.2:** Resolución de la ecuación (5.11)

**A.3:** Resolución de la ecuación (5.18)

**A.4:** Resolución de la ecuación (5.32)

**A.5:** Resolución de la ecuación (6.10)

**A.6:** Resolución de la ecuación (6.12)

**A.1**

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C  BINARI: DIFUSION EN ESFERAS CONCENTRACION CONSTANTE EN INTERFASE
C
C  R: RADIO DE LA ESFERA (cm)
C  D: COEFICIENTE DE DIFUSION
C  CF: CONCENTRACION DEL SOLUTO EN SOLUCION (%P/V)
C  H: HUMEDAD DE LA MUESTRA
C  RO: DENSIDAD DEL VEGETAL
C  T: TIEMPO DE INMERSION
C  VOL: VOLUMEN DE LA ESFERA
C  XT: CONCENTRACION EN LA ESFERA
C  PPM: CONCENTRACION EN PARTES POR MILLON
C
  print *, 'ENTRE LOS DATOS:R,D,CF,H,RO'
  READ(*,*)R,D,CF,H,RO
  OPEN(UNIT=5,FILE='LPT1')
  WRITE(5,147)
147 FORMAT(1H,'BINARI CALCULA DIFUSION EN ESFERAS CON CONCENTRACION
  XCONSTANTE EN INTERFASE')
  WRITE(5,146)CF,H,R,D,RO
146 FORMAT(1H,'CO=',E10.5,'H=',E10.5,'R=',E10.5,'D=',E10.5,
  S'RO=',E10.5)
  T=0.
35 SUM=0.
  SUMA=0.
  DO 25 N=1,100
  SUMA=SUM
  V=DEXP(-D*N**2*3.1416**2*T/R**2)/N**2
  WRITE(5,45)N,V
45 FORMAT(1H,'N=',I3,' V=',E10.5)
25 SUM=SUM+V
  DIF=SUM-SUMA
  VOL=4.188*R**3
  XT=CF*VOL*H*(1.-0.60792*SUM)
  PPM=XT/(VOL*RO)*1.E+4
  WRITE(5,105)T,XT,DIF,PPM
  T=T+5.
105 FORMAT(1H,'T=',F6.1,'XT=',E10.5,'DIF=',E10.5,'PPM=',E10.5)
  IF(T.LE.120)GOTO 35
  CLOSE (5)
  END

```

## A.2

```

C  BINAR 2: DIFUSION EN ESFERAS, MEDIO AGITADO (Bi)
C
C  R: PADIO DE LA ESFERA (CM)
C  D: COEFICIENTE DE DIFUSION
C  H: HUMEDAD DE LA MUESTRA (POROSIDAD)
C  RO: DENSIDAD DEL VEGETAL
C  CF: CONCENTRACION DE LA SOLUCION (%P/V)
C  BI: NUMERO DE BIOT
C  ALIMI Y ALIMIS: LIMITES INFERIOR Y SUPERIOR PARA EL CALCULO
C  DE RAICES RESPECTIVAMENTE
C  T: TIEMPO DE INMERSION
C  VOL: VOLUMEN DE ESFERA
C  XT: CONCENTRACION EN LA ESFERA
C  PPM: CONCENTRACION EN LA ESFERA (PARTES POR MILLON)
C  N: NUMERO DE TERMINOS DE LA SUMATORIA
C
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION B(30)
TOL=.1D-04
print *, 'ENTRE LOS DATOS:R,N,H,RO,BI,ALIMI,ALIMS,D,CF'
READ(*,*)R,N,H,RO,BI,ALIMI,ALIMS,D,CF
OPEN(UNIT=5,FILE='LPT1')
J=1
XO=ALIMI
X1=ALIMS
CALL RAIZ(XO,X1,TOL,BI,X2)
B(1)=X2
DO 60 J=2,N
X1=B(J-1)+3.15
XO=X1-0.50
CALL RAIZ(XO,X1,TOL,BI,X2)
60 B(J)=X2
WRITE(5,109)BI,(B(J),J=1,N)
109 FORMAT(1H ,E10.4,6(2X,E10.4),/,',',7(E10.4,2X))
WRITE (5,101)D,R,CO,H,RO
T=0.
35 SUM=0.
SUMA=0.
DO 25 J=1,25
SUMA=SUM
V=6*BI**2*DEXP(-B(J)**2*D*T/R**2)/(B(J)**2*(B(J)**2+BI*(BI-1.)))
WRITE (5,45)J,V
45 FORMAT(' J=',I3,' V=',E14.8)
25 SUM=SUM+V
DIF=SUM-SUMA
VOL=4.*3.1416*R**3/3.
XT=CF*VOL*H*(1.-SUM)
PPM=XT/(VOL*RO)*1.E+4
WRITE(5,105)BI,T,XT,DIF,PPM
T=T+5.
IF(T.LE.120.) GOTO 35
101 FORMAT(1H ,D=',E10.5,2X,R=',E10.5,2X,CO=',E10.5,2X,H=',E10.5,
S2X,RO=',E10.5)

```

```

105 FORMAT(1H,'BI=',E10.5,2X,'T=',E10.5,2X,'XT=',E12.6,2X,'DIF=',
1E12.6,2X,'PPM=',E12.6)
CLOSE (5)
END
C
C
C
C
SUBROUTINE RAIZ(XOO,X11,TOL,BI,X2)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
X1=X11
XO=XOO
WRITE(5,1)XO,X1
1 FORMAT(' EXTREMO INFERIOR DEL INTERVALO = ',E10.4,/, 'EXTREMO
XSUPERIOR DEL INTERVALO = ',E10.4)
FO=XO*DCOS(XO)/DSIN(XO)-1+BI
F1=X1*DCOS(X1)/DSIN(X1)-1+BI
FF=FO*F1
IF(FF.GT.0)GOTO 30
8 X2=XO-(X1-XO)/(F1-FO)*FO
F2=X2*DCOS(X2)/DSIN(X2)-1+BI
WRITE(5,3)XO,FO,X1,F1,X2,F2
3 FORMAT('0XO= ',E14.8,'FO=',E14.8,/, '0X1 = ',E14.8,'F1= ',E14.8,/
1,'0X2 = ',E14.8,'F2= ',E14.8)
FF2=DABS(F2)
IF(FF2.LE.TOL)GOTO 100
IF(FF.LT.0)GOTO 10
X1=X2
F1=F2
GOTO 8
10 XO=X2
FO=F2
GOTO 8
30 WRITE(5,9)FO,F1
9 FORMAT('0EL METODO NO ES APLICABLE A LA ECUACION CON FO= ',E14.8,
2' Y CON F1 =', E14.8)
GOTO 100
20 WRITE(5,40) X2
40 FORMAT(' RAIZ =',E14.8)
100 END

```

### A.3

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C BASTON: DIFUSION EN BASTONES (a x b x d), CONC. INTERFASE CTE.
C
C a, b, d: DIMENSIONES DEL BASTON (cm)
C De: COEFICIENTE DE DIFUSION
C RO: DENSIDAD DE LA PAPA
C T: TIEMPO DE DIFUSION
C Cf: CONCENTRACION EN LA SOLUCION (%p/v)
C
print *, 'ENTRE LOS DATOS:a,b,d,De,RO,H,Cf,C0'
READ(*,*)a,b,d,De,R,H,Cf,C0
OPEN(UNIT=5,FILE='LPT1')
PI=3.1416
WRITE(5,147)
147 FORMAT(1H,'BASTON CALCULA PERFIL DE CONCENTRACION PARA
XBASTONES')
WRITE(5,146)a,b,d,De,RO,H,Cf,C0
146 FORMAT(1H,'a=',E10.5,'b=',E10.5,'d=',E10.5,'De=',E10.5,
'RO=',E10.5,'H=',E10.5,'Cf=',E10.5,'C0=',E10.5)
T=0.
500 SUM=0.
I=0
300 J=0
200 K=0
100 ALFA=PI**2*De/4*(((2*I+1)/a)**2+((2*J+1)/b)**2+((2*K+1)/
Xd)**2)
SUM=SUM+SUMA
K=K+1
IF(K.LE.50)GOTO 100
J=J+1
IF(J.LE.50)GOTO 200
I=I+1
IF(I.LE.50)GOTO 300
F=1-0.532563*SUM
CfPRI=Cf*1.E+4
PPM=(H*CfPRI/RO)*F
WRITE(5,145)T,PPM
T=T+5.
145 FORMAT(1H,'T=',F6.1,'PPM=',E13.5)
IF(T.LE.120)GOTO 500
CLOSE (5)
END

