

**MÉTODOS DE ESTUDIO DE VIDA DE ANAQUEL DE LOS  
ALIMENTOS**

**Gloria Inés Giraldo Gómez**

Trabajo presentado como  
Requisito parcial para optar a la  
categoría de Profesor Asociado

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES  
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS  
1999**

# TABLA DE CONTENIDO

## INTRODUCCIÓN

<b>1</b>	<b>CARACTERÍSTICAS DEL DETERIORO DE LOS ALIMENTOS.....</b>	<b>1</b>
1.1	CAMBIOS FÍSICOS .....	1
1.2	CAMBIOS QUÍMICOS.....	2
1.2.1	<i>Análisis de las situaciones que se producen durante el almacenamiento y elaboración de alimentos.</i> .....	3
1.3	CAMBIOS MICROBIOLÓGICOS .....	4
1.3.1	<i>Principales microorganismos que causan deterioro en los alimentos.</i> .....	4
<b>2</b>	<b>LOS EMPAQUES Y LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS.....</b>	<b>6</b>
2.1	GENERALIDADES.....	6
2.2	DEFINICIONES .....	7
2.3	FUNCIONES DEL EMPAQUE. ....	7
2.4	TIPOS DE MATERIALES UTILIZADOS EN LOS EMPAQUES DE LOS ALIMENTOS.....	8
2.4.1	<i>Vidrio</i> .....	8
2.4.1.1	Características .....	9
2.4.2	<i>Plásticos</i> .....	9
2.4.2.1	Propiedades de los materiales poliméricos.....	9
2.4.2.2	Características generales de los plásticos.....	10
2.4.3	<i>Materiales celulósicos</i> .....	12
2.4.3.1	Propiedades .....	12
2.4.4	<i>Envases Metálicos</i> .....	13
2.4.4.1	Propiedades de los envases metálicos.....	13
2.4.4.2	Últimas innovaciones en envase metálico.....	14
2.5	LAS PROPIEDADES DEL EMPAQUE Y LA DURABILIDAD DEL ALIMENTO .....	14
<b>3</b>	<b>VIDA DE ANAQUEL. ....</b>	<b>16</b>
3.1	ESTIMACIÓN DE LA VIDA ANAQUEL.....	16
3.2	DISEÑO DEL ESTUDIO DE LA VIDA MEDIA DE UN ALIMENTO .....	18
3.2.1	<i>Diseño del muestreo</i> .....	19
3.2.1.1	Diseño parcialmente escalonado .....	19
	Fuente: Journal of food science <sup>[9]</sup> .....	20
	Donde x representa la unidad experimental, que serían tres para cada periodo. ....	20
3.2.1.2	Muestreo escalonado.....	20
3.2.1.3	Diseño completamente escalonado.....	21
3.3	MÉTODOS PARA DETERMINAR LA VIDA DE ANAQUEL.....	22
3.3.1	<i>Métodos probabilísticos</i> .....	23
3.3.1.1	Metodología para el estudio.....	23
3.3.1.2	Función de riesgo.....	24
3.3.1.3	Aplicaciones de las técnicas de riesgo.....	26
3.3.1.4	Construcción de la curva de riesgo.....	26
3.3.1.5	Distribución de Weibull .....	27
3.3.1.5.1	Función transformada de Weibull .....	27
3.3.1.6	Distribución normal .....	31

3.3.1.7	Prueba de bondad de ajuste.....	33
3.3.2	Métodos fisicoquímicos para la evaluación de la vida de anaquel.....	35
3.3.2.1	Vida de anaquel dependiente del producto, efecto de la concentración y de la temperatura.....	36
3.3.2.2	Modelos matemáticos para la cinética química.....	36
3.3.2.2.1	Reacciones de orden cero.....	37
3.3.2.2.2	Evaluación estadística de los parámetros cinéticos.....	38
3.3.2.2.3	Reacciones de primer orden.....	43
3.3.2.2.4	Reacciones de segundo orden.....	46
3.3.2.3	Vida de anaquel dependiente del empaque y de las condiciones de almacenamiento; temperatura y humedad.....	49
3.3.2.3.1	Características del empaque.....	49
3.3.2.3.2	Permeabilidad.....	50
3.3.2.3.3	Material de barrera.....	50
3.3.2.3.4	Mecanismo de permeación.....	50
3.3.2.3.5	Variables que afectan la permeabilidad.....	53
3.3.2.3.6	Permeabilidad para materiales multicapas.....	56
3.3.2.3.7	Efecto de la temperatura.....	58
3.3.2.4	Aplicación de la permeabilidad a la estimación de la vida media.....	60
3.3.2.5	Efecto de la actividad del agua en la vida media de los alimentos.....	61
3.3.2.5.1	Modelos para la predicción de la actividad del agua.....	62
3.3.2.5.2	Isotermas de sorción de humedad.....	64
3.3.2.5.3	Influencia de la $A_w$ sobre la reactividad química.....	65
3.3.2.5.4	Adsorción y desorción. Fenómeno de histéresis.....	67
3.3.2.5.5	Aplicaciones de las curvas de sorción en la industria de alimentos.....	69
3.3.2.5.6	Las propiedades del empaque y su influencia en la vida de anaquel.....	73
3.3.2.5.7	Simulación de la vida de anaquel.....	75
<b>4</b>	<b>ATMOSFERAS MODIFICADAS Y CONTROLADAS.....</b>	<b>81</b>
4.1	EFFECTOS METABÓLICOS DE LAS AC Y AM SOBRE LOS PRODUCTOS.....	81
4.2	CONSIDERACIONES FISIOLÓGICAS.....	82
4.3	LOS TIPOS DE GASES UTILIZADOS EN AC Y AM.....	83
4.3.1	Oxígeno ( $O_2$ ).....	83
4.3.2	Dióxido de carbono ( $CO_2$ ).....	84
4.3.3	Nitrógeno ( $N_2$ ).....	85
4.4	VENTAJAS Y DESVENTAJAS GENERALES DEL ALMACENAMIENTO EN AC Y AM.....	85
4.5	ATMÓSFERAS CONTROLADAS.....	86
4.5.1	Aspectos que se deben considerar para la construcción de los cuartos de AC.....	87
4.5.2	Generadores para modificar la atmósfera en los cuartos de AC.....	87
4.6	ATMÓSFERAS MODIFICADAS.....	88
4.6.1	Consideraciones tecnológicas.....	89
4.6.2	Permeabilidad de los empaques en AM para productos que respiran.....	90
4.7	APLICACIONES DE SISTEMAS DE AM.....	90
4.7.1	Acondicionamiento de frutas y verduras crudas cortadas.....	90
4.7.2	Acondicionamiento de carnes y productos cárnicos.....	90
4.7.3	Acondicionamiento de pescados y mariscos.....	91
4.7.4	Acondicionamiento de productos de panadería y pastelería.....	91
4.7.5	Acondicionamiento del café.....	91
4.7.6	AM RECOMENDADAS PARA ALGUNOS VEGETALES Y FRUTAS.....	92
<b>5</b>	<b>ESTUDIO ACELERADO DE VIDA DE ANAQUEL.....</b>	<b>93</b>
5.1	MÉTODO ACELERADO DE PREDICCIÓN DE LA DURABILIDAD.....	93
5.2	LIMITACIONES DEL MODELO DE ARRHENIUS.....	93
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>96</b>

## INTRODUCCIÓN

Este trabajo tiene como objetivo la generación de un documento que sirva de apoyo a estudiantes y profesores del área de alimentos que se encuentren involucrados en el tema de vida de anaquel.

El desarrollo de nuevas tecnologías y productos alimenticios, las modificaciones en las condiciones de operación en las industrias procesadoras de alimentos, la competitividad en los mercados, las exigencias del consumidor frente a la calidad de los alimentos, obligan al perfeccionamiento de las técnicas de conservación y medición del tiempo durante el cual el alimento se conserva apto para el consumo humano.

Es importante resaltar la ventaja que actualmente ofrece el uso de las herramientas computacionales, que permiten resolver modelos matemáticos de difícil aplicación de una manera rápida y confiable

En este trabajo se recopilan las diferentes técnicas que se emplean para determinar el tiempo de durabilidad de un alimento, se inicia con las características generales de deterioro; el segundo capítulo hace referencia a los diferentes tipos de empaques en la industria de alimentos; el tercer capítulo presenta un estudio detallado de los métodos de estimación de la vida de anaquel teniendo en cuenta factores como las características intrínsecas del producto, las condiciones ambientales de almacenamiento y el empaque; el cuarto capítulo muestra la aplicación de las atmósferas modificadas en la prolongación de la vida media de los productos y en el último se hace referencia a los estudios de vida de anaquel acelerada.

# 1 CARACTERÍSTICAS DEL DETERIORO DE LOS ALIMENTOS

Durante su almacenamiento y distribución, los alimentos son expuestos a una gran variedad de condiciones ambientales. Factores tales como la temperatura, la humedad, el oxígeno y la luz pueden desencadenar varios mecanismos de reacción que pueden conducir a la degradación del alimento. Como consecuencia de estas reacciones los alimentos pueden alterarse causando problemas que los hacen no aptos para el consumo. <sup>[18]</sup>

Las causas del deterioro de los alimentos pueden ser de origen químico, físico o microbiológico. Estos cambios y su influencia sobre la calidad de los alimentos, pueden resumirse en la siguiente tabla: <sup>[7, 12, 30]</sup>

**Tabla No. 1**  
**Clasificación de los cambios indeseables que ocurren en los alimentos**

<b>Atributo</b>	<b>Cambio</b>
Textura	Disminución de la solubilidad Disminución de la capacidad para retener el agua Endurecimiento Reblandecimiento
Sabor	Desarrollo de: Rancidez (hidrolítica u oxidativa) Sabor acaramelado o de cocción Otros gustos extraños
Color	Oscurecimiento Blanqueamiento Desarrollo de colores extraños.
Valor nutritivo	Pérdida o degradación de: Vitaminas Minerales Proteínas Lípidos

El conocimiento de la clase de reacción que deteriora el alimento, es el primer factor para la selección del empaque con el fin de minimizar los cambios que deterioren el producto <sup>[30]</sup>.

## 1.1 CAMBIOS FÍSICOS

Los cambios físicos son causados por el mal trato que se da a los productos del agro durante los procesos de cosecha, procesamiento y distribución. Estos cambios tienden a reducir media del producto. Los magullamientos de frutas y hortalizas durante los periodos

de cosecha y postcosecha tienden a desarrollar la podredumbre. Los vegetales almacenados en atmósferas con baja humedad pierden agua. Los alimentos deshidratados almacenados en ambientes húmedos absorben agua, sufriendo cambios en sus características. En los alimentos congelados las fluctuaciones de temperatura son a menudo destructivas, por ejemplo, causan recristalización de los helados provocando deterioro en su textura, las quemaduras por congelamiento son algunos de los principales defectos en la calidad de los alimentos congelados y se derivan también de la exposición del producto a variaciones de temperatura; similarmente, el cambio de fases implicado en la fusión y solidificación de las grasas va en detrimento de la calidad de los dulces y otros productos que utilizan lípidos en su elaboración. <sup>[18]</sup>

## **1.2 CAMBIOS QUÍMICOS**

Durante el procesamiento y el almacenamiento de alimentos ocurren cambios químicos que se derivan de la composición y de los factores ambientales externos.

Los principales cambios químicos están relacionados con la actividad enzimática, reacciones de oxidación (particularmente de lípidos que alteran el aroma) y reacciones no enzimáticas que provocan pardeamiento causando cambios en la apariencia. <sup>[18]</sup>

En la tabla 2 se resumen las principales reacciones de deterioro en los alimentos. <sup>[7.12]</sup>

**Tabla No. 2**  
**Causa y efecto del deterioro de los alimentos**

Causas principales	Consecuencias	Manifestaciones
Hidrólisis de lípidos	Los ácidos grasos libres reaccionan con las proteínas	Textura, sabor Valor nutritivo
Hidrólisis de polisacáridos	Los azúcares reaccionan con las proteínas	Textura, color y sabor
Oxidación de lípidos	Los productos de oxidación reaccionan con muchos otros constituyentes	Textura, color, sabor y valor nutritivo
Golpes en las frutas	Células rotas, enzimas liberadas, oxígeno accesible.	Textura, sabor, color y valor nutritivo.
Calentamiento de verduras	Pérdida de integridad de las células de las paredes y membranas, ácidos y enzimas	Textura, sabor, color y valor nutritivo.
Calentamiento de tejido muscular	Agregación y desnaturalización de proteínas, inactivación de enzimas.	Textura, sabor color y valor nutritivo.

### 1.2.1 Análisis de las situaciones que se producen durante el almacenamiento y elaboración de alimentos.

Los alimentos son sistemas donde se producen reacciones de los constituyentes, las características de estas dependen de la composición, del medio y de las condiciones de almacenamiento.

En la figura 1 representa un resumen de las acciones e interacciones recíprocas de los componentes mayoritarios de los alimentos. Las principales reservas celulares de los hidratos de carbono, lípidos, proteínas y sus metabolitos intermedios figuran en la izquierda del dibujo. La naturaleza exacta de estas reservas depende del estado fisiológico del tejido en el momento de la elaboración o almacenaje. Cada clase de compuesto puede experimentar el tipo de degradación que le es característico. Un factor común de gran interés es el papel decisivo de los compuestos carbonílicos en los procesos de deterioro. Proceden de la oxidación de lípidos y de la degradación de los hidratos de carbono y contribuyen a la destrucción del valor alimenticio, a la pérdida de los colores naturales y a la aparición de sabores extraños.<sup>[7]</sup>

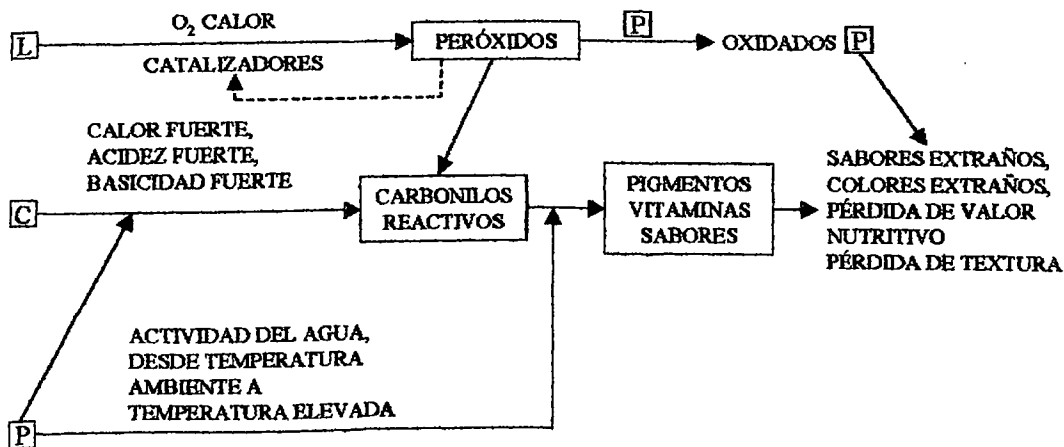


Fig. 1.

*Resumen de las interacciones químicas entre los principales constituyentes de los alimentos L, Reserva lipídica, C, reserva de carbohidratos, P, reserva de proteínas*

Como se dijo anteriormente, estas acciones e interacciones de los componente de los alimentos dependen factores como la temperatura, el tiempo, el pH, la composición de medio, actividad del agua, los cuales se analizan a continuación.

La temperatura es un factor importante debido a la gran influencia en todos los tipos de reacciones químicas. El efecto de ésta sobre determinada reacción se expresa mediante la ecuación de Arrhenius, la cual se estudiará en el tema de cinética de las reacciones de deterioro<sup>[7]</sup>.

La segunda variable que interviene en el proceso es el tiempo, que siempre está relacionado con la temperatura, que a su vez es fundamental en la velocidad de la reacción <sup>[7]</sup>.

El tiempo también es susceptible de influir considerablemente sobre la importancia relativa de reacciones simultáneas. Por ejemplo, si determinado alimento puede deteriorarse por oxidación lipídica y pardeamiento no enzimático y si, además, los productos de la reacción de pardeamiento son antioxidantes, es importante saber si las escalas de tiempo para ambas reacciones se superponen lo suficiente para producir una acción recíproca significativa. Otra variable, que influye sobre la velocidad de muchas reacciones químicas y enzimáticas de proteínas y carbohidratos es el pH <sup>[7]</sup>.

La composición del producto es un factor fundamental en su transformación química. La composición de la fase gaseosa es importante respecto de la disponibilidad del oxígeno como reactivo.

Una de las variables más importantes en el control de la velocidad de deterioro de los alimentos es la actividad del agua. Numerosos estudios han demostrado la influencia de ésta en la mayoría de las reacciones que tienen lugar en el alimento. <sup>[7, 12]</sup>

### 1.3 CAMBIOS MICROBIOLÓGICOS

El desarrollo de microorganismos causantes de deterioro en los alimentos depende de las condiciones que lo rodean. Algunos microorganismos necesitan una fuente de nitrógeno orgánico tal como aminoácidos, mientras que otros se desarrollan solo si hay suficiente glucosa. La actividad del agua también es un factor determinante en el crecimiento microbiano, lo mismo que el pH. <sup>[4]</sup>

El rango de temperatura y el oxígeno del medio influyen en el crecimiento microbiano.

En la siguiente tabla se resumen los factores que influyen en este. <sup>[23]</sup>

Tabla No. 3

Factores que influyen en el crecimiento microbiano y en el deterioro de los alimentos

Factores Físicos	Factores Químicos	Factores microbianos
Temperatura	Sustratos disponibles	Substratos utilizados
Actividad del agua	Valor de pH	Productos finales formados
Potencial de oxidorreducción	Concentración de solutos principales	Número y tipos de microorganismos presentes
	Presencia de oxígeno	Velocidad máxima de crecimiento.
	Conservantes	

#### 1.3.1 Principales microorganismos que causan deterioro en los alimentos

Los principales microorganismos que causan deterioro en los alimentos son:

- ***Bacterias del ácido láctico***: generan cambios de olor y sabor, generalmente no son nocivos para el consumo humano.
- ***Bacterias del ácido acético***: afectan el olor y el sabor.
- ***Bacterias proteolíticas***: se desarrollan dentro y encima de los alimentos proteínicos no ácidos; las toxinas que producen pueden ser nocivas para los humanos y pueden formar gases desagradables; las principales bacterias causantes de infecciones o envenenamiento ya sea por el número o por las toxinas que producen son:
- ***Clostridium botulinum***: Produce toxinas peligrosas que pueden ser letales.
- ***Clostridium perfringeo***: Forma esporas que pueden sobrevivir a altas temperaturas.
- ***Bacillus Cereus***: Es anaerobia facultativa que también forma esporas resistentes al calor. Su contaminación proviene de la suciedad, se presenta en cereales como el arroz y el pan.
- ***Bacteria salmonella***: Es anaerobia facultativa, que crece rápidamente a temperaturas templadas. Es un peligro para la salud cuando se ha multiplicado considerablemente, sobrevive a la refrigeración y a la congelación, pero se destruye a temperaturas superiores a los 60°C.
- ***Staphylococcus aureus***: Es un anaerobio facultativo que no forma esporas, se desarrolla en medios ricos en proteínas y produce toxinas intestinales. El calor mata la bacteria pero no destruye la toxina. Para prevenir el crecimiento y producción de las toxinas, se requiere almacenamiento a temperaturas inferiores a los 5°C. <sup>[23]</sup>

## **2 LOS EMPAQUES Y LA CALIDAD DE LOS ALIMENTOS**

### **2.1 GENERALIDADES**

En el mundo desarrollado, la adquisición de productos frescos no es una opción muy viable. El tiempo que las familias destinen a las compras es también limitado. Por ello, el suministro de los alimentos que los consumidores requieren es imposible de mantener sin el uso de los medios de preservación y los empaques.

Sin embargo, cada producto requiere de condiciones especiales para su conservación durante el almacenamiento. Algunos son sensibles al oxígeno o a la humedad, otros a la luz, o al crecimiento microbiano. Por esto, no hay una solución general para los empaques sino que, cada producto requiere el desarrollo de uno en particular.

El empaque no solo debe proteger el producto de los daños microbiológicos, sino mantener las características sensoriales, por lo tanto, este debe ser una buena barrera del oxígeno, la humedad y los aromas. El empaque es un factor determinante en la vida media del alimento.<sup>[18]</sup>

Del papel fundamental del envase en la conservación y distribución de los alimentos da idea la diferencia en la magnitud de las pérdidas de alimentos por deterioro entre los países en vías de desarrollo y los países occidentales desarrollados. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, el deterioro de los alimentos en los países en desarrollo se da entre un 30 y un 50%, mientras que en los desarrollados, esta cifra se reduce al 2-ó 3% merced al envasado y a los sistemas de distribución.<sup>[3]</sup>

Los envases utilizados para los alimentos han ido cambiando a través de los años como respuesta a factores sociales, tales como el crecimiento de la población, la urbanización, la necesidad de evitar pérdidas y desperdicios de alimentos, la incorporación de la mujer al trabajo, el comercio internacional, la creciente preocupación por la higiene y por el consumo de alimentos naturales, el deterioro del medio ambiente, etc. A instancias de éstos y otros impulsos, los primitivos envases "naturales" como calabazas, pellejos, recipientes de alfarería, etc., fueron cediendo paso a los nuevos materiales industriales - papel, vidrio, hojalata, plásticos, en una progresiva evolución tecnológica, hasta llegar a la situación actual, caracterizada por una amplia y variada oferta de materiales y diseños. En ésta, como en otras áreas tecnológicas la innovación es continua, para dar respuesta a las crecientes exigencias sociales.

Se dispone en la actualidad de una gama de envases de muy diversos materiales y características adecuadas para cubrir la multiplicidad de demandas específicas que plantea la gran cantidad y variedad de bienes de consumo que se comercializan en las sociedades urbanas más desarrolladas. Para cada uso es necesario seleccionar el envase más adecuado

en función de muy diversos parámetros. Aspectos tales como las características del producto (naturaleza, composición, sensibilidad a los factores atmosféricos, temperatura, etc.), forma de transporte y distribución comercial, mercado consumidor, vida útil esperada, costos, posibilidad de reutilización o reciclaje de los materiales, compatibilidad medio ambiental, etc., son algunos de los muchos que deben tomarse en consideración para la elección del envase y de la tecnología de envasado.

Es necesario, por tanto, conocer con profundidad las características y posibilidades de los diversos tipos de envase y técnicas de envasado que configuran la tecnología actual y, tanto más, el buen entendimiento a nivel técnico de todos los sectores implicados en los procesos de fabricación y comercialización de bienes de consumo; -fabricantes de los materiales para envases, suministradores de envases y equipos de envasado, y envasadores- con las demandas y necesidades de los consumidores, con el fin de seleccionar en cada caso, la mejor tecnología para lograr el objetivo final, disponer de los productos necesarios para el desarrollo y bienestar social con la mejor calidad y el menor precio.<sup>[3]</sup>

## **2.2 DEFINICIONES**

En inglés el término "PACKAGING" describe de manera integral: un sistema organizado, que comprende todas las operaciones de preparación de los productos para la expedición, distribución, almacenamiento, información y utilización, a un costo razonable en función de las exigencias de los alimentos o productos a contener.

En español este concepto se ilustra con las expresiones empaque, envases y embalajes.

Empaque y envase están definidos como toda estructura interna que se encuentre en contacto con el alimento; la diferencia se da fundamentalmente en relación con la estructura en sí del material de constitución y con el estado del contenido.

El término empaque se emplea para referirse a una estructura conformada por un material flexible, como papel, películas de polímeros, etc

Envase: Estructura rígida o semirígida, utilizada generalmente para contener productos líquidos o productos sólidos finamente divididos.

Embalaje: Estructura fuerte y resistente que contiene a uno o a varios productos, sin protección adicional o aislados con envases o empaques.<sup>[1]</sup>

## **2.3 FUNCIONES DEL EMPAQUE.**

Los empaques cumplen las siguientes funciones básicas:

- Contener el alimento
- Proteger al alimento de las acciones físicas, químicas y microbiológicas
- Conservar la calidad y salubridad del alimento

- Evitar fraudes
- Acondicionar el producto para la manipulación comercial
- Presentar e identificar el producto

Para cumplir adecuadamente las funciones asignadas, los envases deben reunir las siguientes condiciones:

- Protección del alimento frente a agentes externos
- Compatibilidad envase-alimento
- Funcionalidad (adecuación a las necesidades del consumidor)
- Adaptación a la línea de envasado
- Disponibilidad en el mercado
- Adecuación a la normalización técnica y a la legislación
- Posibilidad de comunicar una información al consumidor
- Compatibilidad medio ambiental
- Precio adecuado

Así pues, los envases deben responder estrictamente a las exigencias técnicas de los productos y a las necesidades y demandas del mercado. Debe evitarse el uso de envases y embalajes con presentaciones inadecuadas, tanto por defecto, (por sus efectos negativos sobre la calidad del producto envasado), como por exceso, (por lo que significa de encarecimiento innecesario). Debe tenerse en cuenta que un envase malo o inadecuado puede incidir negativamente y desmerecer la calidad del alimento envasado; de hecho un mal envase puede hacer malo un producto de la mejor calidad.<sup>[1,3]</sup>

## **2.4 TIPOS DE MATERIALES UTILIZADOS EN LOS EMPAQUES DE LOS ALIMENTOS.**

Los principales materiales utilizados en la fabricación de empaques para alimentos son:

Vidrio, metales, materiales celulósicos y polímeros.

A continuación se da una descripción general de cada uno de estos materiales.

### **2.4.1 Vidrio**

El vidrio es una sustancia hecha de sílice, carbonato sódico y piedra caliza. No es un material cristalino en el sentido estricto de la palabra, es más realista considerarlo un

líquido sub-enfriado o rígido por su alta viscosidad. Su estructura depende del tratamiento térmico que se le dé.

#### **2.4.1.1 Características**

- Material extremadamente resistente, puede soportar presiones hasta de 100 Kg/cm<sup>2</sup>, pero no tiene resistencia al impacto.
- Buena resistencia térmica.
- Es maleable
- Reutilizable y reciclable.
- Impermeable
- Su hermeticidad depende del cierre.
- No puede ser perforado por agentes punzantes.
- Permite larga vida de anaquel.
- Es barrera contra cambios de temperatura.
- Es indeformable y rígido.
- Garantiza un volumen constante con algún rango
- Presenta inercia química.
- Es impermeable a los gases. <sup>[1,23,35]</sup>

#### **2.4.2 Plásticos**

Los plásticos son materiales susceptibles de moldearse mediante procesos térmicos, a bajas temperaturas y bajas presiones. Presentan una serie de propiedades físicas y químicas muy útiles en la producción, envase y embalaje de multitud de productos, ya sean sólidos, líquidos o gaseosos. Las materias plásticas son sustancias orgánicas caracterizadas por su estructura macromolecular y polimérica. De acuerdo a su composición química tendrán diferentes propiedades de las cuales derivan sus aplicaciones. <sup>[1,35]</sup>

##### **2.4.2.1 Propiedades de los materiales poliméricos**

Las propiedades de los polímeros están determinadas por la estructura molecular, peso molecular, grado de cristalinidad y composición química. <sup>[30]</sup>

### **2.4.2.2 Características generales de los plásticos.**

Las siguientes son características que hacen que los materiales plásticos sean útiles para la elaboración de envases o empaques.

- **Baja densidad:** Debido al bajo peso específico de los plásticos, los envases diseñados con este material, presentan grandes ventajas, tanto en su costo original, como en los costos de transporte y almacenamiento.
- **Flexibilidad:** Pueden soportar grandes esfuerzos sin fractura y recobrar su forma original cuando la fuerza es removida.
- **Resistencia a la fatiga:** Debido a esta propiedad, estos materiales pueden soportar esfuerzos dinámicos tales como los dobleces.
- **Bajo coeficiente de fricción:** La interfase plástico/plástico, o plástico/metal presenta bajo coeficiente de fricción lo que puede eliminar el uso de lubricantes.
- **Baja conductividad térmica:** Esta propiedad es ventajosa cuando se quieren controlar variaciones externas de temperatura.
- **Resistencia a la corrosión:** Son altamente resistentes a la humedad, oxígeno, ácidos débiles y soluciones salinas.
- **Resistencia al impacto:** Por naturaleza, los materiales plásticos tienen una buena resistencia al impacto, que en algunos casos puede ser mejorada con aditivos.
- **Propiedades ópticas:** Hay materiales plásticos transparentes, translúcidos y opacos. Esta propiedad puede ser fácilmente modificada mediante la adición de pigmentos o diversos colorantes.
- **Economía:** La materia prima de los plásticos es relativamente económica.
- **Higiene:** Un diseño adecuado en cuanto a materias primas y hermeticidad hacen que los envases plásticos sean altamente higiénicos.
- **Seguridad:** Debido a las características del material, es seguro para el manejo.

Las limitaciones que presentan los materiales plásticos para el uso en los empaques son:

- Baja resistencia a temperaturas elevadas
- Baja resistencia a los rayos ultravioleta.
- Deterioro en la superficie.
- Resistencia variable a la abrasión.
- Flamabilidad.

- Deformación térmica.
- Orientación.
- Menor vida de anaquel.<sup>[1,35]</sup>

Los principales plásticos utilizados en la elaboración de empaques y envases son:

### **Poliiolefinas**

Las de más utilización son el polietileno y el polipropileno.

**Polietileno:** La fórmula molecular del polietileno es  $(CH_2)_n$ , la presencia de cadenas ramificadas influyen en la densidad del polímero, y en el grado de cristalinidad.

#### **Polietileno de baja densidad (PEBD):**

##### Propiedades

Es un material relativamente inerte químicamente.

Presenta una moderada permeabilidad al vapor de agua pero una alta permeabilidad al oxígeno, en general posee escasas propiedades de barrera.

Puede ser laminado por extrusión o en algunos casos coextruido.

- Bajo costo
- Resistencia,
- Flexibilidad,
- Pocos aditivos
- Puede ser recubierto fácilmente con otros materiales como papel y aluminio.<sup>[1,18,25]</sup>

**Polietileno de baja densidad: (PEAD)** Comparado con el PEBD es más firme, menos transparente, menos resistente a las grasas, pero presenta más baja permeabilidad al vapor de agua.

**Polipropileno:** Polímero de propileno, el ordenamiento regular de los grupos  $CH_3$  produce un polímero con alta cristalinidad.

Más duro y de mejor resistencia que el PEAD.

Su permeabilidad al vapor de agua y a los gases está entre el PEAD y el PEBD.

El principal de este polímero se da para las películas de polipropileno biorientado y la fabricación de botellas.<sup>[18]</sup>

## **Ionómeros**

Son poliolefinas copolimerizadas con una menor proporción de ácido metálico. Algunos de los grupos ácidos están presentes en forma de metal o sales de amonio cuaternarias. Los ionómeros son flexibles, resistentes, transparentes y tienen excelente estabilidad al calor. Los principales son:

**Cloruro de Polivinil (PVC):** El material flexible tiene una alta conductividad. Es un material que presenta una buena barrera a los gases y moderada al vapor de agua.

**Cloruro de Polivinil Dieno (PVDC):** Son copolímeros con 75 a 85% de cloruro de vinil dieno y 20 a 25% de cloruro de vinilo. Es también un importante polímero barrera que ha sido usado en aplicaciones laminares para envasado de alimentos durante muchos años.

Sus propiedades de barrera no son afectadas por la humedad. El nombre más común para este material es el Saran.<sup>[18,25,30]</sup>

**Etilen Vinil Alcohol (EVOH):** Material con buenas propiedades de barrera a los gases, su principal problema radica en la disminución de sus propiedades de barrera por efecto de la humedad. El nombre común es EVAL.<sup>[25]</sup>

## **Poliésteres**

**Polietileno Tereftalato (PET):** Material con buenas propiedades mecánicas, excelente transparencia y relativamente baja permeabilidad a los gases. El PET biorientado es de uso muy general en la fabricación de botellas para bebidas carbonatadas y los laminados con este material son muy utilizados en la producción de bolsas esterilizables.<sup>[18,25]</sup>

**Polycarbonato:** Son poliésteres lineales del ácido carbónico. La mayoría de los policarbonatos comerciales son resistentes, firmes y transparentes. Su desventaja es el alto costo y que en el proceso de manufactura absorben humedad lo que deteriora sus propiedades mecánicas. Sus propiedades de barrera son bajas.<sup>[18,25]</sup>

### **2.4.3 Materiales celulósicos**

Son los materiales elaborados a partir de fibras de celulosa, que provienen de productos vegetales tales como madera, algodón, lino, caña de azúcar y otros. Los principales son el papel, la cartulina y el cartón.<sup>[1]</sup>

#### **2.4.3.1 Propiedades**

Las propiedades de estos materiales son modificadas dentro de amplios límites, según el tratamiento de obtención de las pulpas y en particular del refinado y la posterior orientación de las fibras, así como también por las diferentes sustancias adicionadas como mejoradoras de algunas características. Las principales características que se deben tener en cuenta para la utilización como materiales de empaques son:

- **Resistencia:** Es muy variada la resistencia que deben oponer los papeles, cartulinas y cartones a los diferentes esfuerzos que deben soportar durante su transformación y posterior utilización.
- **Rigidez:** Se producen desde materiales flexibles como hojas con gran variedad de calibres, estructuras semirígidas como las utilizadas en la fabricación de vasos y recipientes; hasta materiales rígidos como los que se emplean en la fabricación de cajas de cartón corrugado.
- **Opacidad:** Los papeles y cartulinas permiten el paso de cierto grado de la luz a través de ellos, este fenómeno puede ser modificado mediante el empleo de pigmentos, rellenos y/o colorantes agregados durante su elaboración, o posteriormente en la impresión, con el fin de disminuir esta propiedad cuando se considere inconveniente.
- **Acabado:** Es el tratamiento final al que se somete la superficie del papel o el cartón. Se puede efectuar mediante calandrado y/o aplicación de recubrimientos con el fin de lograr hojas y láminas lisas, rugosas o grabadas.
- **Permeabilidad:** Aunque los materiales celulósicos en general presenta una alta permeabilidad a los gases y al vapor de agua y una elevada absorción de agua: estas propiedades se pueden mejorar con el empleo de resinas, encolado de la pulpa, o agentes impermeabilizantes aplicados superficialmente a las hojas o láminas.
- **Resistencia a las grasas:** En general los materiales celulósicos no son resistentes a las grasas ni a los aceites, ya que en condiciones normales, éstos compuestos son absorbidos con facilidad por los materiales celulósicos. Para empacar productos que requieran de este aislamientos se elaboran papeles especiales mediante refinado intenso, compactación y supercalandrado. También utiliza la aplicación de aditivos en la superficie del papel.<sup>[1,35]</sup>

#### **2.4.4 Envases Metálicos**

Un envase metálico, se define como un recipiente rígido diseñado para contener productos líquidos y/o sólidos que además puede cerrarse herméticamente.<sup>[35]</sup>

Los principales materiales metálicos utilizados en la fabricación de envases son: la hojalata, la lámina cromada y el aluminio.

##### **2.4.4.1 Propiedades de los envases metálicos:**

- **Resistencia:** Permiten envasar alimentos a presión y vacío.
- **Estabilidad térmica:** El metal no cambia sus propiedades al exponerse al calor (solo se dilata, pero esto no afecta las propiedades del alimento).
- **Hermeticidad:** Barrera perfecta entre los alimentos y el medio ambiente.

- **Integridad química:** Mínima interacción entre los envases y los alimentos debido a los recubrimientos con lacas sanitarias aplicadas al interior del tarro.
- **Versatilidad:** Infinidad de formas y tamaños.

#### **2.4.4.2 Últimas innovaciones en envase metálico**

Aparte de los desarrollos logrados en el campo de la producción de la materia prima para la fabricación del envase (hojalata y lámina cromada) y en la producción de recubrimientos protectores, las innovaciones de envases metálicos para alimentos se han centrado en conseguir envases con las siguientes características: menos costosos, más atractivos y más convenientes. Los principales desarrollos son:

**Sistema microcierre (Microseam) de Krame:** Es el sistema de innovación en el doble cierre de los envases metálicos. Fue presentado por la firma Krame del Brasil en 1994, esta tecnología combina las propiedades de los aceros delgados de alta resistencia con un doble cierre más pequeño logrado con herramientas y tecnología de Krame, de tal forma que se logran reducciones en el área del orden del 11.4 al 7.5% y en el costo de 18.6 a 21.45% dependiendo del diámetro.

**Sistema QUANTUM:** Es un diseño de paredes afluadas que combina las propiedades de los aceros delgados de alta resistencia, con una configuración anular de envenado que le imparte estabilidad para la carga estática, para la carga axial de comprensión impuesta durante el apilamiento y para las cargas dinámicas durante el proceso de llenado.

**Sistema HOT CAN:** (Autocalentable). Este envase consiste en dos envases metálicos donde el que contiene el alimento está dentro de otro que sirve como aislante y protector. El sistema se calienta utilizando como medio de calefacción el producto de la reacción química de una mezcla sólida especial que se encuentra en el espacio anular dejado por los envases y agua que se encuentra en un compartimiento del mismo espacio anular. Dicha mezcla se pone a reaccionar fácilmente mediante un dispositivo especial que trae el mismo sistema. Aunque es un sistema costoso, se presenta como alternativa de conveniencia para el consumidor de hoy, pues permite el consumo de alimentos en situaciones donde no es posible el calentamiento convencional.<sup>[35]</sup>

## **2.5 LAS PROPIEDADES DEL EMPAQUE Y LA DURABILIDAD DEL ALIMENTO**

Como se ha anotado anteriormente, cada alimento requiere de un empaque en particular. Dado lo extenso del tema y debido a la existencia de tantos y tan diferentes productos en el mercado, en este trabajo solo se haran breves referencias a un ciertos grupos de alimentos.

En la protección de los productos en estado fresco (vegetales, carnes, aves, etc), como los empaques impermeables al vapor de agua favorecen las alteraciones microbianas y los permeables aumentan las pérdidas de humedad, se ha de buscar, para cada productos, un

material con impermeabilidad intermedia, que favorezca el equilibrio apropiado a fin de lograr la máxima conservación posible.

En la conservación de productos líquidos o semilíquidos que se someten a tratamientos térmicos, se han de emplear envases impermeables al agua y a su vapor, y que presenten completa hermeticidad en los cierres, aún después de los tratamientos térmicos.

Con productos grasos, ricos en aceite, se requieren materiales con resistencia específica a estas sustancias, a fin de evitar su migración y por ende un mal aspecto. El empaque empleado también debe ser impermeable al oxígeno y a los gases (aromas) en general, dada la tendencia de estos alimentos a la oxidación y a la absorción de aromas y sabores extraños.

En la conservación de especias y productos con aromas delicados, se debe utilizar materiales impermeables a los gases (aromas).

Con los productos secos, deshidratados, se debe emplear envases o empaques que sean impermeables al vapor de agua principalmente. Si se emplean películas de polímeros o papeles que permitan intercambio de humedad con la atmósfera circundante los productos empacados deben entonces almacenarse en condiciones de humedad inferior al 70% H.R., para evitar el desarrollo de hongos.

### **3 VIDA DE ANAQUEL.**

La vida de anaquel de un producto alimenticio se define como el período de tiempo a partir de la fecha de producción, durante el cual éste mantiene una calidad aceptable, o como el período de tiempo durante el cual el alimento se conserva óptimo para el consumidor<sup>[2]</sup>.

La vida de anaquel también se entiende como la durabilidad; concebida ésta como el período de tiempo durante el cual el alimento se conserva apto para el consumo desde el punto de vista sanitario, y mantiene sus características sensoriales y funcionales por encima del grado límite de calidad previamente establecido como aceptable<sup>[2]</sup>.

#### **3.1 ESTIMACIÓN DE LA VIDA ANAQUEL**

La vida media es un importante aspecto de todos los alimentos. Para su determinación se requiere tener un buen nivel de conocimiento del producto. Esto incluye cultivo, aditivos, manufactura, distribución mayorista, distribución minorista y consumidor<sup>[18]</sup>.

Una aproximación a la calidad total deberá cubrir todos los aspectos del producto desde la concepción hasta el consumo, pasando por su desarrollo y producción. Para un producto manufacturado deben incluirse los siguientes aspectos:

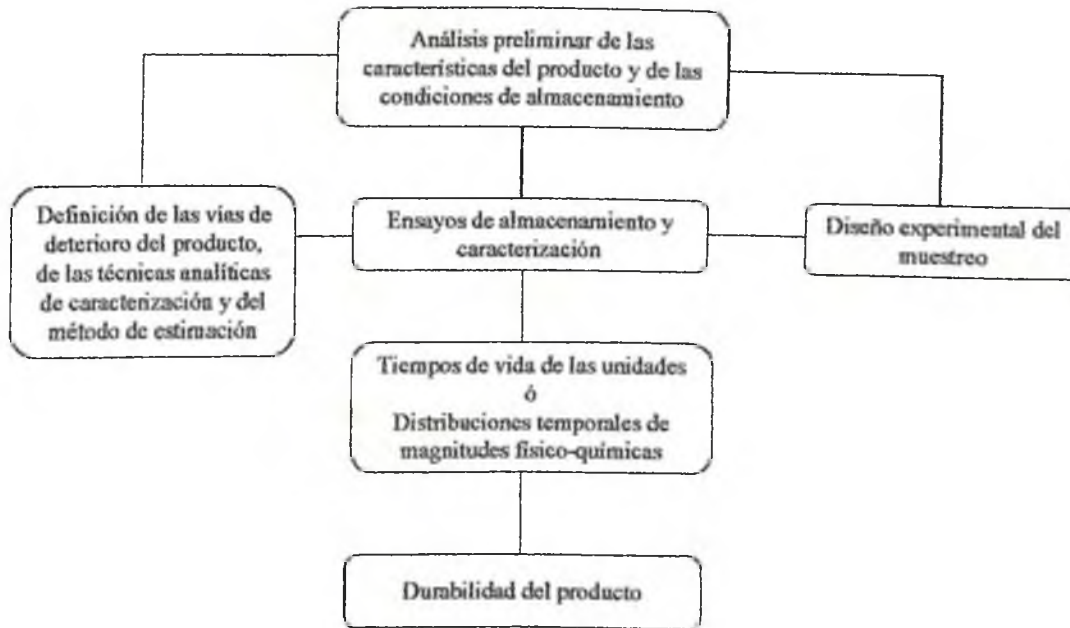
- Diseño del producto (incluyendo análisis de riesgos para la seguridad).
- Especificación y análisis de ingredientes y materiales de empaques.
- Proceso de manufactura.
- Transporte, almacenamiento y distribución minorista.
- Almacenamiento en casa y consumo<sup>[18]</sup>.