```

## A.4

```

C  PROGRAMA PARA CALCULAR LA DIFUSION MULTICOMPONENTE EN ESFERAS
C
C
C
C  R: RADIO DE LA ESFERA
C  X1F: CONC. INICIAL DEL COMP. 1 EN SOLUCION (%P/V)
C  X2F: CONC. INICIAL DEL COMP. 2 EN SOLUCION (%P/V)
C  X10: CONC. INICIAL DEL COMP. 1 EN EL VEGETAL (PPM)
C  X20: CONC. INICIAL DEL COMP. 2 EN EL VEGETAL (PPM)
C  H: HUMEDAD, POROSIDAD
C  D: MATRIZ DE COEF. DE DIFUSION
C  T: TIEMPO TOTAL DE DIFUSION
C  NCONT: NUMERO INTERVALO PARA EL T
C  PPM1: CONC. FINAL EN PPM DEL COMP. 1
C  PPM2: CONC. FINAL EN PPM DEL COMP. 2
C  RO: DENSIDAD DEL VEGETAL
C
C  DEFINICION DE VARIABLES
INTEGER NCONT,NT
REAL R, H, X1F, X2F, X10, X20, T, RO
REAL A, B, AUTOV1, AUTOV2, DETV, V11, V12, V21, V111, V112, V121
REAL C11, C12, SUM1, SUM2, F11, F12, C01, C02
REAL T1, T2
REAL C(2), C1(2), PPM1, PPM2, C0(2)
DIMENSION D(2,2)
C
C  OPEN(UNIT=5,FILE='LPT1')
C  WRITE(5,100)
100 FORMAT(1H,'DIFUSION MULTICOMPONENTE EN ESFERA')
C  PRINT *,'ENTRE LOS DATOS: R,T,NCONT,RO,X1F,X2F,X10,X20,H'
C  READ(*,*)R,T,NCONT,RO,X1F,X2F,X10,X20,H
C  WRITE(5,110)R,H,RO,X1F,X2F,X10,X20
110 FORMAT(' ','R=',E7.2,2X,'H=',E7.2,2X,'RO=',E7.2,
C  S2X,'X1F=',E7.2,2X,'X2F=',E7.2,'X10=',E7.2,'X20=',E7.2)
C  PRINT *,'D11,D12,D21,D22 de a uno y presione ENTER'
C  DO I=1,2
C      DO J=1,2
C          READ (*,*) D(I,J)
C          WRITE (5,120)I,J,D(I,J)
120 FORMAT(' ',10X,'COEFICIENTE DE DIFUSION',I4,2X,I4,2X,E14.6)
C      ENDDO
C  ENDDO
C
C  WRITE(5,140)
140 FORMAT('/ ',10X,'TIEMPO',5X,'C1',5X,'C2',5X,'PPM1',5X,'PPM2',///)
C  CALCULO DE LAS CONCENTRACIONES SOBRE LA SUPERFICIE DEL SOLIDO
C1(1)=H*X1F/RO
C1(2)=H*X2F/RO
C0(1)=X10*1E-4
C0(2)=X20*1E-4
T1=T/NCONT
C  CALCULO DE AUTOVALORES
A=D(1,1)+D(2,2)

```

```

B=SQRT((D(1,1)-D(2,2))**2+4.*D(1,2)*D(2,1))
AUTOV1=(A+B)/2
AUTOV2=(A-B)/2

C  CALCULO DE AUTOVECTORES
V11=1.
IF(D(2,1).LE.1.E-12) GOTO 3
V12=-(D(2,2)-AUTOV2)/D(2,1)
3  CONTINUE
V21=-D(2,1)/(D(2,2)-AUTOV1)

C  CALCULO DE LA INVERSA DE V
DETV=(D(2,2)-AUTOV1)/(AUTOV2-AUTOV1)
VI11=1.*DETV
IF(D(2,1).LE.1.E-012) GOTO 4
VI12=DETV*(D(2,2)-AUTOV2)/D(2,1)
4  CONTINUE
VI21=(DETV*D(2,1))/(D(2,2)-AUTOV1)

C  TRANSFORMACION DE LA CONDICION INICIAL Y DE BORDE
C01=C0(1)*VI11+C0(2)*VI12
C02=C0(1)*VI21+C0(2)*VI11
C11=C1(1)*VI11+C1(2)*VI12
C12=C1(1)*VI21+C1(2)*VI11

C  CALCULO DE LOS TERMINOS DE LAS SERIES
DO NT=1,NCONT
T2=T1*NT
WRITE (5,150)T2
CALL MULTESF (R,T2,AUTOV1,SUM1)
CALL MULTESF (R,T2,AUTOV2,SUM2)

C  CALC. CONCENTRACION FINAL
FI1=(C11-C01)*(1-0.60792*SUM1)
FI2=(C12-C02)*(1-0.60792*SUM2)

C  ANTITRANSFORMACION
C(1)=V11*FI1+V12*FI2
C(2)=V21*FI1+V11*FI2
PPM1=C(1)*1.E+4
PPM2=C(2)*1.E+4
WRITE(5,170)C(1),C(2),PPM1,PPM2
ENDDO
150 FORMAT(' ',5X,F8.2,/)
170 FORMAT(' ',10X,E14.8,1X,E14.8,1X,E14.8,1X,E14.8)
CLOSE (5)
END

C
C
C
C
C

```

---

```
SUBROUTINE MULTESF(R,T,AUTOV,SUM)
C  AUTOV: AUTOVALOR
C  SUM: VALOR DE LA SUMATORIA DE SALIDA
IMPLICIT REAL (A-H,O-Z)
SUM=0
SUMA=0
DO 25 N=1,100
SUMA=SUM
V=EXP(-AUTOV*N**2*3.1416**2*T/R**2)/N**2
WRITE(5,45)N,V
45 FORMAT(' ',2 E7.2)
25 SUM=SUM+V
RETURN
END
```

## A.5

```

      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C     PROGRAMA PARA CALCULAR LA DIFUSION BINARIA. SUPERFICIE IMPERMEABLE.
C
C     S: ESPESOR DE LA PLACA (cm)
C     D: COEFICIENTE DE DIFUSION
C     T0: TIEMPO DE INMERSION.
C     RO: DENSIDAD DEL VEGETAL
C     T: TIEMPO DE DIFUSION
C     C=(C-C0)/(Cf-C0), CONCENTRACION ADIMENSIONAL
C     X: POSICION (0-S)
C
      print *, 'ENTRE LOS DATOS:T0,S,D,RO'
      READ(*,*)T0,S,D,RO
      OPEN(UNIT=5,FILE='LPT1')
      PI=3.1416
      WRITE(5,147)
147 FORMAT(1H,'PERFIL CALCULA PERFIL DE CONCENTRACION PARA PLACA CON
      XSUPERFICIE IMPERMEABLE, T0 COMO T DE INMERSION')
      WRITE(5,146)T0,S,D,RO
146 FORMAT(1H,'T0=',E10.5,'S=',E10.5,'D=',E10.5,'RO=',E10.5)
      X=0.
34 SUM2=0
      DO 24 M=0,100
      A=1/(2*M+1)**2*EXP((-D*(2*M+1)**2*PI**2*T0)/S**2)
24 SUM2=SUM2+A
      T=0.
35 SUM3=0
      DO 25 N=1,100
      B=EXP((-D*4*N**2*PI**2*T)/S**2)*COS(2*N*PI*X/S)
      SUM1=0
      DO 26 M=0,100
      E=1./(4*N**2-(2*M+1)**2)*EXP((-D*(2*M+1)**2*PI**2*T0)/S**2)
26 SUM1=SUM1+E
      F=B*SUM1
25 SUM3=SUM3+F
      C=1.-8./PI**2*(SUM2-2*SUM3)
      WRITE(5,105)X,T,C
      T=T+1.
105 FORMAT(1H,'X=',F7.1,'T=',F7.1,'C=',E12.5)
      IF(T.LE.24)GOTO 35
      X=X+0.1
      IF(X.LE.S)GOTO 34
      CLOSE (5)
      END

```

## A.6

```

C  PROGRAMA PARA CALCULAR LA DIFUSION SUPERFICIE IMPERMEABLE
    MULTICOMPONENTE
C
C  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C
C  S: ESPESOR DE LA PLACA (cm)
C  H: HUMEDAD, POROSIDAD
C  D: MATRIZ DE COEF. DE DIFUSION
C  T: TIEMPO TOTAL DE DIFUSION
C  NCONT: NUMERO INTERVALO PARA EL T
C  C = CONCENTRACION ADIMENSIONAL
C  RO: DENSIDAD DEL VEGETAL
C
C  DIMENSION D(2,2)
    PI=3.1416
C
C  OPEN(UNIT=5,FILE='lpt1')
    WRITE(5,100)
100 FORMAT(1H,'DIFUSION SUPERFICIE IMPERMEABLE MULTICOMPONENTE')
    PRINT *,'ENTRE LOS DATOS: T0,S,RO'
    READ(*,*)T0,S,RO
    WRITE(5,110)T0,S,RO
110 FORMAT(' ',T0='E7.2,2X','S='E7.2,2X','RO='E7.2)
    PRINT *,'D11,D12,D21,D22 de a uno y presione ENTER'
    DO I=1,2
        DO J=1,2
            READ (*,*) D(I,J)
            WRITE (5,120)I,J,D(I,J)
120 FORMAT(' ',10X,'COEFICIENTE DE DIFUSION',I4,2X,I4,2X,E14.6)
        ENDDO
    ENDDO
C
C
C  CALCULO DE AUTOVALORES
    A=D(1,1)+D(2,2)
    B=SQRT((D(1,1)-D(2,2))**2+4.*D(1,2)*D(2,1))
    AUTOV1=(A+B)/2
    AUTOV2=(A-B)/2
    X=0.
34 CONTINUE
C  CALCULO DE LOS TERMINOS DE LAS SERIES
    T=10.
35 CONTINUE
    WRITE (5,150)T
C
C  CALL MULTBAS (T0,S,X,T,AUTOV1,SUMA1)
    CALL MULTBAS (T0,S,X,T,AUTOV2,SUMA2)
C
C1=1.-8/PI**2*SUMA1
C2=1.-8/PI**2*SUMA2
WRITE(5,170)C1,C2,X
T=T+1.
IF(T.LE.30)GOTO 35