Dado que el alimento debe ser seguro y tener una calidad aceptable cuando se consume, el tiempo de vida media es un aspecto esencial del diseño del producto y para su control se requiere de buenas prácticas de manufactura (GMP) y el cumplimiento de estándares internacionales para el sistema de calidad<sup>[18]</sup>.

Un procedimiento general para estudiar la durabilidad de un producto comprende:

- Análisis general del sistema producto - envase - alimento
- Ensayos generales de almacenamiento y caracterización del alimento
- Definición de la técnica de estudio<sup>[2]</sup>

En la figura 2, se presenta un esquema básico para un estudio de durabilidad



**Fig 2.**  
**Esquema básico de un estudio de durabilidad<sup>21</sup>**

El análisis general del producto involucra el estudio de los componentes y la selección de las vías de deterioro, que pueden ser por alteraciones propias del alimento o por cambios que están relacionados con el envase.

Las primeras pueden deberse a: Ataque microbiano, oxidación hidrólisis y reversión de las grasas, oxidación de pigmentos, reacciones de pardeamiento, desnaturalización de proteínas, enranciamiento, cristalizaciones y modificaciones coloidales, cambios físicos incluyendo grumos y cambios de textura, actividad enzimática, pérdidas del valor nutritivo.

Las que están relacionadas con el envase: En los envases metálicos puede presentarse corrosión y transferencia de metales del recipiente al alimento, entrada de oxígeno a través del empaque, absorción de agua por el alimento o su pérdida, transmisión de la luz que afectan las reacciones de oxidación, migración de los componentes de los envases de materiales poliméricos al alimento.

El siguiente paso consiste en especificar el nivel donde la calidad del producto se torna inaceptable, bien sea por políticas de calidad de la empresa o por normas oficiales de calidad.

Una vez definidas las vías de deterioro se deben determinar las técnicas de análisis por las cuales se va a estudiar la variable que determina la vida útil del producto; esto puede hacerse por métodos fisicoquímicos y/o sensoriales de evaluación.

A continuación, se elabora un diseño experimental del estudio.

Finalmente, se procede al almacenamiento y estudio de las unidades. Para este fin, las muestras deben ser almacenadas bajo condiciones que simulen las de almacenamiento y distribución del alimento. Para alimentos estables a temperatura ambiente, deben buscarse espacios que mantengan los niveles de humedad y temperatura ambiente requeridos pues el laboratorio generalmente mantiene temperaturas más altas que las normales.

Los alimentos que resulten afectados por la permeabilidad del empaque, deben almacenarse en ambientes con humedad relativa controlada, similar a las condiciones donde va ser distribuido.

Para simular las condiciones de almacenamiento los productos con destino a climas tropicales, deberá tenerse en cuenta la temperatura de tales sitios, debido a que ésta acelera los cambios químicos.

Los alimentos congelados normalmente se almacenan a temperaturas entre  $-5^{\circ}\text{C}$  y  $-30^{\circ}\text{C}$  para la manufactura y a  $-18^{\circ}\text{C}$  para la distribución.

Cuando se trate de productos que serán sometidos a largos períodos de almacenamiento consumo combinados, se recomienda practicar los ensayos de estabilidad sobre la misma unidad. De esta manera se podrá establecer el tiempo de vida del producto una vez desempacado. <sup>[18]</sup>

### **3.2 DISEÑO DEL ESTUDIO DE LA VIDA MEDIA DE UN ALIMENTO**

Los estudios de durabilidad a menudo requieren del desarrollo de un diseño experimental, que debe llevarse a cabo con un número razonable de muestras.

Se presentan tres categorías de estudios cada una con una escala diferente de muestreo.

La primera categoría se utiliza para determinar la vida media de productos existentes, se recolectan muestras al azar y son expuestas a condiciones extremas, que son las que puede sufrir el producto hasta llegar al consumidor. En este se utiliza un diseño de una sola vía, para estudiar el efecto del tiempo sobre la calidad del producto

La segunda categoría se utiliza para estudiar la combinación de factores que pueden afectar la vida media. Se simula en el laboratorio un estudio de factores tales como condiciones de transporte, materiales de empaque, aditivos, y variación en las temperaturas de almacenamiento sobre la vida media del producto. Se utiliza un diseño multifactorial para determinar la influencia de cada factor en la variable que determina la vida media del producto

La tercera categoría involucra el diseño del estudio para el desarrollo de productos nuevos. Es similar a la primera categoría pero se almacenan un número menos de muestras. <sup>[9]</sup>

El tamaño y la forma de almacenar la muestra en cada etapa varían con el tipo de producto.

La periodicidad del muestreo (diario, semanal, mensual etc.) y el criterio de fallo los selecciona el investigador teniendo en cuenta los cambios sensoriales, fisicoquímicos y microbiológicos que se puedan tener como límite de aceptación de la calidad del producto.

### **3.2.1 Diseño del muestreo**

Uno de los principales problemas que se deben resolver al planear un estudio, es la determinación del número de muestras que van a ser sometidas a ensayo, debido a los costos que esto conlleva.

Se obtienen resultados más confiables en la medida en que para un lote de  $n$  unidades de estudio, se obtenga un número máximo de unidades que fallen.

Una aproximación al problema puede lograrse concentrando la mayoría de las evaluaciones en el periodo experimental donde se obtenga la máxima información. Este periodo puede considerarse como aquel en el cual los productos están llegando al límite de calidad aceptable. <sup>[9]</sup>

Para el estudio de estabilidad de alimentos, se utilizan tres métodos de muestreo:

- Parcialmente escalonado
- Escalonado
- Completamente escalonado

#### ***3.2.1.1 Diseño parcialmente escalonado***

Se utiliza para estudiar la rata de cambio de la propiedad que determina la vida útil del producto. Se determina un tiempo de estudio y la periodicidad de la evaluación de las muestras. El número de unidades estudiadas y los intervalos de tiempo en cada periodo deben ser igual En la tabla No. 4 se muestra un esquema para este tipo de diseño. <sup>[2,6]</sup>

**Tabla No. 4**  
**Diseño parcialmente escalonado**

Periodo	Unidad experimental					
0	xxx					
1		xxx				
2			xxx			
3				xxx		
...					...	
p						...

Fuente: *Journal of food science*<sup>[9]</sup>

Donde x representa la unidad experimental, que serían tres para cada periodo.

### 3.2.1.2 Muestreo escalonado

La característica general de este diseño es que el número de unidades experimentales se incrementa en la fase de aceleración, este incremento es constante para cada periodo.

La fase de aceleración se considera a partir del periodo en el cual las unidades en estudio fallan en un 50%.

El número de unidades para la evaluación después del periodo de aceleración se da según la siguiente relación:

$$n_i = n_{i-1} + c$$

$n_i$  = número de unidades experimentales en la etapa  $i$

$n_{i-1}$  = número de unidades experimentales en la etapa anterior

$c$  = número constante de unidades

El valor de  $n_0$ , que sería el número de unidades experimentales iniciales y  $c$ , los fija el investigador de acuerdo a la importancia que desde el punto de vista práctico se le conceda a la etapa temprana del experimento y la disponibilidad de producto.

En la tabla No. 5 se muestra un ejemplo de un diseño escalonado.<sup>[2,6]</sup>

**Tabla No. 5**

### Diseño escalonado

$n_0 = 0, c = 1$						
Periodo	Unidad experimental					
0		x				
1		x	x			
2		x	x	x		
3		x	x	x	x	

4		x	x	x	x	x		
5		x	x	x	x	x	x	
Fase de aceleración $c = 0$								
6	6.0	x	x					
	6.1			x	x			
	6.2					x	x	
...	...	x	x					
	...			x	x			
	...					x	x	
...	...	...	...					
	...			...	...			
	...					...	...	
$p$	...	...	...	...	...	...	...	$n_{p-1}$

Fuente: *Journal of food science*<sup>[9]</sup>

Donde x denota la unidad experimental, que se va incrementando en una unidad para cada periodo.

Entre el periodo 0 y 5, los intervalos de tiempo son constantes, a partir del 6 donde se inicia la fase de aceleración, los periodos se dividen en subperiodos y el número de muestras correspondientes a este se distribuye equitativamente entre los subperiodos.

### 3.2.1.3 Diseño completamente escalonado

La frecuencia de la evaluación es acelerada en la última parte del periodo, en conjunto con el incremento de la frecuencia de las unidades que fallan.

El incremento de las unidades que fallan responde a la siguiente expresión:

$$n_{i+1} = n_i + r_i$$

$n_i$  = número de unidades evaluadas en el periodo  $i$ .

$r_i$  = número de las unidades que fallan en el periodo  $i$ .

El tamaño de la muestra en el periodo  $n_{i+1}$  se obtiene por la adición del número de fallas en el  $i$ -ésimo periodo.

El tamaño inicial es determinado por el investigador de acuerdo a la información que tenga del producto

El diseño escalonado y el diseño completamente escalonado incorporan un periodo de suspensión y una fase de aceleración.

El periodo de suspensión se da durante la etapa inicial del estudio debido a que solo se espera que fallen unas pocas muestras, la fase de aceleración se inicia cuando el 50 % de las unidades fallan en un periodo.

El diseño completamente escalonado sirve para detectar fallas tempranas atípicas.

En la tabla 6 se muestra el esquema de un muestreo completamente escalonado. [2,6]

**Tabla No. 6**  
**Diseño completamente escalonado**

Periodo	Unidad experimental, $n_0 = 3$												$n_i$	$r_i$							
0		x	x	x														3	0		
1	Suspendido																	-	-		
2	Suspendido																	-	-		
3		x	x	x														3	0		
4		x	F	x														3	1		
5		x	x	F	F	(50% de falla)												4	2		
Comienza la fase de aceleración																					
6	6.0	F	x															6	4		
	6.1			F	F																
	6.2					x	F														
7	7.0	x	F															10	6		
	7.1			x	F																
	7.2					F	F														
	7.3							F	x												
8	7.4									F	x										
	8.0	x	X															16	10		
	8.1			F	x																
	8.2					F	F														
	8.3							F	F												
	8.4									F	x										
8.5											x	F									
	8.6												x	F							
	8.7														F	F					

Fuente: *Jornal of food science* [7]

- x: unidades no falladas
- F: unidades falladas
- $n_i$ : número de unidades evaluadas
- $r_i$ : número de unidades falladas

El número inicial de muestras es 3, debido a que en el periodo 0, no se presentan fallas, en el periodo 1 y 2 se suspende el estudio. En el periodo 5 fallan el 50% de las unidades en estudio, por lo tanto a partir de este se inicia la etapa de aceleración donde los periodos se dividen en subperiodos y el número de muestras correspondientes se distribuyen uniformemente entre los subperiodos.

### 3.3 MÉTODOS PARA DETERMINAR LA VIDA DE ANAQUEL

La estimación de la vida de anaquel de los alimentos puede hacerse por métodos estadísticos o por modelos matemáticos.

Cuando se utilizan técnicas probabilísticas, se supone que los tiempos de vida de las unidades experimentales se distribuyen de acuerdo a una ley de probabilidad <sup>[2]</sup>.

Se requiere fundamentalmente conocer la distribución estadística de las observaciones. Una vez se ha determinado ésta, se estiman los parámetros de dicha distribución, con los que se puede inferir estadísticamente sobre el tiempo de durabilidad. <sup>[9]</sup>

Si se emplean modelos matemáticos, se determina experimentalmente la cinética de la reacción, relacionando magnitudes fisicoquímicas con el tiempo, y con ello se estima la vida media del producto <sup>[27]</sup>.

### **3.3.1 Métodos probabilísticos**

Se utilizan principalmente cuando se hace el estudio a través de evaluación sensorial. Se debe establecer inicialmente el valor donde el producto se considera inaceptable.

La esencia de estos métodos consiste en considerar la vida útil como una magnitud aleatoria y describir su comportamiento mediante un modelo probabilístico.

Los métodos estadísticos se pueden ajustar a las siguientes distribuciones de probabilidad: normal, Log-normal, de Weibull, exponencial y del valor extremo. <sup>[9]</sup>

#### **3.3.1.1 Metodología para el estudio**

El siguiente procedimiento puede llevarse a cabo para la realización de un estudio de durabilidad utilizando métodos estadísticos.

1. Determinación del criterio de fallo de las unidades y de la técnica de evaluación del parámetro.
2. Realización del diseño para el estudio.
3. Almacenamiento de muestras y recolección de la información. Como los ensayos son destructivos, no se puede llevar el estudio de una unidad hasta el tiempo final, sino que se conservan los datos de diferentes unidades en distintos tiempos, por esto se han llamado datos incompletos de fallo.
4. Determinación de la técnica probabilística a la que mejor se ajusten los datos.
5. Cálculo de parámetros de la distribución.
6. Determinación del tiempo de vida útil del producto.
7. Prueba de bondad de ajuste de la distribución.

Si se van a utilizar estudios sensoriales para la evaluación del producto, es necesario establecer las técnicas de análisis sensorial a través de las cuales se establecerá el deterioro del alimento. <sup>[2]</sup>

### 3.3.1.2 Función de riesgo

Para la aplicación de los modelos estadísticos, es necesario conocer el estudio de la función de riesgo.

La función de riesgo  $h(t)$ , es una función continua y puede describirse mediante una función de densidad probabilística  $f(t)$  y la función de probabilidad acumulada  $F(t)$ . [13,20]

$f(t)$  = Distribución de tiempo de fracaso.

$$F(t) = \int_0^t f(x) dx \quad (1)$$

$F(t)$  es una función de distribución acumulativa que describe la probabilidad de fracaso entre 0 y  $t$ .

La probabilidad de que un producto fracase solo después de un tiempo  $t$ , es:

$$R(t) = 1 - F(t) \quad (2)$$

y se denomina función de confiabilidad.

En la práctica, resulta interesante no solo la supervivencia total o el número de fracasos, sino el índice de fracaso en un instante dado  $t$  o cercano a éste, que se representa por  $G(t + \Delta t)$  y se define como la relación entre la probabilidad de fracaso en el intervalo  $(t, t + \Delta t)$  dividido por  $\Delta t$  y la probabilidad de supervivencia hasta un tiempo  $t$ , esto es:

$$\begin{aligned} G(t + \Delta t) &= \frac{\int_t^{t+\Delta t} f(x) dx / \Delta t}{R(t)} = \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t \cdot R(t)} \\ &= \frac{1}{R(t)} \times \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t} \end{aligned} \quad (3)$$

El límite de esta función, cuando  $\Delta t$  tiende a cero, representa el índice instantáneo de fracaso o coeficiente de riesgo.

$$h(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} G(t + \Delta t) = \frac{1}{R(t)} \times \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t} \quad (4)$$

$$= \frac{1}{R(t)} \times F'(t) = \frac{f(t)}{R(t)} \quad (5)$$

$$h(t) = \frac{f(t)}{R(t)} \quad (6)$$

$h(t)$  se denomina coeficiente de riesgo, o índice instantáneo de fracaso y mide la probabilidad de que un producto que ha sobrevivido hasta un tiempo  $t$ , fracase posteriormente.

Como  $R(t) < 1 \Rightarrow h(t) > f(t)$ .

El riesgo acumulado se define como:

$$H(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{1-F(x)} dx \quad (7)$$

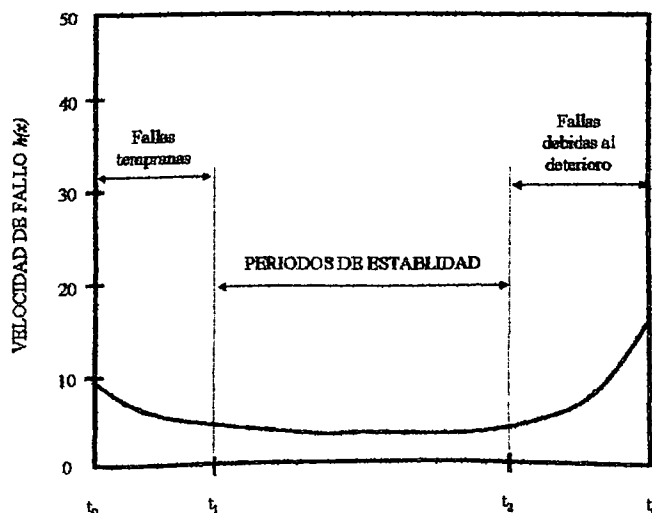
Calculando la integral se obtiene:

$$H(t) = -\ln[1-F(t)] = e^{-H(t)} = 1-F(t) \quad (8)$$

$$F(t) = 1 - e^{-H(t)} \quad (9)$$

Estas funciones constituyen la base matemática fundamental de las técnicas de riesgo.

La forma de la función de fracaso se puede ilustrar sencillamente mediante una curva en forma de bañera.



**Fig 3**  
*Velocidad de fallo en función del tiempo*

Entre  $t_0$  y  $t_1$  pueden ocurrir fallas tempranas que son atípicas del producto. Estas fallas pueden tener su origen en un mal procesamiento o en problemas de envase.

Entre  $t_1$  y  $t_2$ , se da un periodo de estabilidad. Por último, entre  $t_2$  y  $t_n$ , la velocidad de fallo se incrementa como consecuencia del deterioro normal del producto.<sup>[2,13]</sup>

### 3.3.1.3 Aplicaciones de las técnicas de riesgo

Cantillo <sup>[2]</sup> utilizó las modificaciones realizadas por Nelson, quien transformó la función de riesgo acumulado para las distribuciones de Weibull, normal, exponencial, log-normal y del valor extremo, obteniendo relaciones lineales de primer orden entre el riesgo acumulado y los tiempos de fallo.

La relación lineal que establece la función de riesgo transformada constituye la base de las técnicas de riesgo. Para su aplicación se toma el conjunto de datos de fallo, se transforman según la distribución asumida y se establece una relación lineal entre el tiempo de fallo y el riesgo acumulado, se determina la ecuación de la recta y con los parámetros de ésta se calculan la media y la desviación estándar por modelos matemáticos específicos para cada distribución. <sup>[2]</sup>

### 3.3.1.4 Construcción de la curva de riesgo

Para construir una curva de riesgo, se almacenan los productos en estudio según el diseño experimental previo. Para cada valor observado se toma el tiempo, marcando aquellos valores para los cuales el producto falla. Se anota el orden del suceso en el que se suministra el tiempo, tanto para las muestras que fallan, como para las que no fallan. <sup>[8]</sup>

A continuación se ilustra la forma de generar una tabla de datos para la construcción de una curva de riesgo.

Orden	Tiempo
1	a días
2	b días
3	c días
...	...

Este proceso genera una serie de observaciones ordenadas, luego se invierte el orden del suceso y se obtiene el parámetro  $K$ , que es el rango inverso

$K$	Tiempo
...	...
3	a
2	b
1	c

Los valores de riesgo  $h(x)$  para las unidades que fallan están denotados por la expresión:

$$h(x) = \frac{100}{K} \quad (10)$$

Para cada tiempo de fallo se calcula el riesgo acumulado  $H(x)$  sumando al riesgo actual el valor precedente. [2,8]

### 3.3.1.5 Distribución de Weibull

La función de probabilidad acumulada para la distribución de Weibull se expresa: [2,8,20]

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta} \quad (11)$$

donde:

$\beta$  = Parámetro de forma

$\alpha$  = Parámetro de escala

El parámetro  $\beta$  determina la forma de la distribución y el parámetro  $\alpha$  determina la amplitud de la dispersión.

Para valores diferentes de  $\beta$  se obtienen distintas formas de la función  $F(x)$ . Para  $\beta < 1$ , la razón disminuye con el tiempo. Para  $\beta = 2$ , la razón aumenta linealmente. Para  $1 < \beta < 2$ , la razón aumenta en un gradiente que va en disminución. Para  $\beta < 2$ , la razón aumenta con un gradiente en ascenso. Para  $\beta = 1$ , la distribución de Weibull converge con la exponencial, como se verá más adelante.

#### 3.3.1.5.1 Función transformada de Weibull

Como se anotó en la ecuación (8),

$$H(t) = -\ln[1 - F(t)]$$

Para la distribución de Weibull se tiene:

$$F(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \quad (12)$$

Reemplazando  $F(t)$ , se tiene:

$$H(t) = -\ln\left[1 - \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta}\right]\right] \quad (13)$$

Estableciendo una relación lineal entre  $t(H)$  y  $H$ , se obtiene:

$$\text{Log}(H) = \text{Log}\alpha + \frac{1}{\beta} \text{Log}H \quad (14)$$

donde:

$\text{Log}\alpha$  = intercepto ( $i$ )

$1/\beta$  = Pendiente ( $p$ )

A partir de los parámetros de la distribución se calculan el valor esperado y la varianza.

El valor esperado  $E(x)$ , o el valor medio para la distribución de Weibull se obtiene según la expresión:<sup>[5]</sup>

$$E(t) = \alpha \Gamma \left[ 1 + \frac{1}{\beta} \right] \quad (15)$$

donde  $\Gamma$  es la conocida función Gamma, que se expresa:

$$\Gamma(t) = \int_0^{\infty} x^{p-1} e^{-x} dx \text{ para } p > 0. \quad (16)$$

Para calcular la varianza de la distribución de Weibull se utiliza la expresión:

$$\sigma^2 = \alpha^2 \left[ \Gamma \left( 1 + \frac{2}{\beta} \right) - \Gamma^2 \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \right] \quad (17)$$

En el siguiente ejemplo se muestra cómo determinar la vida media de un producto a través de la distribución de Weibull.

Se desarrolló un experimento para estimar la durabilidad de un producto alimenticio semiperecedero (durabilidad entre 60 y 90 días<sup>[2]</sup>) Los datos de los tiempos de fallo se muestran en la tabla 7 y fueron seleccionados con base en una prueba sensorial.

**Tabla No.7**  
**Aplicación de la distribución de Weibull**

Rango	Tiempo Días (t)	Rango Inverso K	Riesgo $h=100/K$	Riesgo Acumulado H	Log(t)	Log(H/100)
1	24	26	3.85	3.85	1.380	-1.415
2	24	25	4.00	7.85	1.380	-1.105
3	26	24	4.17	12.01	1.415	-0.920
4	26	23	4.35	16.36	1.415	-0.786
5	32	22	4.55	20.91	1.505	-0.880
6	32	21	4.76	25.67	1.505	-0.591
7	33	20	5.00	30.67	1.519	-0.513
8	33	19	5.26	35.93	1.519	-0.445

9	33	18	5.56	41.49	1.519	-0.382
10	35	17	5.88	47.37	1.544	-0.325
11	41	16	6.25	53.62	1.613	-0.271
12	42	15	6.67	60.29	1.623	-0.220
13	43	14	7.14	67.43	1.633	-0.171
14	47	13	7.69	75.12	1.672	-0.124
15	48	12	8.33	83.45	1.681	-0.079
16	48	11	9.09	92.55	1.681	-0.034
17	48	10	10.00	102.55	1.681	0.011
18	50	9	11.11	113.66	1.699	0.056
19	52	8	12.50	126.16	1.716	0.101
20	54	7	14.29	140.44	1.732	0.147
21	55	6	16.67	157.11	1.740	0.196
22	57	5	20.00	177.11	1.756	0.248
23	57	4	25.00	202.11	1.756	0.306
24	57	3	33.33	235.44	1.756	0.372
25	57	2	50.00	285.44	1.756	0.456
26	61	1	100.00	385.44	1.785	0.586

Construcción de la columna de rango inverso: Se estructura invirtiendo el orden de sucesión en que se suministran los tiempos, tanto fallados como censados. (Columna 3 de la tabla No 7)

Cálculo de los valores de riesgo ( $h$ ): Solo se realiza para las unidades que fallan. Para ello se utiliza la siguiente ecuación (10):

$$h = \frac{100}{K}$$

donde:

$K$  = rango inverso

$h$  = riesgo

Cálculo de los valores de riesgo acumulado ( $H$ ): suma acumulada de los valores de la columna 4 de la tabla No 7.

Utilizando la función transformada de riesgo acumulado (ecuación 14) para la distribución de Weibull que establece una relación lineal entre el tiempo de fallo y el riesgo acumulado, se determinan los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la distribución. El primero corresponde al valor de  $10^i$ , donde  $i$  es el intercepto y el segundo corresponde al valor de  $1/p$  donde  $p$  es la pendiente.

Utilizando el ajuste por mínimos cuadrados para hallar el intercepto y la pendiente se obtiene:

$$p = 0.2549, \text{ luego } \beta = 1/0.2549 \approx 3.923$$

$$i = 1.6694, \text{ luego } \alpha = 10^{1.6694} \approx 46.708$$

Una vez establecidos los parámetros se calculan: el valor esperado y la desviación estándar correspondiente.

Valor esperado:

$$E(t) = \alpha \Gamma \left[ 1 + \frac{1}{\beta} \right]$$

Utilizando los valores de la distribución Gamma del anexo 1, se encuentra que  $\Gamma(1.25) \approx 0.9064$ .

Reemplazando este valor en la ecuación anterior se tendrá que el valor esperado es de 42.34 días.

Utilizando el programa de computación *Mathematica*, pueden realizarse los siguientes cálculos:

$$\text{In}[1]:= \alpha = 46.708; \beta = 3.923;$$

$$\text{In}[2]:= e = \alpha \text{Gamma} \left[ 1 + \frac{1}{\beta} \right]$$

$$\text{Out}[2]= 42.2896$$

Para calcular la varianza se utilizará la relación:

$$\sigma^2 = \alpha^2 \left[ \Gamma \left( 1 + \frac{2}{\beta} \right) - \Gamma^2 \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \right]$$

Valiéndose de la tabla de valores de la función Gamma consignada en el Anexo 1:

$$\Gamma \left( 1 + \frac{2}{\beta} \right) \approx \Gamma(1.50) = 0.8862$$

$$\Gamma^2 \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \approx \Gamma^2(1.25) = 0.8215$$

Reemplazando estos valores en la relación que define la varianza, se obtiene:

$$\sigma^2 \approx 141$$

y en consecuencia:

$$\sigma = 11.87$$

Con *Mathematica*:

$$\text{In[4]:= des} = \sqrt{\text{var}}$$

$$\text{Out[4]= 12.0744}$$

Se estima una duración del producto de 42 días  $\pm 12$  días.

Se puede observar que los valores obtenidos con la tabla de la función Gamma del anexo 1, son similares a los calculados con *Mathematica*

### 3.3.1.6 · Distribución normal

La función de probabilidad acumulada para la distribución normal tipificada está dada por la expresión.<sup>[2,5]</sup>

$$F(t) = \Phi \left[ \frac{t - \mu}{\sigma} \right] \quad (18)$$

donde  $\Phi$  es la función de probabilidad acumulada para la distribución normal tipificada, cuyo valor se encuentra tabulado en el Anexo No. 2.

Para linealizar la función  $F(t)$ , se define la función de riesgo:

$$H(t) = -\ln[1 - F(t)]$$

Y reemplazando  $F(t)$  en la expresión anterior:

$$H(t) = -\ln \left[ 1 - \Phi \left( \frac{t - \mu}{\sigma} \right) \right] \quad (19)$$

Tomando el logaritmo natural en ambos miembros:

$$e^{-H} = 1 - \Phi \left( \frac{t - \mu}{\sigma} \right) \quad (20)$$

y despejando  $1 - e^{-H}$ :

$$1 - e^{-H} = \Phi \left( \frac{t - \mu}{\sigma} \right) \quad (21)$$

y haciendo  $U(H) = 1 - e^{-H}$  (22)

$U(H)$  = valor de  $z$  para un valor de probabilidad dado por  $1 - e^{-H}$

$$U(H) = \frac{t - \mu}{\sigma} \quad (23)$$

y despejando  $t$  en términos de  $H$ :

$$t(H) = \mu - \sigma U(H) \quad (24)$$

que es la función linearizada, donde  $\mu$  es la media y corresponde al valor del intercepto y  $\sigma$  es la desviación estándar y corresponde al valor de la pendiente.

Se procede igual que con la distribución de Weibull, para hallar el rango inverso y el riesgo acumulado  $H$ .

Para cada valor de  $t$ , se establece el valor de  $1 - e^{-H}$  y se busca en la tabla de distribución normal el valor de  $z$  correspondiente a dicha probabilidad.

Luego se determina la ecuación de la línea recta que relaciona  $t$  con  $z = U(H)$ , se establecen los parámetros  $\mu$  y  $\sigma$ , correspondientes al intercepto y a la pendiente respectivamente.

En la tabla No 8 se muestran los valores obtenidos al aplicar la distribución normal al ejemplo anterior.

**Tabla No. 8**  
**Aplicación de la distribución normal**

$t$	$H(t)$	$1 - e^{-H}$	$z = U(H)$
24	0.039	0.038	-1.78
24	0.079	0.075	-1.44
26	0.120	0.113	-1.21
26	0.164	0.151	-1.03
32	0.209	0.189	-0.88
32	0.257	0.228	-0.75
33	0.307	0.264	-0.63
33	0.369	0.302	-0.52
33	0.415	0.340	-0.42
35	0.474	0.377	-0.31
41	0.536	0.415	-0.21
42	0.603	0.453	-0.11
43	0.674	0.491	-0.01
47	0.751	0.528	0.07
48	0.835	0.566	0.17
48	0.926	0.604	0.27
48	1.026	0.641	0.36
50	1.137	0.679	0.46
52	1.262	0.717	0.57
54	1.405	0.755	0.69
55	1.571	0.792	0.81
57	1.771	0.830	0.95
57	2.021	0.868	1.12
57	2.355	0.905	1.31
57	2.855	0.942	1.57
61	3.855	0.979	2.03

Utilizando ajuste lineal por mínimos cuadrados, se calculan la pendiente, el intercepto y la correlación entre  $t$  y  $z$  para los valores de la tabla anterior así:

Pendiente ( $\sigma$ ): 12.12  
 Intercepto ( $\mu$ ): 42.38  
 Correlación ( $r$ ): 0.9697

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que el producto tiene una duración de 42 días  $\pm$  12 días.

### 3.3.1.7 Prueba de bondad de ajuste

Las pruebas paramétricas de inferencia estadística solo son válidas en la medida en que las características de la población estudiada respondan a una ley de distribución asumida. [5]

La prueba de bondad de ajuste de Kolmogorov Smirnov resulta aceptable para comprobar el ajuste de las distribuciones expuestas.

El algoritmo de cálculo para esta prueba es:<sup>[2]</sup>

$$D = |F(t_o) - F(t_e)| \quad (25)$$

donde  $F(t_o)$  es la frecuencia observada de fallo y  $F(t_e)$  es la frecuencia esperada.

Los valores de riesgo acumulado se convierten en frecuencias observadas con la siguiente expresión:

$$F(t_o) = 1 - e^{-H(t)} \quad (26)$$

Las frecuencias esperadas para cada tiempo de fallo se calculan mediante la función de probabilidad acumulada de la distribución.

Para la distribución de Weibull, la frecuencia esperada se calcula mediante la siguiente función:

$$F(t_e) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \quad (27)$$

Para cada tiempo, se calcula el valor esperado con los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la distribución.

En la distribución normal, se utiliza la distribución normal tipificada

$$z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (28)$$

Para cada tiempo  $X$ , se busca el valor de  $z$ , y se determina la probabilidad con la tabla de valores tipificados.

Para cada tiempo, se calcula la diferencia entre la frecuencia observada y la frecuencia esperada.

Se selecciona la máxima diferencia ( $D$ ).

Se escoge el nivel de significancia  $\alpha$ .

Se compara el valor de  $D$  calculado con el valor de las tablas de Kolmogorov-Smirnov (Anexo No. 3).

Si  $D$  calculado es menor que  $D_{(1-\alpha)}$ , se acepta la hipótesis de que los datos se ajustan a la distribución.

La prueba de bondad de ajuste para el caso estudiado, según la distribución de Weibull:

**Tabla No. 9**  
Prueba de bondad de ajuste

Días	$F(t_i) = (1 - e^{-\left(\frac{t_i}{a}\right)^p})$	$F(t_0) = (1 - e^{-R(t)})$	$ F(t_0) - F(t_i) $
24	0.0707	0.0377	0.0330
24	0.0707	0.0755	0.0047
26	0.0956	0.1132	0.0176
26	0.0956	0.1509	0.0554
32	0.2029	0.1887	0.0143
32	0.2029	0.2264	0.0235
33	0.2258	0.2641	0.0383
33	0.2258	0.3018	0.0761
33	0.2258	0.3396	0.1138
35	0.2755	0.3773	0.1018
41	0.4510	0.4150	0.0360
42	0.4827	0.4528	0.0299
43	0.5146	0.4905	0.0241
47	0.6411	0.5282	0.1129
48	0.6714	0.5659	0.1055
48	0.6714	0.6036	0.0677
48	0.6714	0.6414	0.0300
50	0.7292	0.6791	0.0501
52	0.7820	0.7168	0.0653
54	0.8291	0.7545	0.0746
55	0.8502	0.7922	0.0580
57	0.8874	0.8299	0.0576
57	0.8874	0.8675	0.0199
57	0.8874	0.9051	0.0176
57	0.8874	0.9424	0.0550
61	0.9421	0.9788	0.0367

De la tabla anterior se establece que  $D_{\max} = 0.1138$

De las tablas de Kolmogorov-Smirnov:  $D_{1-0.05} = 0.259$

Como  $D_{\max} < D_{(1-\alpha)}$ , se acepta la hipótesis de que los datos se ajustan a la distribución asumida.

### 3.3.2 Métodos fisicoquímicos para la evaluación de la vida de anaquel.

Las alteraciones de los alimentos que ya han sido mencionadas, se pueden estudiar desde tres puntos de vista:

- Naturaleza del producto

- Condiciones del procesamiento
- Interacción producto ↔ envase ↔ medio ambiente

Para el estudio de la durabilidad del producto basado en los métodos fisicoquímicos se debe:

- Seleccionar las posibles vías de deterioro de la calidad del producto y las reacciones químicas relacionadas con éste.
- Describir el comportamiento de las reacciones de deterioro mediante un modelo matemático.
- Seleccionar el nivel de conversión límite para la característica química.

El modelo cinético se utiliza para determinar el tiempo de durabilidad considerando un valor crítico. <sup>[2,22,30]</sup> Por lo tanto, se deben tener en cuenta:

- Componentes del producto
- Características del envase
- Condiciones ambientales de transporte y almacenamiento

En la figura 4, se presenta un esquema general para un estudio de vida de anaquel.

### ***3.3.2.1 Vida de anaquel dependiente del producto, efecto de la concentración y de la temperatura***

Suponiendo un empaque totalmente impermeable a los gases, a la humedad y a la luz; el alimento está aislado del ambiente, por lo tanto, solo se tiene en cuenta la naturaleza del producto y la temperatura de almacenamiento.

Cualquier modelo matemático para este caso se basa en la cinética química.

### ***3.3.2.2 Modelos matemáticos para la cinética química***

Aplicando el principio fundamental de la cinética química, la velocidad de cambio en la calidad de los alimentos puede expresarse en forma general como una función de la composición y los factores ambientales, es decir,  $\frac{dQ}{dt} = F(C_i, E_j)$ , donde  $C_i$ , son factores de composición, tales como concentración de componentes, catalizadores inorgánicos, enzimas, reacciones de inhibición, pH, actividad del agua o población microbiana; y  $E_j$  son factores ambientales, tales como, temperatura, humedad relativa, presión total y parcial de los diferentes gases o luz. <sup>[14,26,30]</sup>

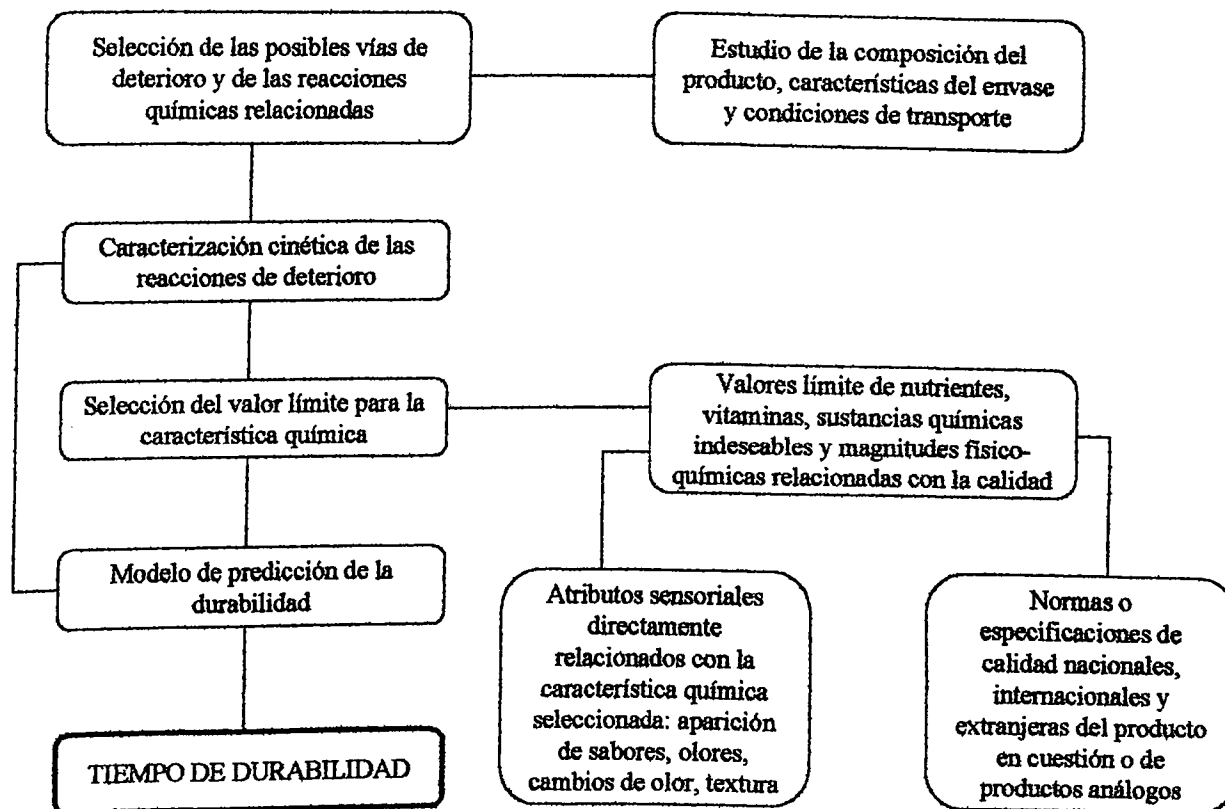


Fig 4. Diagrama resumen de los métodos fisicoquímicos de estudio de vida de anaquel  
Fuente Durabilidad de los Alimentos [2]

De este modo, la cinética de las reacciones de los alimentos es un sistema fisicoquímico de alta complejidad, que involucra numerosas variables físicas y químicas y coeficientes que en la mayoría de los casos son imposibles de cuantificar. [14]

La metodología establecida consiste primero en identificar las reacciones químicas y biológicas que influyen sobre la calidad y seguridad del alimento e identificar el orden de estas reacciones.

### 3.3.2.2.1 Reacciones de orden cero

La ecuación general de cinética de reacción se expresa:

$$\frac{dA}{dt} = -kA^n \quad (29)$$

donde  $A$  es un factor físico, químico, microbiológico o sensorial de calidad;  $k$  es una constante que representa la rata de variación del factor  $A$ , la cual puede ser positiva o negativa, dependiendo de si se trata de ganancia o de pérdida, donde  $n$  es el orden de la reacción, y  $t$  es el tiempo.

Cuando  $n = 0$ :

$$\frac{dA}{dt} = -k \quad (30)$$

Esto implica que la velocidad de pérdida de  $A$  es constante con el tiempo e independiente de la concentración de  $A$ . [14]

Integrando la ecuación (30), se obtiene:

$$\int_{A_0}^{A_e} dA = -k \int_0^t dt \quad (31)$$

$$A_e - A_0 = -k t$$

$$A_e = A_0 - k t \quad (32)$$

Donde:

$A_e$  es el valor de  $A$  al final de la vida media.

$A_0$  es el valor inicial de  $A$

$t$  es la vida media, en días, meses o años.

$k$  es la constante de velocidad de la reacción

Esto implica que el factor de disminución de la calidad es constante ( $k$ ), en unidades de concentración/tiempo, cuando todos los factores extrínsecos son constantes.

Las reacciones típicas de orden cero incluyen: pardeamiento no enzimático, oxidación de lípidos y degradación enzimática.

Debe tenerse en cuenta que una reacción de orden cero no implica que el mecanismo es un rompimiento monomolecular independiente de la concentración de las especies reactantes. Él sugiere solamente que  $A$ , es una función del tiempo representada en una gráfica lineal, con una alta correlación.

### 3.3.2.2 Evaluación estadística de los parámetros cinéticos

Se han utilizado diferentes modelos estadísticos para evaluar la pérdida de calidad en el tiempo. A través de ellos se puede predecir un tiempo de duración, con un error en la estimación.

Básicamente, el análisis estadístico de la constante de velocidad de reacción  $k$  puede desarrollarse de dos formas diferentes.

Una consiste en utilizar el método de regresión lineal para estimar los parámetros y sus intervalos de confianza. Por el método de mínimos cuadrados se estiman los parámetros y también los intervalos de confianza.

Teniendo en cuenta que los modelos se ajustan a la ecuación de una línea recta de la forma  $y = mx + b$  donde  $m$  es la pendiente y para este caso,  $m$  es la constante  $k$  y el intercepto  $b$  corresponde a valor de  $A_0$

Se buscan los parámetros  $m$  y  $b$ , la correlación y los intervalos de confianza para  $m$  y  $b$ .

La fórmula para calcular los límites de confianza para la constante  $k$  es:

$$k = m \pm \frac{t_{\alpha/2} S}{\sqrt{\left[ n \sum t^2 - (\sum t)^2 \right] / n}} \quad (33)$$

La fórmula para calcular el intervalo de confianza para el intercepto es:

$$A_0 = b \pm t_{\alpha/2} S \sqrt{\left( \frac{1}{n} + \frac{(\sum t)^2}{n^2 \sum t^2 - n(\sum t)^2} \right)} \quad (34)$$

donde:

$t_{\alpha/2}$  es el valor del estadígrafo de  $t$  de Student para  $\alpha/2$  de confiabilidad, y  $n-2$  G.L. (grados de libertad).

$s$  es la desviación estándar

$t$  son los tiempos de reacción considerados en el ensayo.

$n$  es el número de ensayos

La desviación estándar se calcula mediante la fórmula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum A^2 - A_0 \sum A - k \sum At}{n-2}} \quad (35)$$

donde  $A$  es el valor de la característica química para cada tiempo considerado en el ensayo y  $A_0$  es el valor inicial de la característica química.

Se sugiere trabajar con un mínimo de 8 puntos para que los parámetros estimados tengan un grado de confiabilidad aceptable. Para este valor  $t_{\alpha/2}$  tomado de las tablas de la distribución de Student es igual a 2.45.