```

```
X=X+0.1
IF(X.LE.0.6)GOTO 34
150 FORMAT(' ',5X,F8.2,/)
170 FORMAT(' ',10X,E14.8,1X,E14.8,1X,E14.8)
CLOSE (5)
END
C
C
C
C
C
C
SUBROUTINE MULTBAS(T0,S,X,T,AUTOV,SUMA)
C AUTOV: AUTOVALOR
C C: CONCENTRACION ADIMENSIONAL
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
PI=3.1416
SUM2=0
DO 24 M=0,100
AL=1/(2*M+1)**2*EXP((-AUTOV*(2*M+1)**2*PI**2*T0)/S**2)
24 SUM2=SUM2+AL
SUM3=0
DO 25 N=1,100
B=EXP((-AUTOV*4*N**2*PI**2*T)/S**2)*COS(2*N*PI*X/S)
SUM1=0
DO 26 M=0,100
E=1./(4*N**2-(2*M+1)**2)*EXP((-AUTOV*(2*M+1)**2*PI**2*
XT0)/S**2)
26 SUM1=SUM1+E
F=B*SUM1
25 SUM3=SUM3+F
SUMA=SUM2-2*SUM3
RETURN
END
```

```

C  PROGRAMA PARA CALCULAR LA DIFUSION SUPERFICIE IMPERMEABLE
C  MULTICOMPONENTE
C
C  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C
C  SUBROUTINE MULTBAS (X,T,AUTOV,SUMA)
C  AUTOV: AUTOVALOR
C  C: CONCENTRACION ADIMENSIONAL

      IMPLICIT REAL (A-H,O-Z)
      PI=3.1416
      t0=60
      AUTOV=4
      X=.1
      T=30
      s=1
      SUM2=0
      DO 24 M=0,100
      AL=1/(2*M+1)**2*EXP((-AUTOV*(2*M+1)**2*PI**2*T0)/S**2)
      print *,'calc. sum2'
24  SUM2=SUM2+AL
      SUM3=0
      DO 25 N=1,100
      B=EXP((-AUTOV*4*N**2*PI**2*T)/S**2)*COS(2*N*PI*X/S)
      SUM1=0
      DO 26 M=0,100
      E=1./(4*N**2-(2*M+1)**2)*EXP((-AUTOV*(2*M+1)**2*PI**2*
XT0)/S**2)
26  SUM1=SUM1+E
      F=B*SUM1
25  SUM3=SUM3+F
      SUMA=SUM2-2*SUM3
      RETURN
      END

```

**APENDICE B****Tratamiento algebraico de las ecuaciones de difusión multicomponente**

Las expresiones más simples para difusión ternaria a partir de la Ley de Fick son para placa plana, obteniéndose el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}\end{aligned}\tag{B.1}$$

donde  $D_{ij}$  son independientes de la concentración.

Este sistema de ecuaciones puede escribirse en forma matricial como:

$$\frac{\partial \underline{c}}{\partial t} = \underline{D} \frac{\partial^2 \underline{c}}{\partial x^2}\tag{B.2}$$

donde:

$$\underline{D} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix}$$

Para determinar los autovalores de la matriz  $\underline{D}$ .

$$\underline{I} \cdot \lambda - \underline{D} = \underline{0}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \lambda - \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda - D_{11} & -D_{12} \\ -D_{21} & \lambda - D_{22} \end{pmatrix} = 0$$

Operando algebraicamente se obtienen los autovalores de  $\underline{D}$ .

$$(\lambda - D_{11})(\lambda - D_{22}) - D_{12}D_{21} = 0$$

$$\lambda^2 - \lambda(D_{22} + D_{11}) + D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{D_{11} + D_{22} \pm \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4 D_{12} D_{21}}}{2}$$

Los autovalores son reales y distintos. Siendo:

$$\underline{I} \cdot \underline{\lambda} = \underline{\Delta} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

la matriz de autovalores.

El sistema de ecuaciones (B.1) puede ser resuelto algebraicamente (Fujita y Gosting, 1956; Cussler y Lightfoot, 1963) o definiendo una nueva variable  $\Psi_k$  según el método de Toor (1964 a y b), tal que:

$$c_i = \sum_{k=1}^2 t_{ik} \Psi_k$$

donde los  $t_{jk}$  son elemento de la llamada matriz modal:

$$\underline{I} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} \\ \frac{D_{22} - \lambda_2}{D_{12}} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{D_{11} - \lambda_1}{D_{21}} \\ \frac{D_{21}}{D_{11} - \lambda_2} & 1 \end{pmatrix}$$

Se asume que la matriz  $\underline{I}$  puede diagonalizar a la matriz  $\underline{D}$  (Cussler, 1976), de tal forma que se obtiene:

$$\underline{I}^{-1} \cdot \underline{D} \cdot \underline{I} = \underline{\Delta}$$

$$\underline{T}^{-1} \cdot \underline{D} \cdot \underline{T} = \underline{\Delta}$$

Donde  $\underline{T}^{-1}$  es la inversa de  $\underline{T}$ :

$$\underline{T}^{-1} = \frac{\text{adj } T}{|T|}$$

$$\underline{T}^{-1} = \begin{pmatrix} t_{11}^{-1} & t_{12}^{-1} \\ t_{21}^{-1} & t_{22}^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{\lambda_1 - D_{22}} \\ \frac{\lambda_2 - D_{22}}{D_{12}} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\lambda_1 - D_{11}}{D_{21}} \\ \frac{D_{21}}{\lambda_2 - D_{11}} & 1 \end{pmatrix}$$

Trabajando algebraicamente con las matrices:

$$\underline{D} \cdot \underline{T} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} \\ \frac{D_{22} - \lambda_2}{D_{12}} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} + \frac{D_{12}(D_{22} - \lambda_2)}{D_{12}} & \frac{D_{11}D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} + D_{12} \\ D_{21} + D_{22} \frac{(D_{22} - \lambda_2)}{D_{12}} & \frac{D_{21}D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} + D_{22} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_1 & \frac{D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} \lambda_2 \\ \frac{D_{22} - \lambda_2}{D_{12}} \lambda_1 & \lambda_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{D_{22} - \lambda_1} \\ \frac{D_{22} - \lambda_2}{D_{12}} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} = \underline{T} \cdot \underline{\Delta}$$

Considerando el cambio de variable, la ec. (B.2) resulta:

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 t_{ik} \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 D_{ij} t_{jk} \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial x^2} \quad (\text{B.3})$$

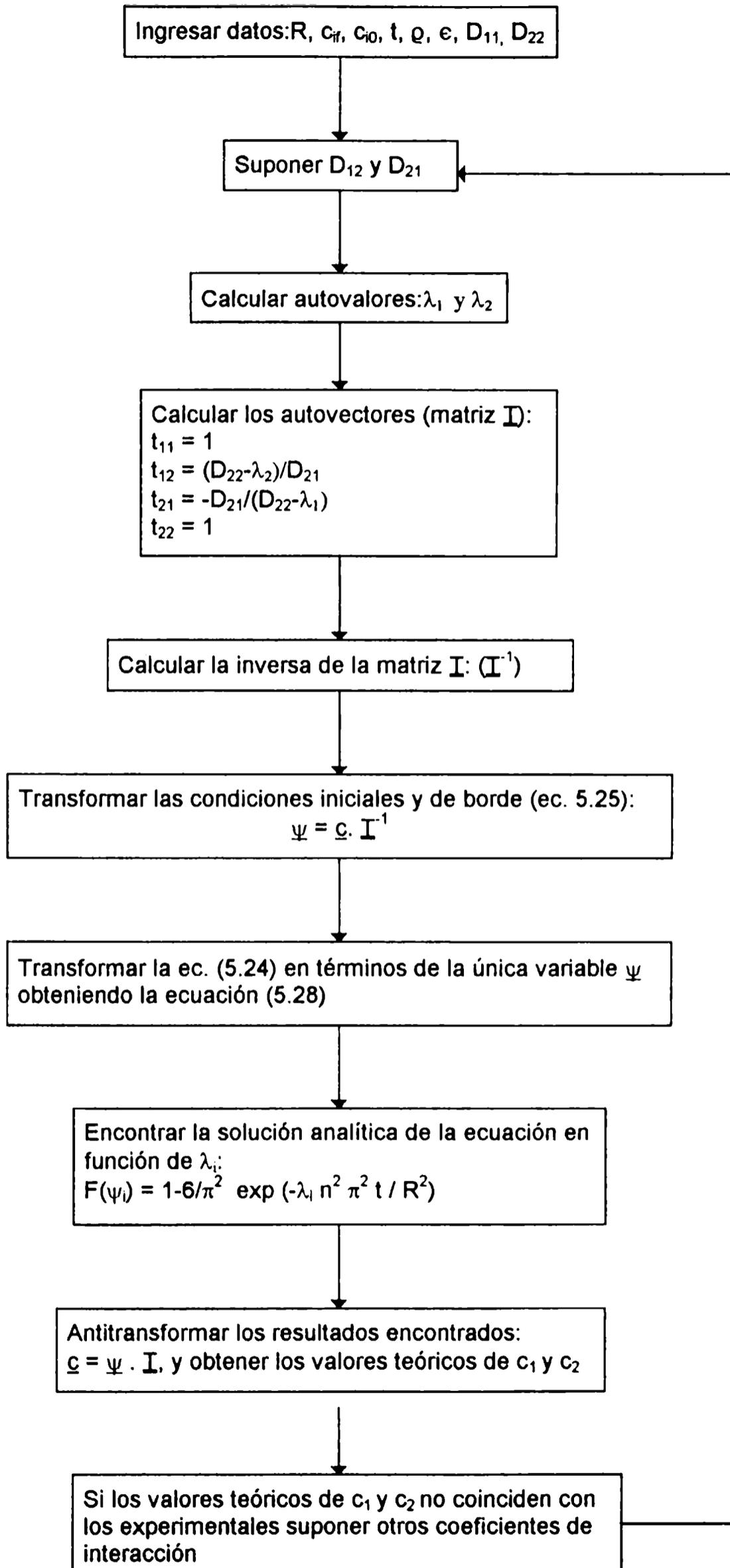
Multiplicando a la ecuación (B.3) por  $\underline{\Gamma}^{-1}$ , se obtiene:

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 t_{ij}^{-1} t_{ik} \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 t_{ij}^{-1} D_{ij} t_{jk} \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial x^2} \quad (\text{B.4})$$

y como  $t_{ii}^{-1} D_{ij} t_{jk} = \lambda$ , la expresión (B.4) se reduce a:

$$\frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \lambda_l \frac{\partial^2 \psi_l}{\partial x^2} \quad (\text{B.5})$$

que es la expresión de la ley de Fick en términos de una variable simple, de la cual existen soluciones analíticas conocidas.



## APENDICE C

### Análisis estadístico de los resultados

C.1 Significación de la diferencia entre los distintos tratamientos aplicados a las batatas en los parámetros de color, textura y exudado.

Un análisis de varianza (ANOVA) y un test de comparación múltiple fueron realizados a través del programa SYSTAT (SYSTAT, Inc. Everson, IL USA). Para la comparación simultánea fue elegido el test de Tukey (Wilkinson, 1990). La diferencia entre medidas y el test F fueron considerados significativos cuando las probabilidades computadas fueron menores que 0.05.

La distribución F, permite comparar varianzas y de esta forma evitar la comparación de valores medios.

F es siempre  $> 1$ :

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} \quad s_j^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}$$

C.2 Significación de la diferencia entre duplicados de recuentos microbianos

A efectos de poder promediar los resultados provenientes de los recuentos en placa realizados por duplicado se utilizó el método de Chi cuadrado ( $X^2$ ).

Para ello se calcula el parámetro  $X^2$ :

$$X^2 = \sum \frac{(O - E)^2}{E}$$

donde O es el valor observado y E es el valor esperado (promedio de recuentos).

Si  $X^2$  experimental  $< X^2$  tablas ( $p < 0,05$ ) las diferencias no son significativas

y los recuentos resultan promediabiles.

### C.3 Propagación de errores

El método de propagación de errores permite estimar la varianza de una variable que no ha sido directamente medida. Para una función  $F(x,y)$ :

$$\sigma_F = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 \sigma_x + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \sigma_y$$

Si la velocidad cinética de crecimiento ( $\mu$ ) y la fase lag ( $\theta$ ) se calcularon utilizando el modelo de Gompertz, las varianzas de  $\mu$  y  $\theta$  se calculan respectivamente como:

$$\sigma_\mu = \left( \frac{C}{e} \right)^2 \sigma_B + \left( \frac{B}{e} \right)^2 \sigma_C$$

$$\sigma_\theta = \sigma_M + \frac{1}{B^4} \sigma_B$$

Utilizando el modelo logístico se encuentra:

$$\sigma_\mu = \left( \frac{C'}{4} \right)^2 \sigma_{A'} + \left( \frac{A'}{4} \right)^2 \sigma_{C'}$$

$$\sigma_\theta = \frac{1}{C'^2} \sigma_{B'} + \frac{(2 - B')^2}{C'^4} \sigma_{C'}$$

**APENDICE D:****Análisis de costos para la producción de bastones de batata prepelados refrigerados.**

Se determinó el costo de fabricación de batatas prepeladas para una planta que procesa 1.5 tn diarias. Se supone que la planta trabaja 8 hs diarias.

El cálculo económico se hace en base a U\$, suponiendo la paridad peso - dolar: 1 U\$ = 1 \$.

Se considera el siguiente esquema de producción:

**Recepción de Materia Prima (batatas)**|  
**Lavado**|  
**Pelado y retoque**|  
**Cortado**|  
**Tratamiento antioxidante**|  
**Enfriamiento**|  
**Envasado**

## Estructura de los costos

Tabla D.1: Estructura de los costos

1) Costos variables	2) Costos fijos
Materia prima	Mano de obra indirecta
Mano de obra directa	Seguros
Producto químicos	Depreciación
Energía	Gastos de mantenimiento
Envases	
Gastos generales de producción	
Costo de fabricación	Costo de venta y distribución
	= Costo total

### 1) Costos fijos

#### 1.1 Materia prima

Se utilizó batata Inta Morada (Pata de Rana), considerándose las pérdidas durante el pelado y cortado de las batatas de un 15%. Por lo tanto para obtener una producción diaria de 1.5 tn se requiere 1.765 tn/día.

El precio de la batata es de U\$300/tn, correspondiendo a U\$ 529.5 por día.

#### 1.2 Mano de obra directa

Se supone que la planta opera con un sólo operador que cobra un sueldo mínimo de U\$ 150 más las cargas sociales (49% del sueldo). Por lo tanto el salario más las cargas sociales son de U\$ 223.5. En un mes (25 días con una producción de 1.5 tn diarias), se producen 37.5 tn. Por lo tanto:

$$\frac{\text{Salario mensual}}{\text{Producción mensual}} = 5.96 \text{ U\$/tn}$$

### 1.3 Producto químicos

Se consideró un baño de inmersión de 100 litros renovables diariamente. Los precios de los productos químicos utilizados fueron para el bisulfito de sodio 7 U\$/kg, ácido cítrico 6 U\$/kg y ácido ascórbico 30 U\$/kg. La utilización en forma alternativa de los distintos productos químicos lleva al cálculo de los costos presentados en la Tabla D.2.

Tabla D.2: Costos diario por el uso de prerervadores químicos (U\$/tn de batata)

Tratamiento químico		Costos/día (U\$/tn de batata)
NaHSO <sub>3</sub>	0.5 % p/v	1.98
	0.8 % p/v	3.17
Acido cítrico	0.5 % p/v	1.70
	1 % p/v	3.40
	2 % p/v	6.80
Acido ascórbico	0.5 % p/v	8.49
	1 % p/v	16.99
	2 % p/v	33.99
Acido cítrico/ ascórbico	0.5 / 0.5 % p/v	10.20
	1 / 1 % p/v	20.40
Ac. cítrico /NaHSO <sub>3</sub>	0.5 / 0.5 % p/v	3.68
Ac. ascórbico/ NaHSO <sub>3</sub>	0.5 / 0.5 % p/v	10.48

## 1.4 Energía

Los gastos de energía involucrados en la planta se basan en el consumo presentado en la Tabla D.3.

Tabla D.3: Energía consumida por los distintos equipos

Equipos	Consumo KW-hora
Lavadora	1.1
Peladora	0.4
Cortadora	1.4
Envasadora/selladora	0.7
Balanza	0.1
Cámara frigorífica	2.2
Total de los equipos	3.7

Se supone que la cámara frigorífica funciona 16 hs diarias y el resto de los equipos durante 8 horas por día, de esta forma se calcula que el consumo mensual total de energía será de 1400 KW.

El costo horario de energía (Enero-Febrero 1996) fue de 0.08 U\$/K-hora. El costo de energía para 1400 KW es de 129.6 U\$. Para una producción de 37.5 tn mensuales esto corresponde a 3.456 U\$/tn de batata.

## 1.5 Envases

En el proceso de producción se usaron dos tipos de envases:

a) Bolsas para envasado al vacío (B900, Grace Argentina) de 40 x 85 cm con capacidad de 5 Kg, con un costo de 0.50 U\$ c/u. Para envasar 1.5 tn diarias se requieren 300 bolsas con un costo de 150 U\$/tn diaria.

b) Bolsas de polietileno de 40 x 65 cm. El costo unitario es de 0.075 U\$ resultando un gasto de 22.5 U\$/tn diarios.