La otra forma de analizar estadísticamente el error de la constante específica de velocidad de reacción es empleando la técnica conocida como intervalo punto a punto. Consiste en calcular el valor de la constante específica para cada tiempo de reacción considerado en el ensayo, y después promediar y estimar el intervalo de confianza.

El modelo más utilizado es el de los mínimos cuadrados. [32]

En el siguiente ejemplo se muestra la aplicación de la cinética de orden cero para determinar la durabilidad de un alimento.

Un suero de leche deshidratado almacenado a 25°C, presenta los siguientes valores de pardeamiento:

**Tabla No. 10**  
**Valores del pardeamiento no enzimático**

Días	Pardeamiento	
	Muestra 1	Muestra 2
0	1.8	1.9
30	4.3	4.1
60	6.3	6.1
90	7.4	7.6
120	9.6	9.8
150	12.0	11.8
180	12.5	12.7
210	14.5	14.8

Fuente: *Computer Aided Techniques in Food Technology* [32]

El producto se considera inaceptable cuando el valor del pardeamiento llegue a 50.

Utilizando la técnica de regresión lineal se obtienen los siguientes valores para los parámetros:

$$A_0 = 2.2875 \quad (\text{Intercepto } b)$$

$$k = 0.059881 \quad (\text{Pendiente } m)$$

$$r = 0.9960 \quad (\text{correlación})$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (32) cuando  $A = 50$ ,

$$t = \frac{50 - 2.2875}{0.059881} = 796 \text{ días}$$

Para condiciones de temperatura variables durante el almacenamiento

Cuando la temperatura varía durante el almacenamiento del producto se tiene:

$$A_s = A_0 - \sum (k_i t_i) \quad (36)$$

$\sum (k_i t_i)$  es la suma del producto de la constante de velocidad  $k_i$ , a cada temperatura, por el tiempo que el producto permanezca almacenado a dicha temperatura. [30]

La historia del producto se divide en intervalos de tiempo y se evalúa a una temperatura promedio para ese periodo determinado.

Se evalúa la constante para ese periodo usando el modelo para reacción de orden cero, se multiplica el valor de la constante de velocidad por el intervalo de tiempo, luego, las distintas fracciones se suman para obtener finalmente la pérdida total.

Alternativamente, en vez de calcular la constante de reacción se puede calcular el tiempo para que el producto llegue a ser inaceptable mediante el estudio de las fracciones de vida media consumidas ( $f_c$ ). Ésta se calcula mediante la expresión:

$$f_c = \frac{A_0 - A}{A_0 - A_s} = \frac{\sum(k_i t_i)}{\sum k_i t_s} = \left[ \sum \frac{t_i}{t_s} \right]_{T_i} \quad (37)$$

La vida media también puede ser expresada en términos de la vida media remanente:

$$f_r = 1 - f_c \quad (38)$$

Este método ha sido muy utilizado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos para determinar la vida media de los alimentos congelados.<sup>[2,28]</sup>

Para ilustrar la aplicación de este método puede considerarse el siguiente ejemplo.

Las hamburguesas congeladas tienen una vida práctica de almacenamiento (PSL) dependiendo de la temperatura. El PSL fue determinado por evaluación de los cambios sensoriales, debido al desarrollo de rancidez. En la siguiente tabla se muestra la vida práctica de almacenamiento dependiente de la temperatura para el producto.

**Tabla No. 11**  
**PSL en función de la temperatura**

T °C	PSL Días
-12	80
-15	100
-18	120
-25	136
-30	148
-35	160

**Fuente: Food Engineering Practice<sup>[14]</sup>**

Para determinar la disminución de la vida media a través de la cadena de almacenamiento se calcula la pérdida diaria de la vida de anaquel y se multiplica por el tiempo correspondiente a cada temperatura, como se muestra en la tabla No 12.

Tabla No. 12

**Cálculo de la disminución de la vida media durante el almacenamiento**

Factores	T°C	Tiempo (Días)	PSL	Disminución/día (%)	Pérdida (%)
Proceso	-30	2	148	0.676	1.352
Transporte	-25	2	136	0.735	1.471
Almacenamiento	-35	20	160	0.625	12.500
Transporte	-18	1	120	0.833	0.833
Ventas	-15	30	100	1.000	30.000
Consumidor	-12	30	80	1.250	37.500
Total					83.665

La fracción remanente será:

$$f_r = 1 - f_c = 1 - 0.8367 = 0.1633$$

Para calcular el tiempo adicional que el producto se puede almacenar a  $-12^{\circ}\text{C}$  se toma el PSL a esta temperatura que es de 80 días, como el 100%, por lo tanto el 16,33% será 13.

Este resultado indica que después de la cadena de almacenamiento anterior, si el consumidor almacenara el producto a  $-12^{\circ}\text{C}$ , tendría una duración de 13 días más.

**Efecto de la temperatura en la constante de velocidad de la reacción**

El efecto de la temperatura en la expresión de velocidad de reacción está incluido en la constante específica  $k$ . [2]

Este efecto se estudia mediante el modelo de Arrhenius

$$\frac{\partial(\ln k_{eq})}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta E_0}{R} \quad (39)$$

La relación de Arrhenius ha sido teóricamente desarrollada para reacciones moleculares reversibles y experimentalmente estudiada para un gran número de fenómenos químicos y físicos complejos, como la viscosidad, la difusión, sorción, etc. [14]

De la ecuación anterior se obtiene

$$k = k_{ref} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (40)$$

Si se conoce la constante a una temperatura, la expresión anterior puede ser modificada:

$$\ln k = \ln k_{ref} - \frac{E_A}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right] \quad (41)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción a la temperatura  $T$ ,  $k_{ref}$  es la constante de velocidad de reacción a la temperatura de referencia,  $E_A$  es la energía de activación (en cal/mol),  $R$  es la constante de los gases (1,986 cal/mol-°K) y  $T$  es la temperatura absoluta (en °K).

En la siguiente tabla se dan algunos valores típicos para diferentes procesos y reacciones en la industria alimentaria.

Tabla No. 13  
Energías de activación Típicas

Reacción	Energía de activación (Kcal/mol)
Procesos de difusión	0-8
Reacciones enzimáticas	10-30
Hidrólisis	15
Oxidación de lípidos	10-25
Cambios de color sabor y textura	10-30
Degradación de vitaminas	20-30
Pardeamiento no enzimático	25-50
Desnaturalización de enzimas	12-100
Destrucción de células vegetales	50-150
Destrucción de esporas	53-83
Desnaturalización de proteínas	80-120

Fuente: Durabilidad de los Alimentos [2]

### 3.3.2.2.3 Reacciones de primer orden

Considerando los principios fundamentales de la cinética química se tiene: [32]

$$\frac{dA}{dt} = -k A^n$$

En la reacción de primer orden:

$n = 1$ , por lo tanto:

$$\frac{dA}{dt} = -k A$$

$$\frac{dA}{A} = -k dt \quad (42)$$

Integrando la ecuación anterior se tiene:

$$\int_{A_0}^{A_e} \frac{dA}{A} = -k \int_0^t dt \quad (43)$$

$$\ln \frac{A_e}{A_o} = -k t \quad (44)$$

$$\ln A_e = \ln(A_o) - k t \quad (45)$$

donde  $A_o$  es el valor inicial de  $A$  y  $A_e$  es el valor de  $A$  al final de la vida de anaquel.

La ecuación (45), corresponde a una línea recta de pendiente  $k$ , e intercepto  $(\ln(A_o))$ .

Si la temperatura varía durante el almacenamiento del producto, la expresión (45) se transforma en:

$$A = A_o e^{-(\sum k_i t_i)} \quad (46)$$

donde  $A$  es la cantidad de algún factor de calidad remanente al final de un tiempo  $t_i$  a una temperatura  $T_i$  y  $\sum k_i t_i$  es la sumatoria del producto de la constante de velocidad de reacción por el tiempo de almacenamiento a cada temperatura.<sup>[30]</sup>

Tomando logaritmo natural en ambos miembros

$$\ln \frac{A}{A_o} = -\sum k_i t_i \quad (47)$$

considerando el consumo de vida media hasta un cierto número parcial de intervalos puede expresarse la fracción remanente de vida media como:

$$f_r = 1 - \frac{\ln(A/A_o)}{\ln(A_e/A_o)} = 1 - \sum \left[ \frac{t_i}{t_s} \right]_{T_i} \quad (48)$$

donde  $\ln(A/A_o)$  es la fracción de vida media consumida al tiempo  $t_i$  y  $\ln(A_e/A_o)$  es la fracción de vida media consumida al tiempo  $t_s$ .

Como ilustración se determinará la pérdida de tiamina como parámetro de calidad de un alimento enriquecido.

El producto está empacado en un material impermeable al vapor de agua. Calcular la pérdida de vitamina después de someter el producto al siguiente régimen de temperatura:

T °C	Tiempo (días)
18	30
20	20
25	10
22	25
35	5
23	10
20	30

Para tres temperaturas y considerando una reacción de primer orden se tienen las siguientes constantes:

T °C	k (días <sup>-1</sup> )
25	0.00133
35	0.02065
45	0.07588

Utilizando el modelo de Arrhenius se calcula la constante de velocidad para las diferentes temperaturas, estableciendo una relación lineal entre  $K$  y  $1/T$  ( $T$  en °K)

$$\ln K = m \frac{1}{T} + b$$

Utilizando la técnica de regresión lineal, se buscan los parámetros  $m$  y  $b$ ,

**Tabla No.14**  
**Constantes en función de la temperatura**

T °C	T °K	K	ln K	1/T °K
25	298	0.00133	-6.62258	0.00336
35	308	0.02065	-3.88004	0.00325
45	318	0.07588	-2.57860	0.00314

Pendiente: -19229.3

Intercepto: 58.1131

Con los valores de los parámetros de la regresión se buscan las constantes para cada una de las temperaturas de almacenamiento consignadas en la tabla 15.

**Tabla No. 15**  
**Valor de la constante para cada temperatura**

T °C	T°K	1/T	ln K	K
18	291	0.00344	-7.9636	0.0003
20	293	0.0034	-7.5125	0.0005
22	295	0.0034	-7.0676	0.0009
23	296	0.0034	-6.8474	0.0011
25	298	0.0034	-6.4114	0.0016
35	308	0.0032	-4.3165	0.0133

Teniendo el valor de las constantes y considerando la concentración inicial como el 100%, se puede determinar la concentración después del tiempo de almacenamiento a cada una de las temperaturas, como se muestra en la tabla No. 16.

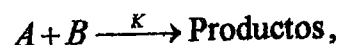
**Tabla No. 16**  
**Pérdida de Tiamina durante el almacenamiento**

T °C	t (días)	k	kt	$A_0 \times e^{-\Sigma kt}$
18	30	0.0003	0.0104	98.96
20	20	0.0005	0.0109	97.89
25	10	0.0016	0.0164	96.29
22	25	0.0009	0.0213	94.26
35	5	0.0133	0.0667	88.18
23	10	0.0011	0.0106	87.25
20	30	0.0005	0.0164	85.83

Después de someter el producto a este régimen de almacenamiento, la concentración de tiamina es del 85.83%

#### 3.3.2.2.4 Reacciones de segundo orden

Considerando una reacción bimolecular reversible:<sup>[17]</sup>



la ecuación cinética correspondiente a esta reacción es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = K C_A C_B \quad (49)$$

Teniendo en cuenta que las cantidades de A y B que han reaccionado en cualquier tiempo t, son iguales y vienen dadas por:

$$C_{A_0} X_A = C_{B_0} X_B$$

donde  $X_A$  es la conversión fraccional del reactante  $A$  y se define como la fracción de este reactante convertido en producto

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \quad (50)$$

Escribiendo la ecuación (49) en función de  $X_A$ , el modelo queda:

$$-r_A = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{A_0} - C_{A_0} X_A)(C_{B_0} - C_{A_0} X_A) \quad (51)$$

Designando la relación molar inicial de los componentes como  $M = C_{B_0}/C_{A_0}$ , se tiene:

$$-r_A = -C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}^2 (1 - X_A)(M - X_A) \quad (52)$$

Por separación de variables e integración formal se tiene:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = -C_{A_0} k \int_0^t dt \quad (53)$$

El resultado final de la integración es:

$$\ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A} = -(C_{B_0} - C_{A_0}) k t \quad (54)$$

Que se puede ajustar a un modelo de regresión lineal simple de acuerdo a la siguiente ecuación:

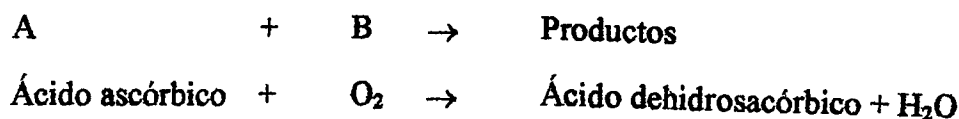
$$\ln \frac{C_A}{C_B} = (C_{A_0} - C_{B_0}) k t + \ln \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \quad (55)$$

La ecuación anterior corresponde a una línea recta. [2,17]

El siguiente ejemplo muestra la aplicación del modelo de segundo orden para determinar la vida de anaquel de un producto alimenticio.

Se desea determinar la durabilidad de una fórmula para la alimentación infantil. La concentración inicial de vitamina C en el producto es de 0.342 mmol/l. La vida útil del producto está determinada por la pérdida de vitamina C. Cuando ésta llegue a un valor de 0.27 mmol/l, el producto se considera inaceptable.

El primer paso de la reacción de degradación oxidativa del ácido ascórbico está representada por:



La concentración de oxígeno disuelto inicial es de 0.273 mmol/l. El producto se almacenó durante 24 semanas, determinándose la concentración de vitamina C y oxígeno disuelto durante el almacenamiento. Los valores obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

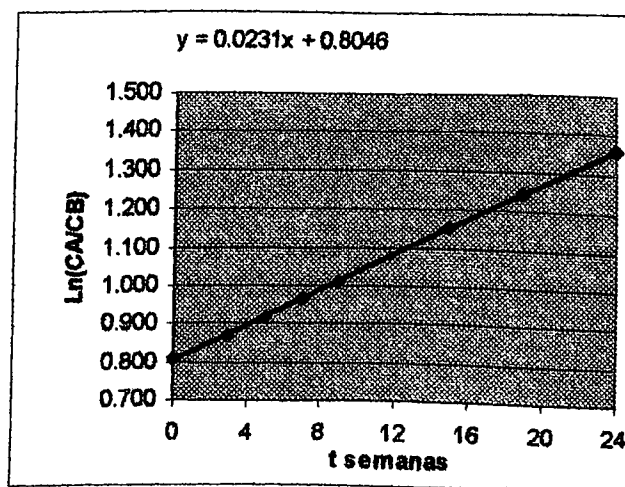
Determine el tiempo de duración del producto.

**Tabla No. 17**  
**Concentración de Vitamina C y O<sub>2</sub>**

t semanas	Vit C mmol/l	O <sub>2</sub> mmol/l	ln(C <sub>A</sub> /C <sub>B</sub> )
0	0.342	0.152	0.8107
3	0.318	0.133	0.8713
5	0.304	0.121	0.9181
7	0.295	0.113	0.9650
9	0.288	0.105	1.0100
15	0.278	0.088	1.1506
19	0.271	0.078	1.2431
24	0.266	0.068	1.3604

Utilizando el modelo para una reacción de segundo orden se según la ecuación (55), tiene:

$$\ln \frac{C_A}{C_B} = (C_{A_0} - C_{B_0})kt + \ln \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}$$



**Fig. 5. Representación gráfica de una reacción de segundo orden**

Con la técnica de regresión lineal se obtienen los siguientes valores para el intercepto y la pendiente:

Pendiente = 0.02303

Intercepto = 0.8046

Correlación = 0.9998

Con la pendiente del modelo de regresión simple se estima la constante de velocidad  $k$ , 0.00238 mmol/l/semana, a la temperatura media de almacenamiento.

Se determina la fracción de ácido ascórbico convertida:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}$$

$$X_A = 0.2$$

La equivalencia entre el ácido ascórbico convertido y el oxígeno se calcula:

$$C_{A_0} X_A = C_{B_0} X_B$$

$$X_B = 0.45$$

La cantidad de oxígeno remanente  $C_B = 2.673$  mmol/l.

Una vez determinado el valor de  $C_B$ , mediante la ecuación cinética se obtiene el tiempo de duración del producto:

$$t = \frac{\ln \frac{0.27}{0.083} - \ln \frac{0.342}{0.152}}{0.02319} \approx 16$$

El producto tiene una duración de 16 semanas.

### ***3.3.2.3 Vida de anaquel dependiente del empaque y de las condiciones de almacenamiento; temperatura y humedad.***

Además de la temperatura, hay otros factores que influyen en la vida de anaquel de los alimentos, como la humedad relativa del ambiente, la actividad del agua, el contenido de humedad del producto y las características del empaque.<sup>[18]</sup>

#### ***3.3.2.3.1 Características del empaque***

La principal característica que se considera en este es la permeabilidad. Debido a su influencia en la durabilidad de los alimentos, es importante profundizar un poco sobre esta variable.

### **3.3.2.3.2 Permeabilidad**

La permeabilidad es un fenómeno de transferencia de un gas o vapor a través de una película. <sup>[1]</sup>

El concepto de permeabilidad está normalmente asociado con la evaluación cuantitativa de las propiedades de barrera de un material. Un buen material de barrera presenta bajos valores de permeabilidad. <sup>[14]</sup>

El fenómeno de permeabilidad tiene lugar cuando la pared del polímero separa dos fases, las cuales contienen especies de bajo peso molecular que tienen diferentes valores de actividad en cada una de las fases. <sup>[1]</sup>

### **3.3.2.3.3 Material de barrera**

La propiedad de barrera de un material es la resistencia física que éste tiene al paso de una molécula o compuesto (oxígeno, CO<sub>2</sub>, agua, olores, aromas y componentes de los alimentos) capaz de difundirse a través del polímero.

Las propiedades de barrera de un material están relacionadas principalmente con su estructura química. Una estructura química puede ser polar o no polar, y un polímero polar puede ser hidrofílico o no. Un polímero hidrofílico polar presenta propiedades de barrera a los gases y los vapores orgánicos cuando están secos, pero no cuando están húmedos, por ejemplo el nylon y el EVOH.

Los polímeros polares no hidrofílicos contienen grupos tales como nitrilos, cloruros o fluoruros cuyas características no dependen de la presencia de moléculas de agua. Similarmente los polímeros polares tales como las poliolefinas no son afectados por la presencia de agua, pero estos no presentan buenas propiedades de barrera.

El diseño óptimo de un empaque resulta del balance de las propiedades de su material, de los requerimientos de protección del producto, de las condiciones ambientales, del transporte y del costo. <sup>[14]</sup>

### **3.3.2.3.4 Mecanismo de permeación**

El proceso de permeabilidad involucra tres etapas como se observa en la figura 5:

- La molécula se absorbe en la superficie del polímero a una presión parcial  $P_1$ . Para presiones por debajo de una atmósfera el valor de la concentración del permeante en la interfase del polímero sigue la ley de Henry.
- La difusión de la molécula a través del material del lado de alta concentración al lado de más baja concentración, sigue la ley de Fick.
- Desorción del gas sobre la superficie opuesta, a una presión  $P_2$ . <sup>[14]</sup>

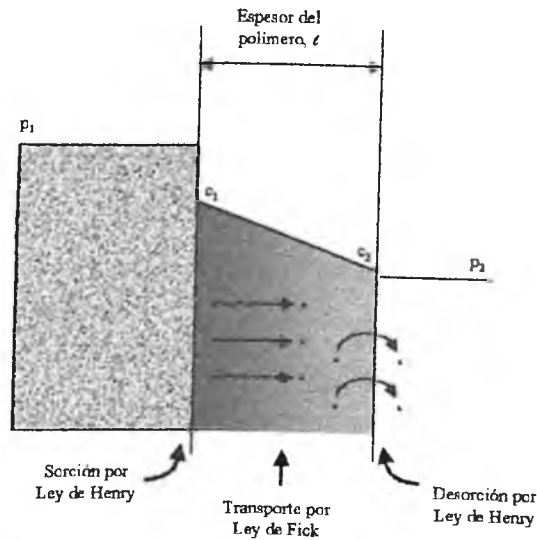


Fig. 5. Mecanismo de Permeación

Bajo estas condiciones el gas o vapor pasará a través de un polímero a una velocidad constante si una diferencia de presión constante se mantiene a través del polímero. [30]

El flujo de gas a través de la película puede ser definido como una cantidad de masa transferida a través de un área durante un tiempo.

$$J = \frac{Q}{At} \tag{56}$$

donde  $J$  es el flujo a través de la película,  $Q$  es la cantidad de masa transferida o volumen,  $A$  es el área y  $t$  es el tiempo.

La relación entre la rata de permeación y el gradiente de concentración es una proporción directa y está representada por la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \tag{57}$$

donde  $J$  es el flujo por unidad de área de permeante a través del polímero,  $c$  es la concentración del permeante,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $x$  es el espesor.

La ecuación (57), puede expresarse:

$$J = D \frac{c_1 - c_2}{\Delta x} \tag{58}$$

El valor de  $c$ , puede referirse a la presión parcial  $P$ , según la ley de Henry, que dice:

La concentración de un gas disuelto es directamente proporcional a la presión parcial.

$$c = sP$$

donde  $s$  es el coeficiente de solubilidad ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{-Pa}$ ) y  $P$  es la presión parcial (Pa).