## 1.6 Gastos generales de producción

Se incluyen los gastos de agua, lubricantes y combustibles. Se tomaron como un 20% del gasto de mano de obra directa, siendo por lo tanto 2.19 U\$/tn.

## 2) **Costos Fijos**

### 2.1 Mano de obra indirecta

Se incluye personal aplicado a tareas de dirección, supervisión, administración y servicios.

Tabla D.4: Costo por mano de obra indirecta

Personal	U\$ mensuales
Profesional	350
Encargado de Planta	260
Administrativo	200
<b>TOTAL</b>	<b>810</b>

Los gastos mensuales por Tn de producción son: 21.6 U\$/tn.

### 2.2 Depreciación

El sistema de amortización utilizado es el método lineal según se presenta en la Tabla D.5.

Tabla D.5: Cálculo de la amortización

	Costo al vacío	Costo en polietileno	Valor residual		Valor amortizable		Amortización		
			%	U\$ al vacío	U\$ polietileno	al vacío	polietileno	año	al vacío polietileno
INMUEBLES	6000	6000	50	3000	3000	3000	20	150	150
INSTALACIONES	720	720	50	360	360	360	5	72	72
EQUIPOS									
LAVADORA	5880	5880	50	2940	2940	2940	10	294	294
PELADORA	600	600	50	300	300	300	10	30	30
CORTADORA	9408	9408	50	4704	4704	4704	10	470.4	470.4
ENVASADORA	6600	456	50	3300	228	228	10	330	22.8
RECIPIENTE DE ACERO Y CANASTO	60	60	50	30	30	30	5	6	6
BALANZA ELECTRONICA	2080	2080	50	1044	1044	1044	10	140.4	104.4
CAMARA FRICORIFICA	18000	18000	50	9000	9000	9000	15	600	600
	49359	43212						2058.8	1749.6

### 2.3 Seguros

Cubre los riesgos sobre la propiedad (incendio, robo) para el personal y jornales caídos. Se calcula como el 1% anual sobre la inversión fija. Según se utilice en el proceso de producción envasadora al vacío o simplemente selladora con los envases de polietileno, surge la alternativa de dos seguros:

a) Seguro 1: Para película de B900 493.56 U\$ (1%).

b) Seguro 2: Para polietileno 432 U\$ (1%).

Los gastos anuales por tonelada de producción (450 tn/año) son para el Seguro 1 1,10 U\$/tn, para el Seguro 2 0.96 U\$/tn.

### 2.4 Gastos de mantenimiento

Gastos necesarios para el mantenimiento de equipos y funcionamiento de la planta.

$$M = A (I \times E) + B$$

donde, M: costo anual de mantenimiento

I: inversión permanente

E: tiempo transcurrido

A y B coeficientes históricamente determinados en plantas similares. A: 0.005 y B: 1% de la inversión permanente, lo que conduce a:

Mantenimiento al vacío:  $0.005 (49356 \times 1) + 493.56 = 740.34$

Mantenimiento sin vacío:  $0.005 (43212 \times 1) + 432.12 = 648.18$

### 3) Gastos de venta y distribución

Se consideró como el 1% del precio de venta del producto final el cual se ha fijado como un porcentaje de ganancias del 50% sobre el costo de

fabricación.

Los gastos de fabricación (sin incluir productos químicos) para una producción de 1.5 tn en una planta que trabaja 8 hs. diarias se presenta a continuación expresados en U\$/tn.

Tabla D.6: Gastos de fabricación (U\$/tn)

Gastos de Fabricación (U\$/tn)		
	Envasado al vacío	Envasado polietileno
Materia prima	300	300
Mano de obra directa	5.96	5.96
Gastos generales de producción	1.19	1.19
Mano de obra indirecta	21.6	21.6
Seguro	1.10	0.96
Depreciación	4.57	3.89
Mantenimiento	1.65	1.44
Envases	150	22.5
Gastos de Fabricación (sin productos químicos)	486.07	357.54

La Tabla D.7 informa los valores de costos totales los cuales se obtienen del costo de fabricación que incluye los productos químicos y los costos de venta y distribución correspondiente.

Tabla D.7: Costos totales según el proceso usado

TRATAMIENTO QUIMICO APLICADO	US\$ PRODUCTO QUIMICO	POLIETILENO (US\$ / tn)			AL VACIO (US\$ / tn)		
		COSTO FABRICATION	COSTO VENTA Y DISTRIBUCION	COSTO TOTAL	COSTO FABRICATION	COSTO VENTA Y DISTRIBUCION	COSTO TOTAL
Bisulf. de Na 0.5 % p/v	2.0	359.5	5.4	364.9	488.1	7.3	495.4
Bisulf. de Na 0.8 % p/v	3.2	360.7	5.4	366.1	489.2	7.3	496.6
Ac. cítrico 0.5 % p/v	1.7	359.2	5.4	364.6	487.8	7.3	495.1
Ac. cítrico 1 % p/v	3.4	360.9	5.4	366.3	489.5	7.3	496.8
Ac. cítrico 2 % p/v	6.8	364.3	5.5	369.8	492.9	7.4	500.3
Ac. ascórbico 0.5 % p/v	8.5	366.0	5.5	371.5	494.6	7.4	502.0
Ac. ascórbico 1% p/v	17.0	374.5	5.6	380.1	503.0	7.5	510.6
Ac. ascórbico 2% p/v	34.0	391.5	5.9	397.4	520.1	7.8	527.9
Ac. ascórbico / cítrico 0.5/0.5 % p/v	10.2	367.7	5.5	373.2	496.3	7.4	503.7
Ac. ascórbico / cítrico 1/1 % p/v	20.4	377.9	5.7	383.6	506.5	7.6	514.1
Ac. cítrico / bisulf. de Na 0.5/0.5 % p/v	3.7	361.2	5.4	366.6	489.7	7.3	497.1
Ac. ascórbico / bisuf. de Na 0.5/0.5 % p/v	10.5	368.0	5.5	373.5	496.5	7.4	504.0

El costo unitario del producto se calcula a través de:

$$V(A) + CF/\mu = C_u \text{ (costo unitario) siendo}$$

V(A): Costo variable por unidad

CF: Costo fijo anual

$\mu$ : Unidades de producción (tn producidas anualmente)

Según ello, se obtienen costos fijos anuales (U\$/tn) (Tabla D.8) y costos variables (U\$/tn) (Tabla D.9).

Tabla D.8: Costos fijos anuales (U\$/año)

Costos Fijos anuales	Polietileno	B900
Mano de obra indirecta	9720	9720
Seguros	432	493.6
Depreciación	1750.5	2056.5
Gastos de mantenimiento	648.2	740.3
TOTAL	12550.7	13010.4

La evaluación de costos totales y los precios de venta correspondientes para diferentes niveles de producción anual fue realizado sobre las opciones que permiten obtener los mayores períodos de vida útil para cada tipo de película empleada.

Los tratamientos aplicados que permitieron una vida útil del producto de más de 10 días fueron en polietileno las mezclas aplicadas a bastones de ácido ascórbico/ ácido cítrico 1/1 % p/v y NaSO<sub>3</sub>H/ ácido ascórbico 0.5/0.5 % p/v. Si se utiliza película de baja permeabilidad los preservadores químicos que permitieron superar los 10 días de almacenamiento fueron: ácido cítrico al 2 % p/v, ácido ascórbico al 2 y al 1 % p/v, y todas las mezclas estudiadas.

Para las distintas alternativas seleccionadas se calcularon los gastos totales en U\$/año para distintas producciones (10 tn/año - 1000 tn/año).

Se estableció el precio de venta del producto final como un 50% de ganancia sobre el costo de fabricación.

Tabla D.9: Costos variables (U\$ / tn)

TRATAMIENTO QUIMICO APLICADO	MATERIA PRIMA	ENERGIA	GASTOS GRLES.	COSTO DE ENVASE			COSTO VENTA Y DISTRIBUCION			COSTOS VARIABLES TOTALES	
				B900	POLIET.	U\$ PRODUCTO QUIMICO	POLIET	B900	POLIET.	B900	B900
Bisulf. de Na 0.5 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	2.0	5.4	7.3	340.5	469.9	
Bisulf. de Na 0.8 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	3.2	5.4	7.3	341.7	471.1	
Ac. cítrico 0.5 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	1.7	5.4	7.3	340.2	469.6	
Ac. cítrico 1 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	3.4	5.4	7.3	341.9	471.3	
Ac. cítrico 2 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	6.8	5.5	7.4	345.4	474.8	
Ac. ascórbico 0.5 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	8.5	5.5	7.4	347.1	476.5	
Ac. ascórbico 1% p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	17.0	5.6	7.5	355.7	485.1	
Ac. ascórbico 2% p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	34.0	5.9	7.8	373.0	502.4	
Ac. ascórbico / cítrico 0.5/0.5 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	10.2	5.5	7.4	348.8	478.2	
Ac. ascórbico / cítrico 1/1 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	20.4	5.7	7.6	359.2	488.6	
Ac. cítrico / bisulf. de Na 0.5/0.5 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	3.7	5.4	7.3	342.2	471.6	
Ac. ascórbico / bisulf. de Na 0.5/0.5 % p/v	300	3.5	1.2	150	22.5	10.5	5.5	7.4	349.1	478.5	

Los datos informados correspondientes a costos y ventas totales a distintos niveles de producción para las mejores alternativas presentadas se graficaron en la Fig. D.1. Puede observarse que a partir de una producción de 50 tn/año las ventas totales superan a los costos totales cuando el envase es polietileno. Igual comportamiento ocurre con el uso de envase de B900.