Combinando las ecuaciones (56) y (58) se tiene:

$$J = -Ds \frac{(P_1 - P_2)}{\Delta x} = \frac{Q}{At} \quad (59)$$

donde  $Ds$  es el coeficiente de permeabilidad denotado por  $B$ . Reemplazando este valor en la expresión anterior y despejando:

$$B = \frac{Q\Delta x}{At\Delta P} \quad (60)$$

Las unidades del coeficiente de permeabilidad y lo diferentes factores de conversión están dadas en la tabla 18

**Tabla No. 18**  
**Unidades del coeficiente de permeabilidad  $B$**   
**y los factores de conversión.**

PARA CONVERTIR	A	MULTIPLIQUE
$\frac{\text{kg.m}}{\text{m}^2 \text{.s.Pa}}$	$\frac{\text{kg.}\mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{.d.kPa}}$	$8.64 \cdot 10^{13}$
$\frac{\text{g.mil}}{\text{m}^2 \text{.d}}$ a 100° F y 90% RH	$\frac{\text{g.}\mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{.d.kPa}}$	4.264
$\frac{\text{kg.}\mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{.d.kPa}}$	$\frac{\text{g.mil}}{\text{m}^2 \text{.d.at}}$	$3.989 \cdot 10^3$
$\frac{\text{kg.m}}{\text{m}^2 \text{.s.Pa}}$	$\frac{\text{g.mil}}{100 \text{in}^2 \text{.d.at}}$	$2.224 \cdot 10^{16}$
$\frac{\text{g.mil}}{100 \text{in}^2 \text{.d}}$ a 100° F y 90% RH	$\frac{\text{g.}\mu\text{m}}{\text{m}^2 \text{.d.kPa}}$	66.09
$\frac{\text{kg.m}}{\text{m}^2 \text{.s.Pa}}$	$\frac{\text{m}^3 \text{(STP).m}}{\text{m}^2 \text{.s.Pa}}$	$\frac{22.414}{\text{MW}}$
$\frac{\text{m}^3 \text{(STP).m}}{\text{m}^2 \text{.s.Pa}}$	$\frac{\text{cc(STP).mil}}{100 \text{in}^2 \text{.d.atm}}$	$2.2237 \cdot 10^{19}$
$\frac{\text{cc(STP).mil}}{100 \text{in}^2 \text{.d.atm}}$	$\frac{\text{cc(STP).}\mu\text{m}}{\text{m}^3 \text{.d.kPa}}$	3.883
$\frac{\text{cc(STP).mil}}{100 \text{in}^2 \text{.d.at}}$	$\frac{\text{cc(STP).mil}}{\text{m}^2 \text{.d.atm}}$	15.5

Fuente: Handbook of Food Engineering Practice 1997<sup>[14]</sup>

kg= Kilogramo; m= metro; s= segundo; Pa= Pascal; cc= centímetros cúbicos; kPa= Kilopascal; d= días; in= pulgadas;  $\mu m$ = micras; atm= atmósferas

### 3.3.2.3.5 Variables que afectan la permeabilidad

- La estructura química del polímero y el permeante, determinan el nivel particular de interacción. Es decir el nivel de permeabilidad para cada par polímero/permeante.
- Morfología del polímero: Un incremento en la cristalinidad del polímero, orientación, disminuyen la permeabilidad.
- La humedad.
- La temperatura: un incremento en la temperatura, incrementa la permeabilidad.
- La forma del empaque, cantidad de producto e interacción con el permeante.
- El espesor en un principio no afecta la permeabilidad, el coeficiente de difusión o la solubilidad. Sin embargo, películas de diferentes espesores pueden tener una morfología diferente generadas por enfriamiento durante el procesamiento.
- El peso molecular del polímero tiene un pequeño efecto sobre la permeabilidad, excepto en bajos rangos de peso molecular. <sup>[14]</sup>

En la tabla No. 19 se muestran los valores de permeabilidad a diferentes gases de los principales polímeros utilizados en alimentos:

**Tabla No. 19**  
**Permeabilidad, difusión y coeficiente de solubilidad**

Material	T °C	Permeabilidad (B)	Energía de Activación E <sub>a</sub>	Coef de solub S x E <sup>3</sup>	Difusividad D x E <sup>10</sup>
Polietileno de baja densidad (LDPE) (d=0.914 g/cc)					
H <sub>2</sub>	25	6.4E + 03		1.6E + 00	4.7E - 01
He	25	3.2E + 03	3.5E + 01	5.0E - 00	6.5E + 00
O <sub>2</sub>	25	1.9E + 03	4.3E + 01	4.7E - 01	4.6E - 01
CO <sub>2</sub>	25	7.0E + 02	3.9E + 01	2.5E + 00	3.7E - 01
N <sub>2</sub>	25	6.3E + 02	4.9E + 01	2.3E - 01	3.2E - 01
CH <sub>4</sub>	25	1.9E + 03	4.7E + 01	1.1E + 00	1.9E - 01
H <sub>2</sub> O	25	5.9E + 04	3.4E + 01		
Polietileno de alta densidad (HDPE) (d=0.964 g/cc)					
He	25	7.4E + 02	3.0E + 01	2.8E - 02	3.1E + 00
O <sub>2</sub>	25	2.6E + 02	3.5E + 01	1.8E - 01	1.7E - 01
CO <sub>2</sub>	25	2.3E + 02	3.0E + 01	2.2E - 01	1.2E - 01
N <sub>2</sub>	25	9.5E + 01	4.0E + 01	1.5E - 01	9.3E - 02
CH <sub>4</sub>	25	2.5E + 02	4.1E + 01	5.1E - 01	5.7E - 02

H <sub>2</sub> O	25	7.8E + 03			
Polipropileno 50% de cristalinidad (d=0.907 g/cc)					
He	20	2.4E + 02	3.2E + 01		2.0E + 01
O <sub>2</sub>	25	6.2E + 02	4.8E + 01		
CO <sub>2</sub>	25	2.1E + 03	3.8E + 01		
N <sub>2</sub>	25	8.0E + 01	5.6E + 01		
H <sub>2</sub> O	30	4.4E + 04	4.2E + 01		
Polietilen-co-propileno 40/60 amorfo					
N <sub>2</sub>	24.1	3.5E + 03	4.2E + 01	4.4E - 01	9.4E - 01
Poliestireno biaxial orientado					
He	25	3.2E + 04	-8.0E + 00		
O <sub>2</sub>	25	1.1E + 03			
CO <sub>2</sub>	25	3.5E + 03			
N <sub>2</sub>	25	5.2E + 02			
H <sub>2</sub> O	25	7.3E + 05			
Poliacrilo nitrilo					
O <sub>2</sub>	25	3.5E + 00	1.0E + 01	4.2E + 05	
CO <sub>2</sub>	25				
H <sub>2</sub> O	25				
Polivinil acetato					
He	30	8.2E + 03	1.3E + 01	7.8E - 02	6.5E + 00
O <sub>2</sub>	30	3.1E + 02	5.6E + 01	6.4E - 01	5.6E - 02
CH <sub>4</sub>	25	2.0E + 01	8.3E + 01	1.4E + 00	1.7E - 03
Etilen vinil alcohol					
O <sub>2</sub> (0%RH)	25	3.0E - 02	2.0E - 01	3.1E + 05	
O <sub>2</sub> (65%RH)	25				
H <sub>2</sub> O	25				
Etilen Vinil Alcohol (E-44%)					
O <sub>2</sub> (0%RH)	25	1.5E - 01	3.0E - 01	1.1E + 05	
O <sub>2</sub> (65%RH)	25				
H <sub>2</sub> O	25				
PVC no plastificado					
O <sub>2</sub>	25	2.9E + 01	5.6E + 01	2.9E - 01	1.2E - 02
CO <sub>2</sub>	25	1.0E + 02	5.7E + 01	4.7E - 00	2.5E - 03
N <sub>2</sub>	25	7.7E + 00	6.9E + 01	2.3E - 01	3.5E - 03
CH <sub>4</sub>	25	1.8E + 01	6.6E + 01	1.7E + 00	1.3E - 03
H <sub>2</sub> O	25	1.8E + 05	2.3E + 01	8.7E + 02	2.4E - 02
O <sub>2</sub> (plastificado)	25	3.2E + 03			
Polivinil cloruro dieno (Saran)					
O <sub>2</sub>	30	3.3E + 00	6.7E + 01 5.2E + 01	7.0E + 01 4.6E + 01	7.5E + 01
CO <sub>2</sub>	30	1.9E + 01			

*Métodos de estudio de vida de anaquel de los alimentos*

N <sub>2</sub>	30	6.0E + 01			
H <sub>2</sub> O	25	6.0E + 03			
H <sub>2</sub> S	30	2.3E + 01			
Politetrafluoroetileno (Teflon)					
O <sub>2</sub>	25	2.8E + 03	1.9E + 01	2.1E + 00	1.5E - 01
CO <sub>2</sub>	25	6.5E + 03	1.4E + 01		
N <sub>2</sub>	25	8.6E + 02	2.4E + 01	1.2E + 00	8.8E - 02
CH <sub>4</sub>	90	3.3E + 03	3.4E + 01	1.7E + 00	2.2E - 01
Poli-isopropeno (caucho)					
O <sub>2</sub>	25	1.5E + 04	2.9E + 01	1.0E + 00	1.7E + 00
CO <sub>2</sub>	25	9.9E + 04	2.2E + 01	9.2E + 00	1.3E + 00
N <sub>2</sub>	25	6.1E + 03	3.6E + 01	6.1E - 01	1.2E + 00
H <sub>2</sub> O	25	1.5E + 06			
CH <sub>4</sub>	25	2.0E + 04	3.1E + 01	2.6E + 00	8.9E - 01
Polietilen tereftalato (PET) 40% de cristalinidad					
O <sub>2</sub>	25	2.2E + 01	3.2E + 01	7.2E - 01	3.5E - 03
CO <sub>2</sub>	25	8.0E + 01	1.5E + 01	2.0E + 01	6.0E - 04
N <sub>2</sub>	25	3.9E + 01	3.3E + 01	4.5E - 01	1.3E - 03
H <sub>2</sub> O	25	8.5E + 04	2.9E + 00		
CH <sub>4</sub>					
Polietilen tereftalato amorfo					
O <sub>2</sub>	25	3.8E + 01	3.8E + 01	9.8E - 01	4.5E - 03
CO <sub>2</sub>	25	2.0E + 02	2.8E + 01	2.8E + 01	8.0E - 04
Policarbonato					
O <sub>2</sub>	25	9.1E + 02	1.9E + 01	5.0E + 00	2.1E - 02
CO <sub>2</sub>	25	5.2E + 03	1.6E + 01	1.2E + 01	4.8E - 03
N <sub>2</sub>	25	1.9E + 02	2.5E + 01		
H <sub>2</sub> O	25	9.1E + 05			6.8E - 01
Nylon 6					
O <sub>2</sub> (100% RH)	25	2.5E + 01	4.4E + 01	4.1E + 01	4.7E + 01
CO <sub>2</sub>	25	5.0E + 01			
N <sub>2</sub>	25	3.5E + 00			
H <sub>2</sub> O	25	1.2E + 02			
Nylon 6-6					
CO <sub>2</sub>	25	4.5E + 01		1.5E + 01	
Nylon 11					
CO <sub>2</sub>	40	6.5E + 02	3.4E + 01	4.9E - 01	1.9E - 02
Celofán					
O <sub>2</sub> (0% HR)	25	1.4E + 00			

O <sub>2</sub> (768 HR)	25	5.7E + 00			
CO <sub>2</sub> (08, HR)	25	3.0E + 00			
CO <sub>2</sub> (768 HR)	25	4.7E + 01			
N <sub>2</sub> (08 HR)	25	2.1E + 00			
N <sub>2</sub> (768 HR)	25	4.8E + 00			
H <sub>2</sub> O	25	1.6E + 07			

Fuente: Handbook of food engineering practice. 1997<sup>[14]</sup>

Las unidades de estos valores son:  $B$  en cc (CN)  $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{-d-Pa}$ ;  $D$  en  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $S$  en cc (CN)/(cc-Kpa);  $E_a$  en KJ/mol.

### 3.3.2.3.6 Permeabilidad para materiales multicapas

La siguiente relación se aplica para el estudio de flujo de gas a través de materiales organizados en serie. Se asume un material de tres capas, como se representa en la figura 7

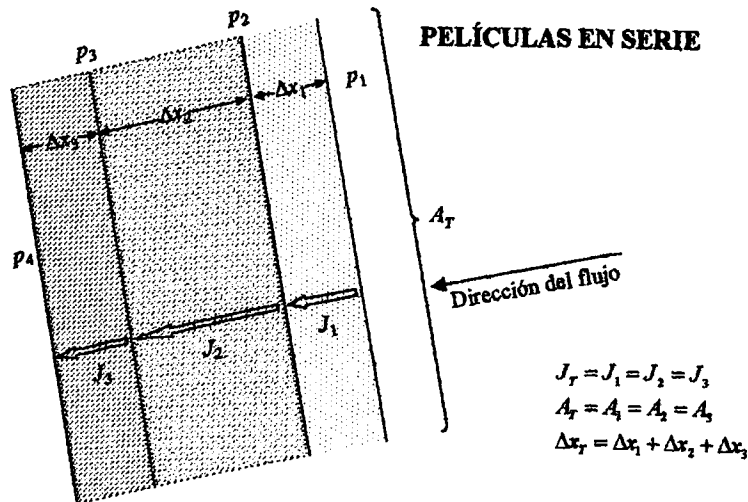


Fig 7. Representación esquemática de un material multicapa en serie

Donde  $J$  es el flujo,  $A$  el área y  $\Delta x$  el espesor.

Para materiales en serie se cumplen las siguientes relaciones

$$J_1 = J_2 = J_3$$

$$J_T = J_1 = J_2 = J_3$$

$$A_T = A_1 = A_2 = A_3$$

$$\Delta x_T = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3$$

De la ecuación (60), tenemos que:

$$J_1 = \frac{B_1 A_1}{\Delta x_1} (P_1 - P_2), \quad J_2 = \frac{B_2 A_2}{\Delta x_2} (P_2 - P_3), \quad J_3 = \frac{B_3 A_3}{\Delta x_3} (P_3 - P_4) \quad (61)$$

La diferencia de presión total en el sistema viene dado por:

$$P_1 - P_4 = (P_1 - P_2) + (P_2 - P_3) + (P_3 - P_4) \quad (62)$$

y el flujo total a través del material viene dado por:

$$J_T = \frac{B_T A_T}{\Delta x_T} (P_1 - P_4) \quad (63)$$

Despejando de (61) y reemplazando en la ecuación anterior se tiene:

$$J_T = \frac{B_T A_T}{\Delta X_T} \left( \frac{J_1 \Delta x_1}{B_1 A_1} + \frac{J_2 \Delta x_2}{B_2 A_2} + \frac{J_3 \Delta x_3}{B_3 A_3} \right) \quad (64)$$

$$1 = \frac{B_T}{\Delta X_T} \left( \frac{\Delta x_1}{B_1} + \frac{\Delta x_2}{B_2} + \frac{\Delta x_3}{B_3} \right)$$

$$\frac{\Delta x_T}{B_T} = \frac{\Delta x_1}{B_1} + \frac{\Delta x_2}{B_2} + \frac{\Delta x_3}{B_3} \quad (65)$$

Despejando  $B_T$  de (65):

$$B_T = \frac{\Delta X_T}{\frac{\Delta x_1}{B_1} + \frac{\Delta x_2}{B_2} + \frac{\Delta x_3}{B_3}} \quad (66)$$

Resumiendo la ecuación (66) se tiene:

$$B_T = \frac{\Delta x_T}{\sum \frac{\Delta x_i}{B_i}} \quad (67)$$

Esta relación solo es válida para películas en serie con forma plana. Cuando se presentan formas cilíndricas, esféricas u otras formas curvas, se debe considerar un cambio en el área que atraviesa el flujo. [6].

Cuando se tienen varios materiales en paralelo (ventanas, como se muestra en la figura 8), se usa la siguiente ecuación para materiales de igual espesor.

En películas de este tipo se dan las siguientes relaciones:

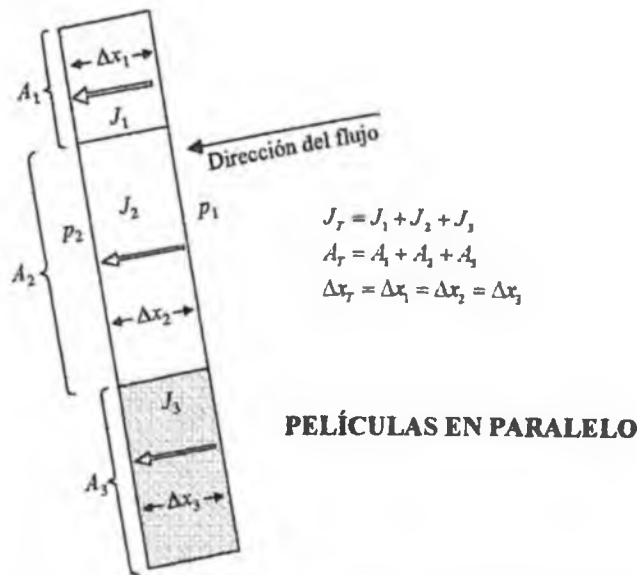


Fig. 8. Representación esquemática de películas en paralelo

Donde  $J$  es el flujo,  $A$  el área y  $\Delta x$  el espesor

$$J_T = J_1 + J_2 + J_3$$

$$B_T A_T = B_1 A_1 + B_2 A_2 + B_3 A_3$$

$$\Delta x_T = \Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x_3$$

$$A_T = A_1 + A_2 + A_3$$

La permeabilidad total  $B_T$  a través del sistema viene dado por:

$$B_T = \frac{\sum B_i A_i}{A_T} \quad (68)$$

Si el espesor es variable o existen grandes diferencias en la permeabilidad de los materiales, la ecuación anterior no se cumple, sin embargo se puede hacer una aproximación con la siguiente ecuación: [6]

$$B_T = \left( \sum \frac{B_i A_i}{\Delta x_i} \right) \frac{\Delta x_T}{A_T} \quad (69)$$

### 3.3.2.3.7 Efecto de la temperatura

El cambio de permeabilidad con la temperatura sigue la ley de Arrhenius y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$B = B_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (70)$$

donde  $E_A$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases (1.986 cal/mol),  $B_0$  es la permeabilidad a la temperatura  $T_0$  y  $T$  es la temperatura a la cual se busca la permeabilidad.

Si un valor de permeabilidad  $B_0$  es dado a una temperatura  $T_0$ , el valor de la permeabilidad  $B_1$  a la temperatura  $T_1$  será:

$$B_1 = B_0 e^{-\frac{E_A}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right]} \quad (71)$$

En la tabla No. 19 se presentan los valores de la energía de activación para la permeabilidad de algunos materiales.

Los siguientes ejemplos muestran la forma como se determina la permeabilidad de los materiales multicapas, el efecto de la temperatura y la influencia de la permeabilidad en la vida media de un alimento.

Para calcular la permeabilidad al oxígeno de la siguiente estructura multicapas, se dispone de la siguiente información:

Polímero	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$B_i$ a 25°C	$E_A$ (Kcal/mol)
Capa 1 LDPE	18	1900	10.2
Capa 2 Nylon 6	10	25.0	10.5
Capa 3 PP	20	620	11.5

Las unidades de  $B_i$  se expresan en  $\text{cc} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{KPa}$ .

Con la ecuación (67) se calcula la permeabilidad total:

$$B_T = \frac{\Delta x_T}{\sum \frac{\Delta x_i}{B_i}}$$

El espesor total vendrá dado por:

$$\Delta x_T = 18 + 10 + 20 = 48 \mu\text{m}$$

$$\sum \frac{\Delta x_i}{B_i} = \frac{18}{1900} + \frac{10}{25} + \frac{20}{620} = 0.4417 \frac{\text{m}_2 \cdot \text{d} \cdot \text{KPa}}{\text{cc}}$$

$$B_T = \frac{48}{0.4417} = 109 \frac{\text{cc} \cdot \text{m}}{\text{m}_2 \cdot \text{d} \cdot \text{KPa}}$$

Para determinar la permeabilidad del material a 40°C:

Con la energía de activación se calcula la permeabilidad de cada material a 40°C, con la expresión (71):

$$B_1 = B_o e^{-\frac{E_A}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_o} \right]}$$

Para el LDPE,  $B_{40} = 1900 e^{-\frac{10300}{1.982} \left( \frac{1}{313} - \frac{1}{298} \right)} = 4382$

Análogamente, se busca la permeabilidad a 40°C para el Nylon 6 y el PP. Los valores obtenidos son: 58.5 y 1576 respectivamente.

Con estos valores se reemplaza  $B_i$  en la ecuación (67) obteniéndose una permeabilidad total de 255.6 cc- $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{-d-Kpa}$ .

### 3.3.2.4 Aplicación de la permeabilidad a la estimación de la vida media

Se consideran dos casos:

- $\Delta P$  constante y
- $\Delta P$  variable.

La situación más simple se da cuando  $\Delta P$  es constante. Considérese el caso de un producto sensible al oxígeno en el cual la cinética y el tipo de deterioro son conocidos. Dado que el producto reacciona con una molécula de oxígeno, la concentración de éste en el espacio de cabeza siempre se asume como cero.

Se desea calcular el espesor mínimo de un empaque destinado a proteger la pérdida de calidad del producto que tiene un componente que reacciona con el oxígeno produciendo efectos indeseables. Los estudios han demostrado que cuando el producto reacciona con una cantidad de oxígeno equivalente a 0.005% (p/v) o 50 p.p.m., el producto no es apto para la venta.