Tabla D.12: Estructura de costos (%)

ESTRUCTURA DE COSTOS (%)	PROCESO TECNOLOGICO APLICADO								
	ENVASE POLIETILENO		ENVASE B900						
	A	B	C	D	E	A	F	G	B
MATERIA PRIMA	77.3	79.4	59.4	56.3	58.2	57.8	59.0	59.8	59.0
M. OBRA DIRECTA	1.5	1.6	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2
ENERGIA	0.9	0.9	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
GASTOS GRALES.	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ENVASES	5.8	5.9	29.7	28.1	29.1	28.9	29.5	29.9	29.5
PROD. QCOS.	5.2	2.8	1.3	6.4	3.3	3.9	2.0	0.7	2.1
M.O. INDIRECTA	5.6	5.7	4.3	4.1	4.2	4.2	4.2	4.3	4.2
SEGUROS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DEPRECIACION	1.0	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
MANTENIMIENTO	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
COSTO VENTA Y DISTRIBUCION	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

A: Ac. ascórbico / cítrico 1/1 % p/v

B: NaSO<sub>3</sub>H / ácido ascórbico 0.5/0.5 % p/v

C: Ac. cítrico 2 % p/v

D: Ac. ascórbico 2% p/v

E: Ac. ascórbico 1% p/v

F: Ac. ascórbico / cítrico 0.5/0.5 % p/v

B: NaSO<sub>3</sub>H / ácido cítrico 0.5/0.5 % p/v

Puede observarse que en todos los casos, el porcentaje mayor de los costos lo constituye la materia prima que varía entre 56 - 60 % para el envasado en película de baja permeabilidad gaseosa y entre 77 - 80 % para polietileno. Otro factor que incide en el valor porcentual de los costos lo constituye el envase siendo su incidencia de mayor importancia en el caso de utilizar película de baja permeabilidad gaseosa (aproximadamente 30%).

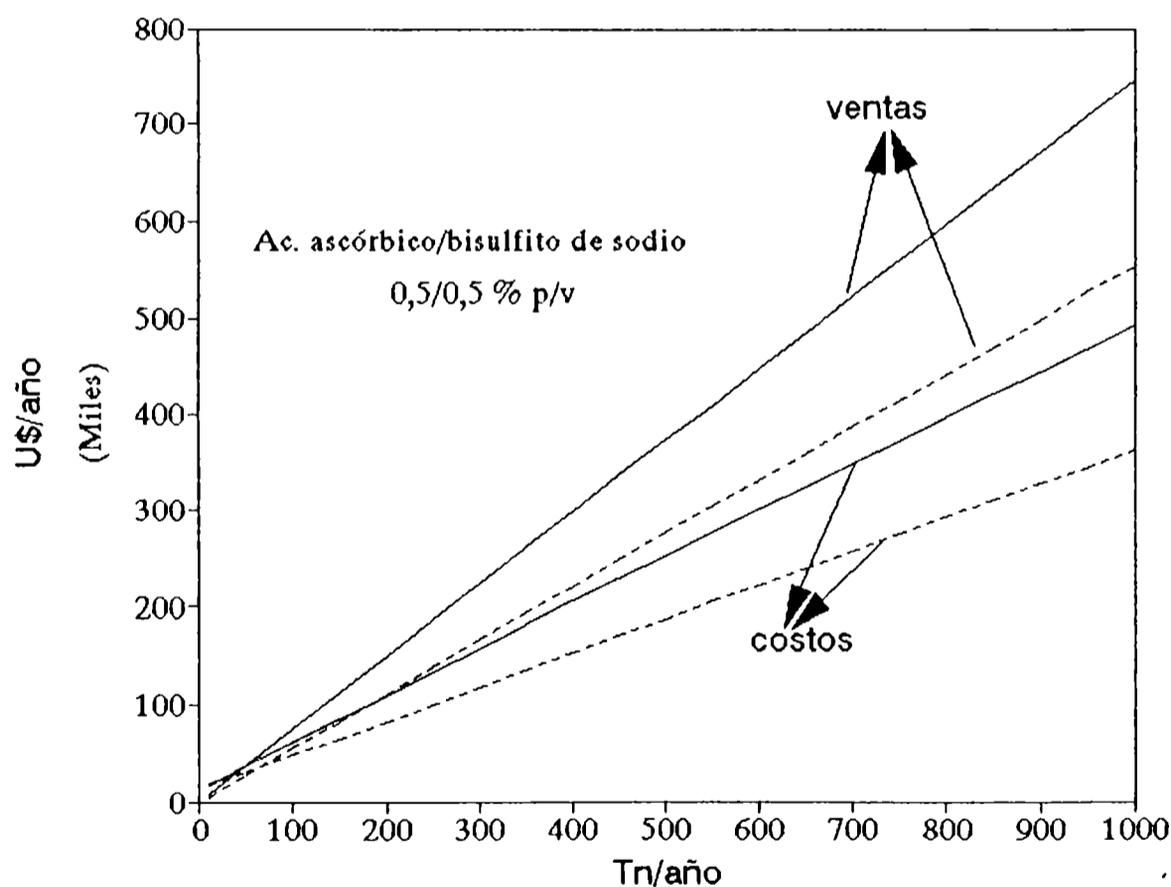
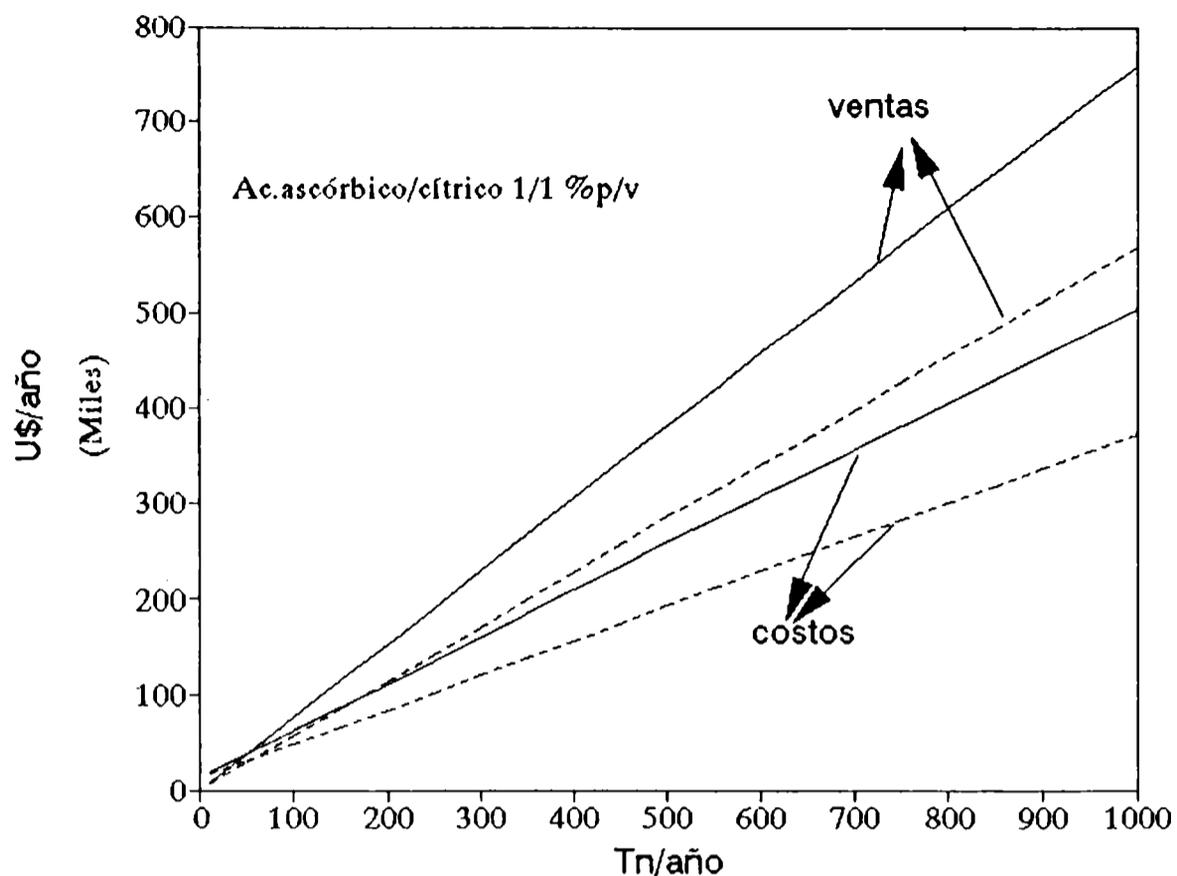


Fig. D.1: Costo y ventas totales para distintos niveles de producción para los tratamientos que permitieron una vida útil de producto de más de 10 días a) ac. ascórbico / cítrico 1/1 % p/v b):  $\text{NaSO}_3\text{H}$  / ácido ascórbico 0.5/0.5 % p/v, — B900 y - - - - polietileno.

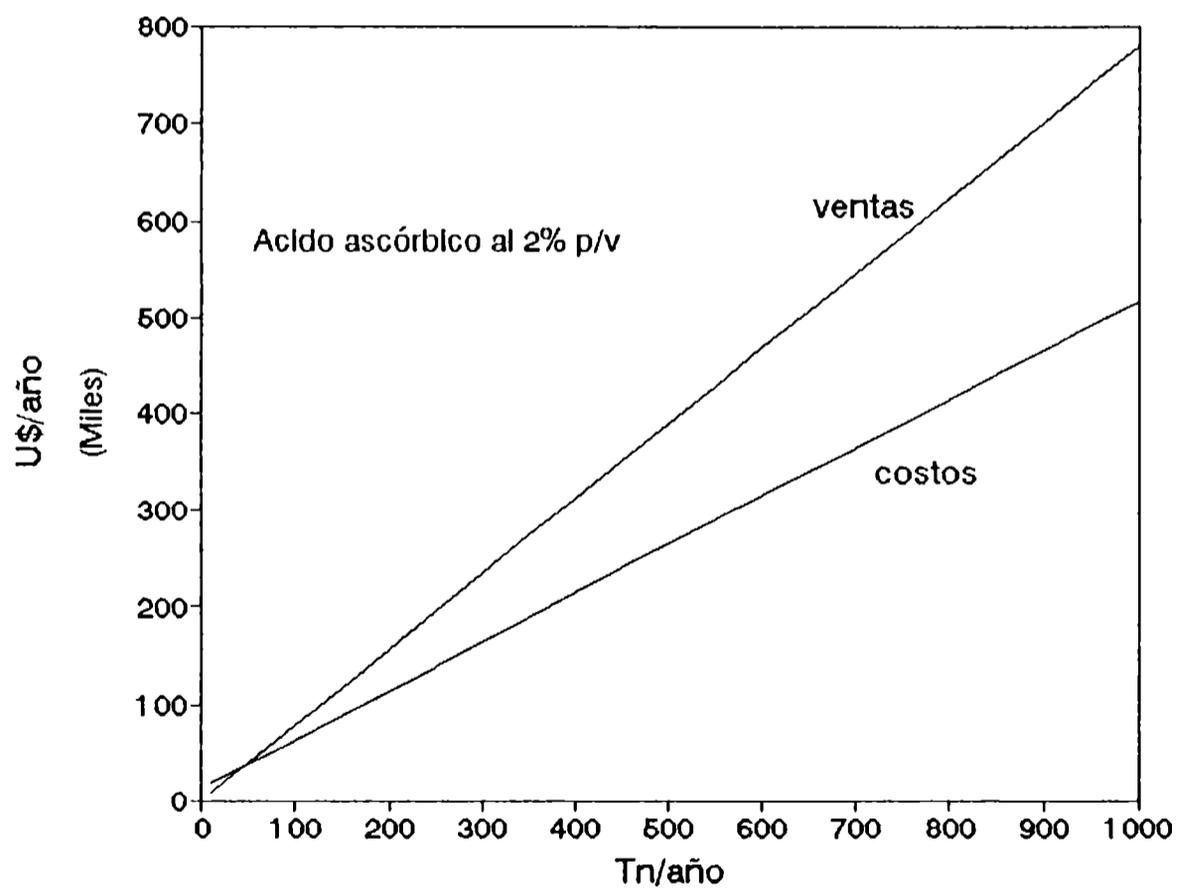
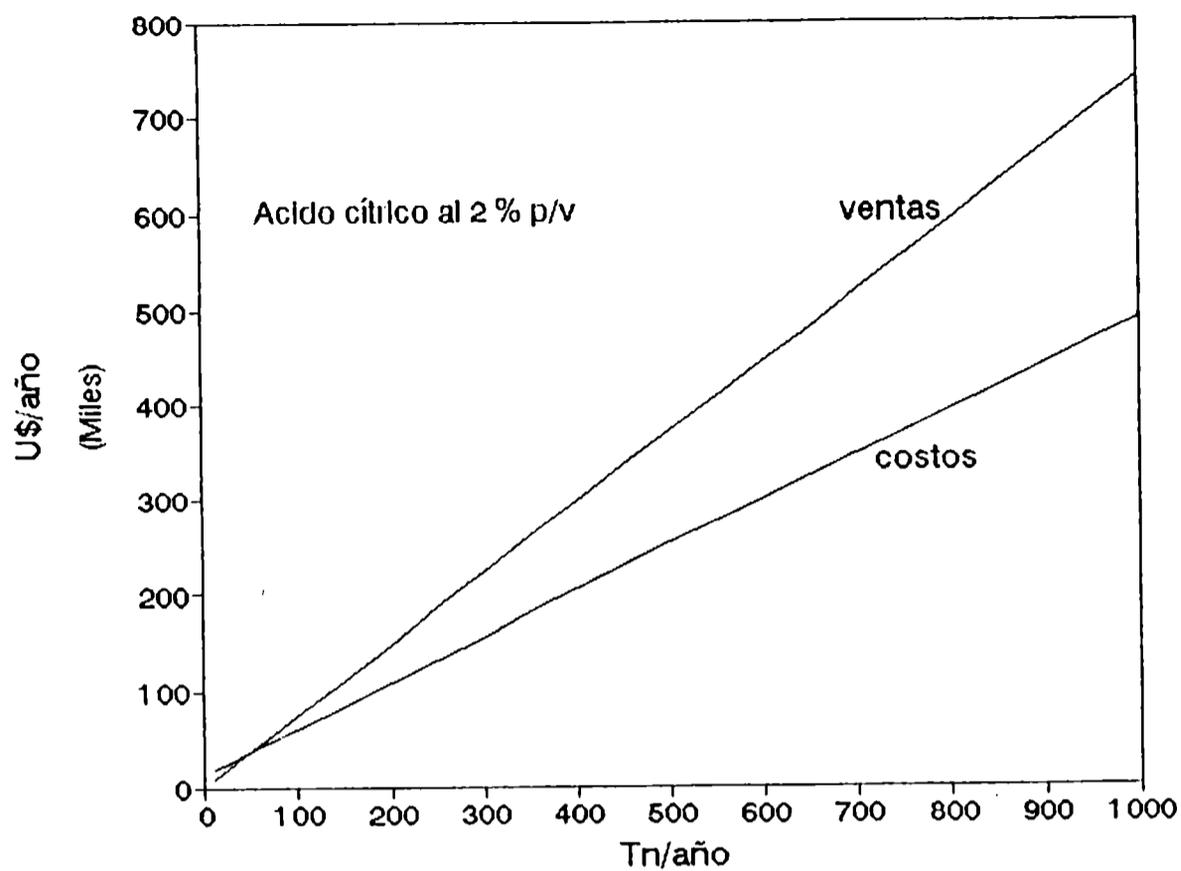


Fig. D.1: Costo y ventas totales para distintos niveles de producción para los tratamientos que permitieron una vida útil de producto de más de 10 días c): ac. cítrico 2 % p/v d): ac.ascórbico 2% p/v, película B900.