Asumiendo que el material de empaque es PET, el producto tiene un volumen de 500 ml y el área total del empaque es de 400 cm<sup>2</sup>, la temperatura de almacenamiento es de 25°C y la humedad relativa es del 60%, estimar el espesor mínimo del empaque para proteger el producto durante 6 meses. Para el espesor calculado estimar la disminución de agua durante este tiempo.

De la ecuación (60), el espesor del empaque viene dado por:

$$\Delta x = \frac{B \cdot t \cdot A \cdot \Delta P}{Q}$$

De la tabla 19, la permeabilidad del PET a 25°C es de 22 cc- $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{-d-Kpa}$

$$A = 400 \text{ cm}^2 = 0.04 \text{ m}^2$$

$$t = 6 \text{ meses} = 180 \text{ días}$$

$$\Delta P = 0.21 \text{ at} = 21.27 \text{ KPa} \text{ (Se asume que } P_1, \text{ la presión dentro del empaque es cero)}$$

$$Q = \frac{500}{32} \times \frac{0.005}{100} \times 22.414 = 17.5 \text{ cc. de oxígeno (STP)}$$

$$\Delta x = \frac{22 \text{ cc} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{KPa}} \times \frac{0.04 \text{ m}^2 \times 180 \text{ d} \times 21.27 \text{ KPa}}{17.5 \text{ cc}} = 192.5 \mu\text{m}$$

Para la disminución de agua, se puede utilizar la misma ecuación. Dado que  $\Delta P$  es constante, esto es hay suficiente agua (dentro del empaque), para que la actividad del agua no cambie durante el almacenamiento.

$$Q = \frac{B \cdot t \cdot A \cdot \Delta P}{\Delta x}$$

$$\text{Permeabilidad al vapor de agua del PET a } 25^\circ\text{C} = 8.5 \times 10^4 \text{ cc} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{KPa}.$$

$$\text{Presión de vapor del agua a } 25^\circ\text{C} = 23.76 \text{ mm Hg} = 3.23 \text{ KPa}.$$

$$t = 180 \text{ días}$$

$$\text{Area} = 0.04 \text{ m}^2.$$

$$HR = \frac{P}{P_s} \times 100, \quad P = \frac{P_s}{100} \times HR \quad P_s = \text{Presión de vapor del agua}$$

$$\Delta P = P_{in} - P_{ext} = \frac{P_s}{100} (HR_{in} - HR_{ext})$$

$$\Delta P = \frac{3.23}{100} (100 - 60) = 1.267 \text{ KPa}$$

$$Q = \frac{8.5 \times 10^4 \times 180 \times 0.04 \times 1.267}{192.5} = 4017 \text{ cc (STP)} = 3.2 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Cuando  $\Delta P$  cambia durante el almacenamiento, no se puede trabajar con esta ecuación y se deben tener en cuenta las curvas de sorción de agua. <sup>[14]</sup>

### 3.3.2.5 Efecto de la actividad del agua en la vida media de los alimentos

La actividad del agua se define como la relación entre la presión de vapor del agua del alimento ( $P$ ) con respecto a la del agua pura ( $P_0$ ) a la misma temperatura. <sup>[33]</sup>

$$Aw = \frac{P}{P_0} \quad (72)$$

Está demostrado que al suponer el vapor del agua como un gas perfecto y que cuando se alcanza el equilibrio, la actividad del agua se identifica con la humedad relativa de la atmósfera en equilibrio con la fase condensada, con un error inferior al 0.2% a la misma temperatura.

Esto se describe mediante la ley de Raoult:

$$A_w = \frac{HRE}{100} = \left[ \frac{P}{P_o} \right]_T$$

La actividad del agua es una dimensión representativa de la disponibilidad global del agua. Su medida permite evaluar su potencialidad para reaccionar con el medio exterior. [27,31,33]

### **3.3.2.5.1 Modelos para la predicción de la actividad del agua**

Dada la importancia que tiene el valor de  $A_w$  para determinar la durabilidad de un alimento, se han desarrollado numerosos modelos para predecir este valor. Los más utilizados son:

#### ***Modelo de predicción para soluciones ideales***

Según la ley de Raoult, la actividad del agua es igual a la fracción molar del agua en la solución, y puede ser escrita como:

$$A_w = m_w = \frac{X_m}{X_m + EX_s} \quad (73)$$

donde  $X_m$  y  $X_s$  son las fracciones en masa de agua y de soluto y  $E$  es la relación entre el peso molecular del agua y del soluto.

Esta ley no es válida para solutos macromoleculares, dado que el valor de  $E$  sería muy bajo y la  $A_w$  tendería a 1. Esta ley puede aplicarse solamente a soluciones diluidas con una  $A_w$  por encima de 0.95.

#### ***Modelos de predicción para soluciones no ideales***

Las soluciones con una alta concentración de soluto se ven afectadas por factores tales como tamaño de partícula, variación de las fuerzas intermoleculares, efecto de solvatación, interacción soluto-soluto, y soluto solvente y acción de capilaridad. Todo ello las lleva a tener un comportamiento diferente al de las soluciones ideales.

Para soluciones con este tipo de conducta se han desarrollado diferentes modelos para predecir la actividad del agua. Los modelos más utilizados son:

- del coeficiente de actividad
- de Ross
- de Norris

- de Grover

### Modelo del coeficiente de actividad

Está basado en una modificación de la ley de Raoult, en la cual se introduce el coeficiente de actividad del agua:

$$A_{w_i} = f_i m_i \quad (74)$$

donde  $m_i$  es la fracción molar del soluto  $i$  y  $f_i$  es el coeficiente de actividad del componente  $i$ .

Se utiliza cuando la fracción molar del soluto tiende a cero

### Modelo de Ross

Este modelo asume que la interacción soluto-soluto, se cancela sobre el promedio de la mezcla:

$$A_w = A_{w_1} \cdot A_{w_2} \cdot A_{w_3} \cdot \dots \cdot A_{w_n} \quad (75)$$

donde  $A_{w_1}, A_{w_2}, \dots, A_{w_n}$ , son las actividades del agua de los componentes individuales, basadas sobre el total del agua del sistema. Este modelo se limita solo para mezclas.

### Modelo de Norris

Norris deriva el siguiente modelo para predecir la actividad del agua de soluciones no electrolíticas:

$$A_w = m_w \left[ \exp(K m_s^2) \right] \quad (76)$$

donde,  $m_w$  y  $m_s$  son las fracciones molares de agua y soluto y  $K$  es una constante empírica para el soluto.

Este es el modelo más ampliamente utilizado debido a que se han desarrollado valores de  $K$  para un amplio rango de solutos.

El valor de  $K$ , puede ser calculado de la pendiente de la curva  $\ln[A_w/m_w]$  vs  $m_s^2$ , de acuerdo a la ecuación del modelo.

### Modelo de Grover

Grover usó una medición de datos hechos en un estudio con dulces sólidos para desarrollar una expresión de la forma:

$$A_w = 1.04 - 0.1\mu + 0.045\mu^2 \quad (77)$$

donde  $\mu = \frac{\delta_i}{W_i}$ ,  $\delta_i$  es constante y  $W_i$  es el contenido de agua expresado en Kg de H<sub>2</sub>O/Kg de soluto.<sup>[27,33]</sup>

### 3.3.2.5.2 Isotermas de sorción de humedad

La isoterma de sorción de humedad muestra en forma gráfica la variación de la  $A_w$  con los cambios del contenido de humedad de un producto a una temperatura específica.<sup>[15, 16]</sup>

Brunauer citado por Rahman<sup>[27]</sup> clasifica las isotermas de sorción en cinco grupos, como se muestra en la figura 11.

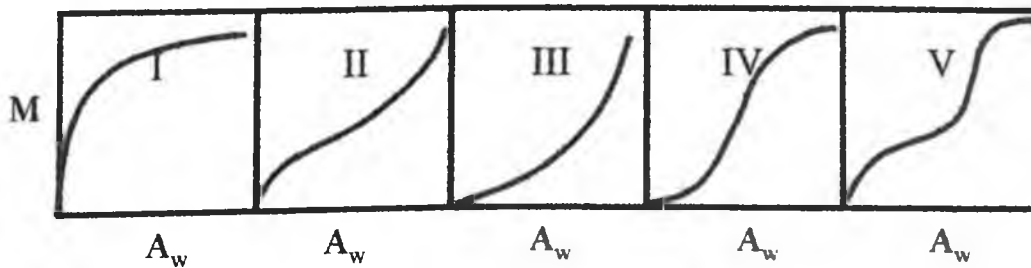


Fig 11. Tipos de isotermas de sorción

La mayoría de los alimentos presentan curvas sinusoidales del tipo II.

Si hay compuestos solubles como el azúcar y la sal, las isotermas son del tipo III.<sup>[27]</sup>

A lo largo de una isoterma se pueden definir diferentes regiones en función del estado del agua, regiones que corresponden al agua cada vez más libre.

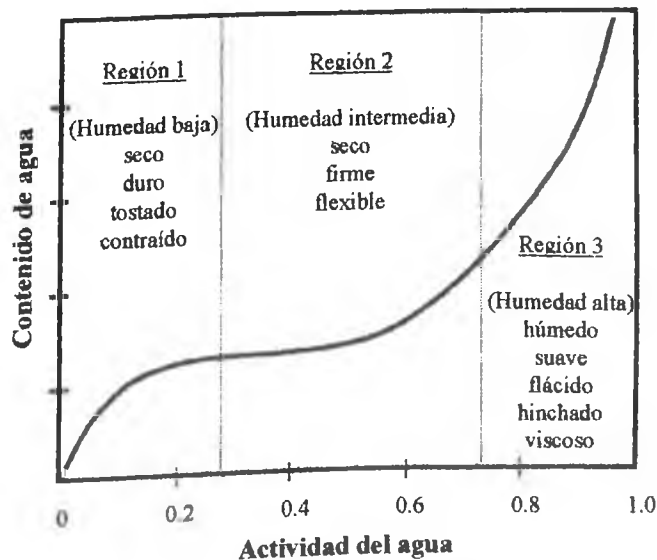


Fig. 12. Isoterma de sorción  
Fuente Food Properties Handbook<sup>[27]</sup>

Analizando la figura 12 se observa:

**Región 1: Agua fuertemente ligada ( $0 < A_w < 0.2 - 0.3$ )**

La adsorción se hace en las primeras capas de agua, con una molécula que puede ser ligada a dos o tres sitios polares: grupos  $\text{NH}_3^+$  y  $\text{COO}^-$  de las proteínas,  $\text{OH}^-$  de los almidones y agua de cristalización de los azúcares y de las sales.

La mayor parte de esta agua se encuentra en la superficie de las biomoléculas formando una o dos capas, entonces se habla de la capa monomolecular .

Las interacciones con grupos polares y apolares modifican las propiedades del agua:

- Presión de vapor muy reducida, ninguna disponibilidad para actuar como solvente o reactivo, alta viscosidad del medio sin difusión.
- Agua que no se puede congelar.
- Alta energía de sorción (1-15 Kcal/mol) a comparar con la energía de vaporización del agua pura (10.5 Kcal/mol a temperatura ambiente), lo que explica que el agua de esta capa sea muy difícil de extraer.

**Región 2: Agua débilmente ligada ( $0.2-0.3 < A_w < 0.6-0.7$ )**

Es una región de transición entre dos tipos de agua; capas fijadas sobre la capa monomolecular de agua mediante puentes de hidrógeno y algunas moléculas ligadas directamente con los sitios polares. La presión de vapor queda reducida y la movilidad es restringida.

**Región 3: Agua libre. ( $A_w > 0.6-0.7$ )**

El agua de esta región representa la mayor parte de los alimentos frescos y procesados y tiene las siguientes propiedades:

- Una disminución de las fuerzas intermoleculares entre componentes y el agua.
- La presencia del agua en los espacios disponibles que actúan como tubos capilares, lo que induce un efecto capilar.
- El comportamiento del agua libre es cercano al del agua pura. <sup>[33]</sup>

### **3.3.2.5.3 Influencia de la $A_w$ sobre la reactividad química**

Se han desarrollado numerosas investigaciones tendientes a estudiar la influencia de la  $A_w$  en las reacciones químicas, biológicas y microbiológicas.

El agua puede influir en la actividad química en diferentes formas:

- Como reactante, por ejemplo en la hidrólisis de la sacarosa.

- Como solvente en la disolución de los sustratos, de este modo disminuye la rata de velocidad de reacción.
- Puede cambiar la movilidad de los reactantes afectando la viscosidad en un sistema alimenticio.
- Puede formar puentes de hidrógeno o complejos con las especies reactantes, por ejemplo, la rata de oxidación de lípidos se ve afectada por los puentes de hidrógeno de los hidroperóxidos con el agua.
- La estructura de un material sólido puede cambiar sustancialmente por los cambios en el contenido de la humedad.
- En el pardeamiento no enzimático, el agua acelera las reacciones de Maillard facilitando la movilidad de las moléculas; además, el contenido de agua disminuye el efecto del pardeamiento por dilución de las moléculas. La rata de pardeamiento aumenta por lo general con el aumento de  $A_w$ , para valores bajos de ella alcanza un óptimo entre 0.4 y 0.8 y a partir de este valor comienza a disminuir al incrementar la actividad de agua. <sup>[31]</sup> (Figura 9).

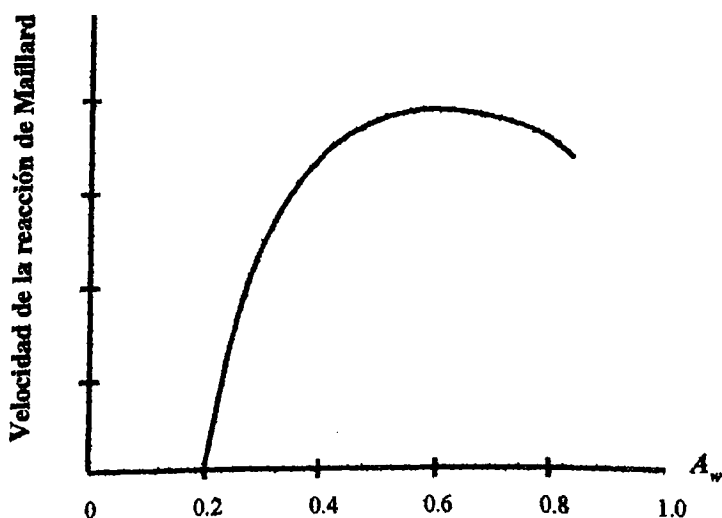


Fig 9. Evolución de la reacción de Maillard con la  $A_w$

- En la oxidación de lípidos se observa una auto-oxidación de los radicales libres de los lípidos insaturados, la aparición de aldehídos, cetonas, alcoholes, glúcidos y otros productos secundarios, tales como epoxihidroperóxidos, los cuales se descomponen para formar productos volátiles. Adicionalmente, los hidroperóxidos y sus productos reaccionan con las proteínas y las enzimas que juegan un papel sobre las membranas celulares. A valores de  $A_w$  por debajo de la monocapa, la rata de oxidación de lípidos disminuye con el incremento de la  $A_w$ , presentando un mínimo en los valores cercanos a la monocapa. A partir de este valor comienza a incrementarse. (Como se observa en la figura 10).

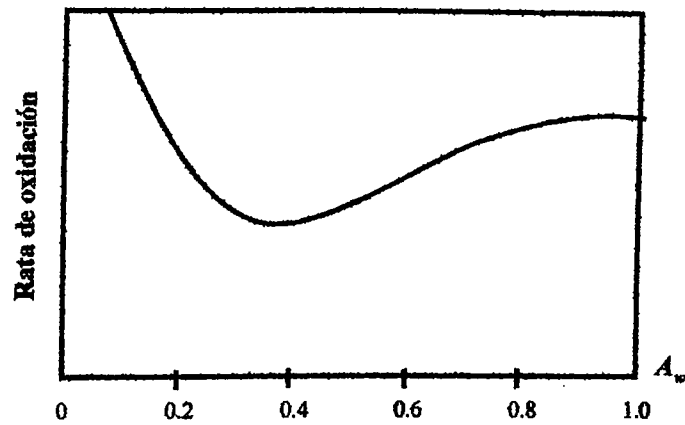


Fig 10. Evolución de la rata de oxidación con la  $A_w$

- La rata de degradación de vitaminas se incrementa con la actividad del agua.

Como se puede observar, la  $A_w$  esta influenciando la mayoría de las reacciones que ocurren en los alimentos, tales como estabilidad de pigmentos, crecimiento de microorganismos, textura etc. [15,31,33]

#### 3.3.2.5.4 Adsorción y desorción. Fenómeno de histéresis

La isoterma de adsorción es la curva de sorción obtenida a partir de un producto seco, mientras que la isoterma de desorción es la obtenida a partir de un alimento húmedo como se muestra en la figura 13.

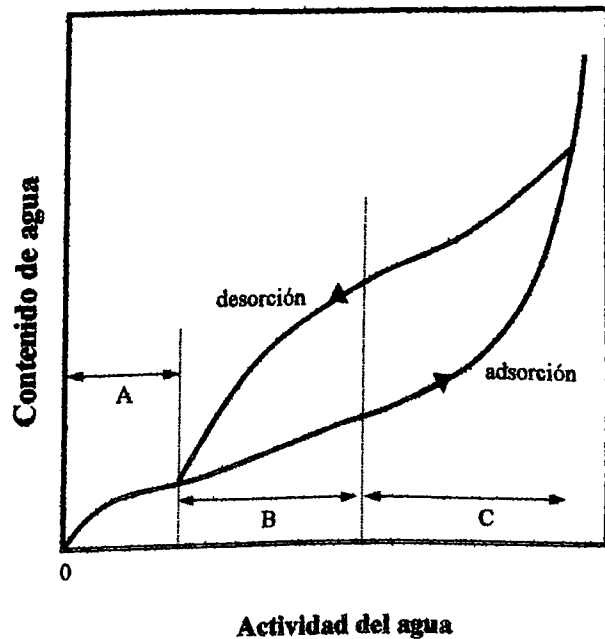


Fig 13 Isoterma de adsorción y desorción

Fuente: *Water Activity. Theory and Applications to Food* [31]

A: agua fuertemente ligada, B: agua debilmente ligada, C: agua libre.

Estas curvas que son teóricamente idénticas, no son superponibles en la práctica con los valores obtenidos por determinaciones experimentales. La no coincidencia entre las dos curvas se denomina fenómeno de histéresis.

Para un producto con el mismo contenido de humedad, el equilibrio de desorción se obtiene a un valor de  $A_w$  más débil que el de la de desorción. <sup>(31)</sup>

Se obtienen diferentes formas de histéresis de acuerdo al tipo de alimento y a la temperatura. En los alimentos con alto contenido de azúcar y pectina, la histéresis ocurre generalmente en la capa monomolecular. La histéresis por lo general no ocurre por encima de 0.65 de  $A_w$ . En algunos productos se presenta hasta 0.85, por ejemplo en los almidones.

Al incrementar la temperatura disminuye el total de histéresis. En general los tipos de cambio dependen del estado inicial del sorbente (amorfo vs cristalino). <sup>[27,31]</sup>

#### *Determinación de las isotermas de sorción.*

Se han desarrollado numerosos modelos matemáticos para la modelación de las curvas de sorción, pero lo más utilizados son el modelo de BET y el de GAB.

#### **Modelo de BET**

Se utiliza para  $A_w$  entre 0.05 y 0.45, limitado para adsorción de agua en la capa monomolecular. La ecuación correspondiente a este modelo es:

$$M_w = \frac{M_{bm} B_{bt} A_w}{(1-a)[1 + (B_{bt} - 1)A_w]} \quad (78)$$

donde  $M_w$  es el contenido de humedad,  $M_{bm}$  es el contenido de agua en la capa monomolecular,  $B_{bt}$  es una constante específica para cada alimento y  $A_w$  es la actividad de agua.

#### **Modelo de GAB**

Es una extensión del modelo de BET, considerado de mejor ajuste en un amplio rango de  $A_w$ . Está representado por la siguiente ecuación:

$$M_w = \frac{Mgm Y K A_w}{(1 - K A_w)(1 - K A_w + Y K A_w)} \quad (79)$$

donde  $M_w$  es el contenido de agua,  $Mgm$  es el contenido de humedad de la capa monomolecular y  $Y$  y  $K$  son constantes relacionadas con la energía de interacción entre las moléculas de la monocapa y la multicapa.

Teóricamente, éstas están relacionadas con una ecuación tipo Arrhenius y se calculan con las siguientes expresiones:

$$Y = \alpha \exp\left[\frac{\Delta H_y}{RT}\right]; \quad K = \beta \exp\left[\frac{\Delta H_k}{RT}\right]; \quad Mgm = \gamma \exp\left[\frac{\Omega}{RT}\right]$$

donde  $\Delta H_y = H_{mo} - H_{m\mu}$ ,  $\Delta H_k = H_L - H_{m\mu}$  y  $H_{mo}$ ,  $H_{m\mu}$ ,  $H_L$ , son respectivamente las entalpías de sorción de la monocapa, la multicapa y de la evaporación del agua.  $T$  es la temperatura en grados Kelvin,  $R$  es la constante de los gases (0.4619 Kj/Kg-°K) y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son factores de acomodación entrópicos.

En el anexo 4, se encuentran los valores de las entalpías y los factores entrópicos para diferentes alimentos.