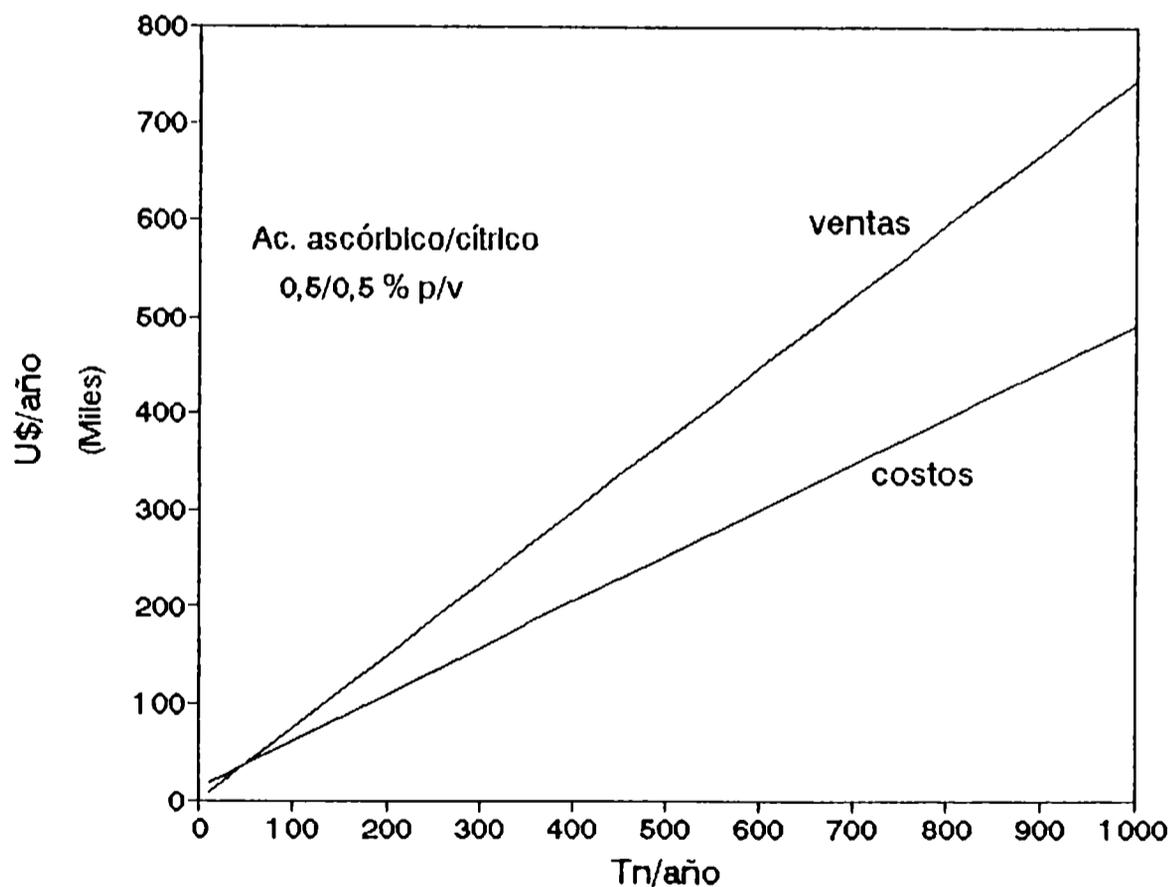
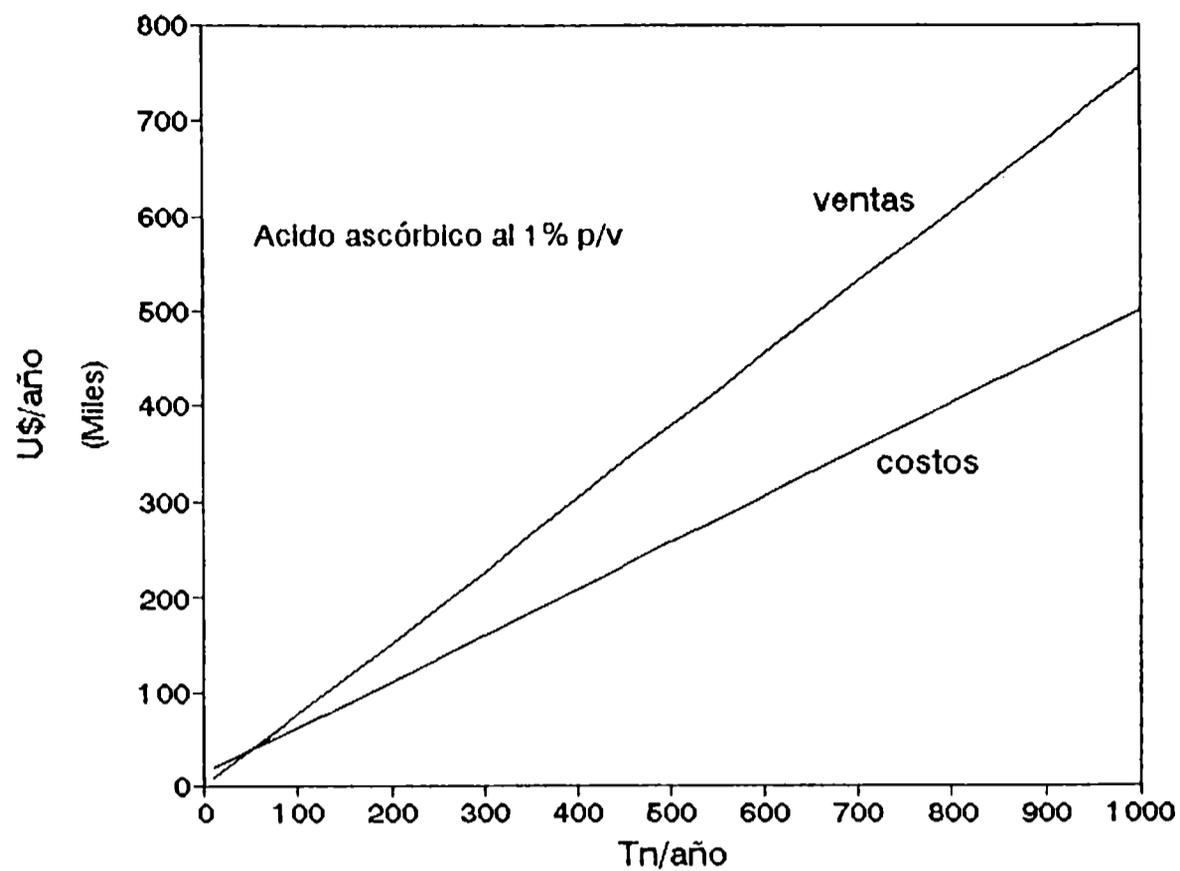
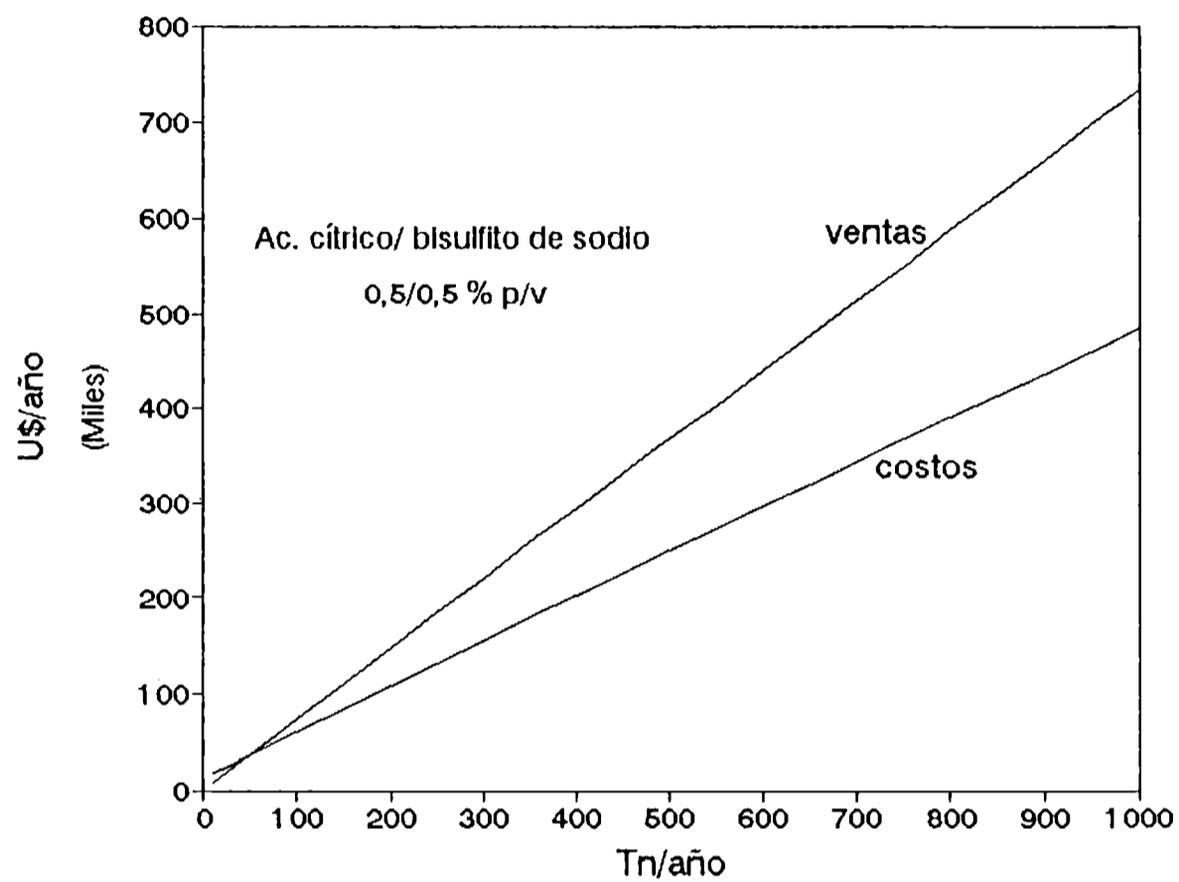


Fig. D.1: Costo y ventas totales para distintos niveles de producción para los tratamientos que permitieron una vida útil de producto de más de 10 días e): ac. ascórbico 1% p/v, f): ac. ascórbico / cítrico 0.5/0.5 % p/v, película B900.



**Fig. D.1:** Costo y ventas totales para distintos niveles de producción para los tratamientos que permitieron una vida útil de producto de más de 10 días, g):  $\text{NaSO}_3\text{H}$  /ácido cítrico 0.5/0.5 % p/v, película B900.