La figura 14, muestra una curva de adsorción obtenida experimentalmente y una curva obtenida a partir del modelo de GAB, para una leche en polvo a 25°C

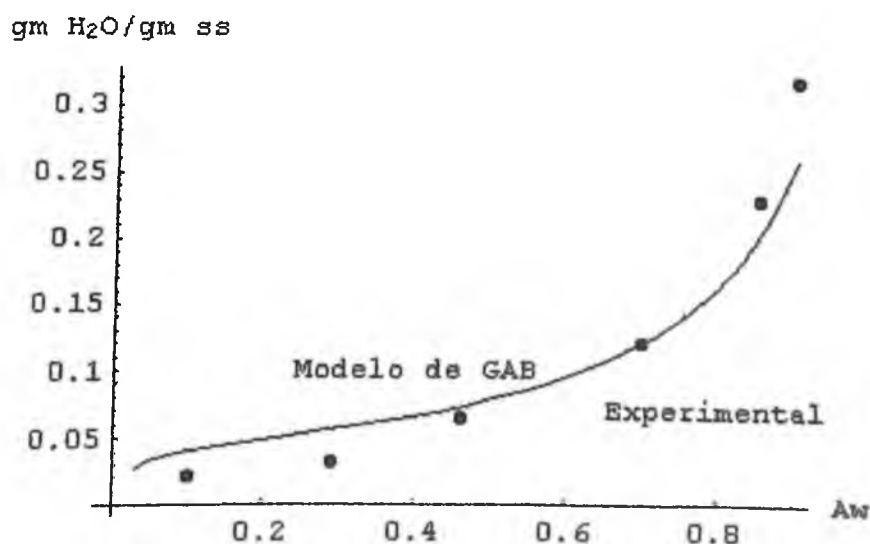


Fig 14. Isotermas de sorción para una leche en polvo a 25°C

La curva experimental se obtuvo utilizando el equipo medidor de actividad del agua Thermoconstanter Novasina en los laboratorios de química de la Universidad Nacional, Sede Manizales.

### 3.3.2.5.5 Aplicaciones de las curvas de sorción en la industria de alimentos:

#### Deterioro de los alimentos

Las isotermas de sorción permiten prever el comportamiento de un alimento después de su tratamiento o almacenamiento, y evaluar los riesgos de deterioro en relación con la oxidación de los lípidos, pardeamiento no enzimático, reacciones enzimáticas y desarrollo de microorganismos. <sup>[27,33]</sup>

### Secado de un producto

Las curvas de sorción permiten determinar el punto final óptimo de secado en relación con la estabilidad del producto, el fenómeno de oxidación de los lípidos y los conceptos de energía. Se puede también determinar el tiempo de secado utilizando la ecuación de secado en función del coeficiente de difusión, como se observa en el siguiente ejemplo.

A 60°C de temperatura y HR del 20%, la papa se deshidrata entre un 80% y un 10%.

Las constantes de velocidad de secado están dadas por:

$$\frac{dm}{dt} = 2.85 \times 10^{-4}, \text{ para } M_w < M_{wc} \quad (80)$$

$$\frac{dm}{dt} = 1.8 \times 10^{-4} (M_w - M_{we}), \text{ } M_{wc} < M_w < M_{we} \quad (81)$$

Donde  $M_w$ : es el contenido de humedad,  $M_{wc}$ : el contenido de humedad crítico y  $M_{we}$  el contenido de humedad en equilibrio

Para determinar el tiempo necesario para secar el producto del 75% al 10% se sigue el siguiente procedimiento:

El contenido de humedad de equilibrio se calcula con el modelo de GAB utilizando los datos del anexo 4. Para la papa los valores a 60°C son:

$$\gamma = 2.57 \times 10^{-2}; \Omega = 121.69; \alpha = 2.489 \times 10^{-4}; \beta = 0.556; \Delta H_y = 1571.4; \Delta H_k = 59.59$$

Se determinan los parámetros:

$$Mgm = 2.570 \times 10^{-2} e^{\frac{121.69}{(0.4619 \times 333)}} = 0.057$$

$$Y = 2.489 \times 10^{-4} e^{\left(\frac{1571.4}{(0.4619 \times 333)}\right)} = 6.806$$

$$K = 0.556 e^{\left(\frac{59.59}{(0.4619 \times 333)}\right)} = 0.819$$

Después de calcular los parámetros, con la ecuación de GAB se calcula el contenido de humedad en equilibrio para una  $A_w$  de 0.2.

$$M_{we} = \frac{Mgm Y K A_w}{(1 - K A_w)(1 - K A_w + Y K A_w)} = \frac{0.057 \times 6.806 \times 0.819 \times 0.2}{[1 - (0.819 \times 0.2)][1 - (0.819 \times 0.2) + (6.806 \times 0.819 \times 0.2)]} = 0.039$$

Combinando las ecuaciones (80) y (81), se determina el contenido de humedad a partir del cual cambia la velocidad de secado  $M_{wc}$ :

$$M_{wc} = \frac{2.85 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-4}} + 0.039 = 2.889$$

El tiempo de deshidratación entre  $M_{wi}$  y  $M_{wc}$  será:

$$\int_{M_{wi}}^{M_{wc}} dm = 2.85 \times 10^{-4} dt$$

$$M_{wi} = \frac{0.75}{0.25} = 3.00$$

$$t = \frac{M_{wi} - M_{wc}}{2.85 \times 10^{-4}} = 389.5 \text{ seg} = 6.49 \text{ min}$$

A partir de este tiempo, la velocidad de secado se da según la ecuación (80), por lo tanto, el tiempo de secado entre  $M_{wc}$  y  $M_{wf}$ , se calcula:

$$\int_{M_{wc}}^{M_{wf}} \frac{dm}{m - mw_e} = 1 \times 10^{-4} dt$$

Resolviendo el sistema anterior se tiene:

$$\ln \frac{M_{wi} - M_{wc}}{M_{wc} - M_{wf}} = 1 \times 10^{-4} t$$

El contenido de humedad final  $M_{wf}$

$$M_{wf} = \frac{0.1}{0.9} = 0.111$$

Reemplazando los valores y despejando  $t$  de la ecuación (81) se obtiene:

$$t = 36784 \text{ seg} \approx 613 \text{ min}$$

El tiempo de secado total:

$$6.49 + 613 = 619.5 \text{ min} \approx 10.32 \text{ horas}^{[27]}$$

### Determinación de la actividad del agua de una mezcla de multicomponentes

Las isoterms de sorción individuales se pueden utilizar para calcular la actividad de agua en equilibrio de un alimento con múltiples componentes. Cuando dos o más productos son mezclados y empacados herméticamente; su presión de vapor se va igualando por difusión dentro de la fase gaseosa. Así, el contenido de agua de los productos de baja actividad de

agua va creciendo a lo largo de la curva de adsorción y al contrario el de los productos de alta actividad de agua va decreciendo a lo largo de la curva de adsorción.

El conocimiento de las curvas de cada producto permite conocer el agua de la mezcla. [6, 31, 33]

En la práctica se asume que no hay interacción entre los componentes, por lo tanto, no hay alteración de la isoterma con la mezcla de los ingredientes, y la temperatura de la mezcla debe ser concordante con la de las isotermas. [6, 27, 29, 31]

Salwin y Slawson, citados por Roa [29] desarrollaron una ecuación para calcular la  $A_w$  en equilibrio de una mezcla:

$$Aw_{mezcla} = \left[ \sum_{i=1}^n (Aw_i \times S_i \times W_i) \right] \quad (82)$$

donde  $A_{w_i}$  es el valor de actividad de agua del componente  $i$ ,  $S_i$  es la pendiente de la isoterma del componente  $i$ ,  $W_i$  es peso del sólido seco del componente  $i$ .

La relación es lineal. Esto ocurre en regiones de baja  $A_w$ , usualmente entre la monocapa y un valor de  $A_w$  de 0.75. En este rango el modelo presenta buen ajuste. [6, 29, 31]

El contenido de humedad puede ser calculado:

$$Mw_{mezcla} = \left[ \sum_{i=1}^n (W_i M_{wi}) \right] / \left[ \sum_{i=1}^n W_{wi} \right] \quad (83)$$

En la figura 15, se muestra la isoterma experimental y la obtenida con el modelo de Salwin de una mezcla 50:50 de albúmina de huevo deshidratada y proteína de soya. [31]

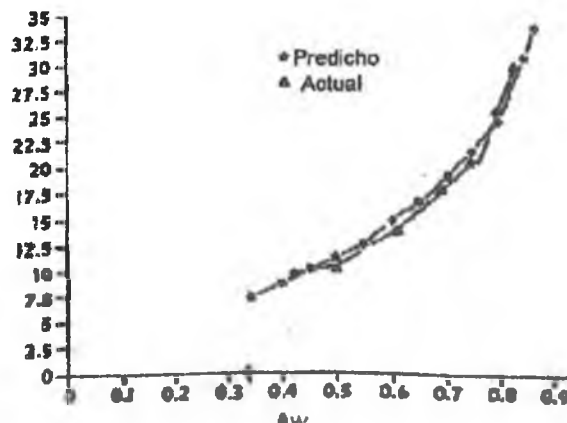


Fig. 15. Curva de adsorción de una mezcla

Como observa en la figura 15, no hay una diferencia apreciable entre la isoterma obtenida experimentalmente y la calculada con el modelo de Salwin, lo que indica una buena aproximación de este a los datos reales.

### **Determinación de las propiedades del empaque**

El empaque permite limitar la transferencia de agua entre la atmósfera del ambiente y el alimento para prolongar la duración de su vida. El conocimiento de las isotermas de adsorción, permite prever la duración de un producto empacado en función del tipo de empaque, el contenido de agua al empacarlo y las condiciones de almacenamiento.

#### **3.3.2.5.6 Las propiedades del empaque y su influencia en la vida de anaquel**

##### *Transferencia del vapor de agua*

El fenómeno de permeabilidad a través del empaque, se estudió en 3.3.2.3. Por simplicidad se asume que la permeabilidad ( $B/X$ ) es constante y las condiciones ambientales tales como, la temperatura y la humedad relativa son constantes.

Se asume que el agua transportada a través del empaque es absorbida por el alimento, por lo tanto:

$$M_w = \frac{W}{W_s}, \quad (84)$$

por consiguiente:

$$W = M_w \times W_s$$

donde,  $W_s$  es el peso del sólido seco,  $M_w$  es el contenido de agua en g de  $H_2O/g$  s.s, y  $W$  la cantidad de agua en la muestra.

El contenido de humedad es determinado por la isoterma de sorción.

Para simplificar, se trata la isoterma como una función lineal:

$$M_w = b A_w + c \quad (85)$$

donde  $M_w$  es el contenido de agua en g  $H_2O/g$  ss,  $A_w$  es la actividad del agua,  $b$  es la pendiente de la isoterma linearizada y  $c$  es la constante.

En la figura 16, se muestran los puntos entre los cuales se lineariza la isoterma

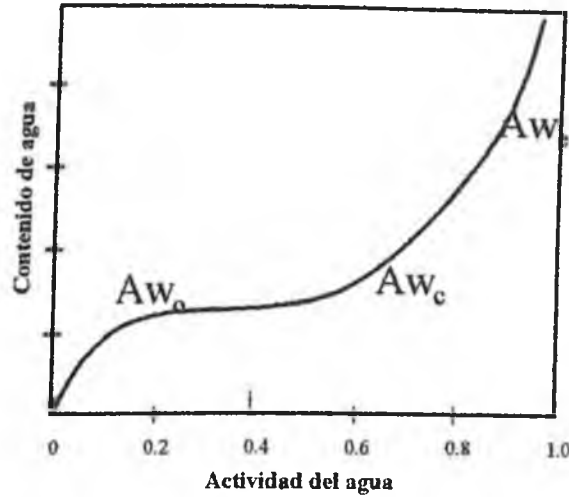


Fig. 16. Isoterma de sorción con los puntos críticos

donde  $A_{w0}$ , corresponde a la actividad del agua inicial;  $A_{wc}$  es la actividad del agua crítica para el producto y  $A_{we}$  es la actividad de agua en el equilibrio.

El cambio del contenido de agua en el tiempo se da por:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dM_w}{dt} \times W_s \quad (86)$$

La ecuación (72), relaciona la actividad del agua con la presión, por sustitución en la ecuación de permeación (60), y expresando la presión en función de la actividad del agua se tiene:

$$\ln \frac{m_e - m_i}{m_e - m_f} = \frac{B \times A \times P_o}{\Delta x \times W_s \times b} \times t \quad (87)$$

donde  $B$  es la permeabilidad,  $A$  es el área del empaque,  $P_o$  es la presión parcial de vapor de agua a la temperatura  $T$ ,  $\Delta x$  es el espesor,  $W_s$  es la masa de sólido seco,  $m_e$  es la humedad en equilibrio,  $m_i$  es la humedad inicial del producto,  $m_f$  es la humedad final y  $b$  es la pendiente de la isoterma de adsorción linearizada.

Con este modelo puede predecirse el tiempo requerido para que el producto investigado llegue a una humedad relativa definida, o predecir el contenido de humedad del producto durante un intervalo de tiempo bajo ciertas características de permeabilidad del empaque. [2.3]

Para un empaque semicurvo,  $A/W_s$  puede ser escrito como:

$$\frac{A}{W_s} = \frac{1}{\rho L}$$

donde  $L$  es la longitud media del empaque y  $\rho$  es la densidad del sólido.

La técnica de linearización es válida para películas delgadas, no porosas, hidrofílicas y con baja solubilidad en agua.

Como este modelo lineariza la isoterma y esto no es válido en ciertas regiones de la curva, se prefiere trabajar con el modelo de GAB para fines prácticos.

La ecuación de predicción puede ser escrita como:

$$\int_{A_{w0}}^{A_{wf}} \frac{1 + K^2(Y-1)A_w^2}{(A_{we} - A_w)(1 - K A_w + Y K A_w)^2} dA_w = \frac{P_0}{MgmYK} \times \frac{B}{\Delta x} \times \frac{A}{W_s} t \quad (88)$$

Donde  $A_w$  es la actividad del agua para el alimento a un tiempo  $t$ , y  $A_{w0}$  es la actividad del agua inicial.

Para facilitar la solución del sistema anterior es posible la utilización de herramientas computacionales como *Mathematica* con la cual se obtiene la siguiente solución a la ecuación (88):

$$\text{Solve} \left[ \int_{A_{w0}}^{A_{wf}} \frac{1 + K^2 (Y - 1) a^2}{(A_w - a) (1 - K a + Y K a)^2} da = \frac{B A P_0}{\Delta x W_s M g m Y K} t, t \right]$$

$$\left\{ \left\{ t \rightarrow \left( 3038.17 \left( 0.000286305 + 0.000110016 A_w + 0.000377255 \log [0.3 - 1. A_w] + 0.018044 A_w^2 \log [0.3 - 1. A_w] - 0.000377255 \log [0.65 - 1. A_w] - 0.018044 A_w^2 \log [0.65 - 1. A_w] \right) \right) / \left( 0.0194231 + 1. A_w \right)^2 \right\} \right\}$$

### 3.3.2.5.7 Simulación de la vida de anaquel

Con los modelos matemáticos propuestos es posible simular la durabilidad de un producto para diferentes condiciones de almacenamiento empaque y presentación.<sup>[11]</sup>

En el siguiente ejemplo se muestra la durabilidad de un alimento variando las condiciones de humedad relativa de almacenamiento entre el 70 y el 90% de HR, utilizando el modelo de GAB y el modelo de linearización.

El objetivo es determinar para este producto con cual de los dos modelos se obtienen resultados más ajustados a la realidad.

El producto tiene las siguientes características: Leche en polvo empacada en unidades de 500 g, en bolsas de polietileno de baja densidad de 15 × 20 cm, con una permeabilidad de 47.4 g-μm/m<sup>2</sup>-d-kPa, con un espesor de 25 μm. El producto tiene una humedad del 3.2% y es almacenado a 25°C. La  $A_w$  crítica para el deterioro es de 0.5<sup>[21]</sup> a 25°C. La presión de vapor del agua a 25 °C es de 3.179 Kpa.

La literatura reporta un tiempo de duración para la leche en polvo entera de 6 meses.<sup>[4]</sup>

### Modelo de GAB

Los parámetros de GAB para la leche en polvo a esta temperatura son:

$$Mgm = 0.043, Y = 56.42, K = 0.929. [27]$$

Para este modelo se requieren los siguientes parámetros:

$Mgm, Y$ y $K$ :	constantes del modelo de GAB
$Aw_0, Aw_f$ :	actividad del agua inicial y final del producto
$B$ :	coeficiente de permeabilidad del empaque.
$A$ :	área del empaque.
$\Delta x$ :	espesor de la película.
$Awe$ :	actividad del agua en equilibrio.
$P_0$ :	presión de vapor del agua a la temperatura de almacenamiento.
$Ws$	Peso de sólido seco.

Con la ecuación (88) se calculó el tiempo de vida media entre 0.7 y 0.95 de  $A_{we}$  utilizando el *Mathematica*, mediante el siguiente procedimiento.

Entrada de variables:

$$Y = 56.42 ; K = 0.929 ; Aw_0 = 0.25 ; Aw_f = 0.5 ; B = 47.4 ;$$

$$A = 0.06 ; \Delta x = 25 ; P_0 = 3.179 ; Ws = 486 ;$$

$$Mgm = 0.043 ;$$

Se define la función (88) en forma de tabla:

$$\text{Table}[\{Aw, \text{Solve}[\int_{Aw_0}^{Aw_f} \frac{1 + K^2 (Y - 1) a^2}{(Aw - a) (1 - Ka + YKa)^2} da = \frac{B A P_0}{\Delta x Ws Mgm Y K} t, t]\}, \{Aw, .7, .95, .05\}] // \text{TableForm}$$

Resolviendo la integral para valores finales de la  $A_w$  entre 0.7 y 0.95, se obtienen los siguientes resultados:

0.7	$t \rightarrow 102.109$
0.75	$t \rightarrow 91.1039$
0.8	$t \rightarrow 82.4636$
0.85	$t \rightarrow 75.4465$
0.9	$t \rightarrow 69.6068$
0.95	$t \rightarrow 64.6552$

Graficando los datos anteriores se obtiene:

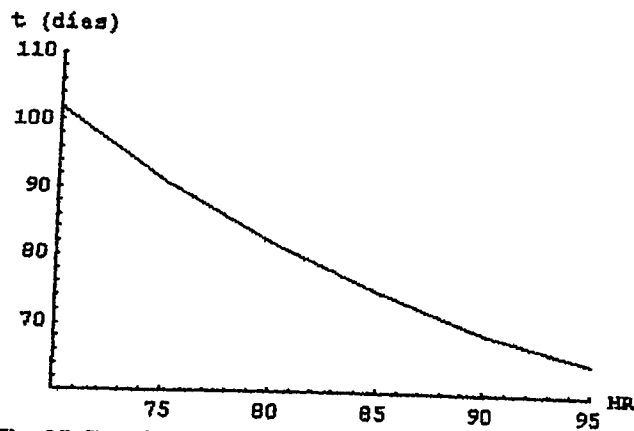


Fig. 17. Durabilidad en función de la HR, modelo de GAB

### Modelo de linearización

De acuerdo a (87):

$$\ln \frac{m_e - m_i}{m_e - m_f} = \frac{B \times A \times P_0}{\Delta x \times W_s \times \alpha} \times t;$$

En el ejemplo se tienen los siguientes valores:

$$m_i = \frac{0.032}{0.968} = 0.033$$

La linearización de la isoterma se hizo con la curva experimental entre  $m_i$  y 0.85 de  $A_w$ , teniendo en cuenta este último valor como en promedio de las condiciones de almacenamiento en el que se está estudiando la durabilidad del producto. La ecuación de la isoterma linearizada es:

$$m[A_w] := \alpha A_w - 0.081.$$

El valor de la pendiente  $\alpha = 0.3055$ ;

Los valores de  $A$ ,  $B$ ,  $W_s$ ,  $P_0$  y  $\Delta x$ , son los mismos que los utilizados en el modelo de GAB.

El valor de  $m_f$  se determinó para la  $A_w$  de 0.5 y el tiempo se calculó para cada valor de  $m_e$  con *Mathematica*, utilizando la siguiente función:

$$t1 = \text{Table}[\text{Solve}[\text{Log}[\frac{m_e[[1, i, 2]] - m_i}{m_e[[1, i, 2]] - m_f}] = \frac{B A P_0}{\Delta x W_s \alpha} t, t], \{i, 6\}] //$$

TableForm

Resolviendo el sistema, se obtiene el valor de la vida media del producto para cada una de las HR de almacenamiento:

$t \rightarrow 204.646$   
 $t \rightarrow 171.09$   
 $t \rightarrow 147.089$   
 $t \rightarrow 129.041$   
 $t \rightarrow 114.965$   
 $t \rightarrow 103.672$

Graficando  $t$  vs.  $HR$ , se obtiene:

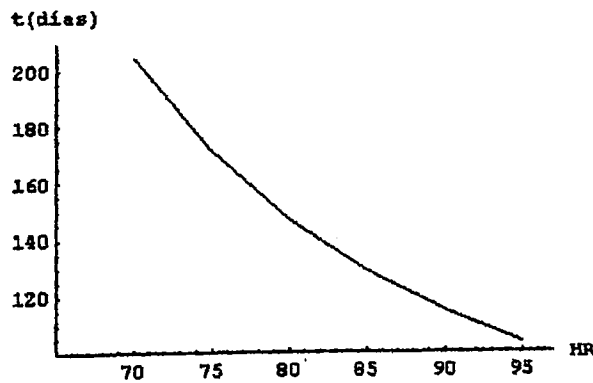


Fig. 18. Durabilidad en función de la HR. Modelo de linearización

Comparando los resultados obtenidos por ambos modelos con el tiempo teórico se llega a las siguientes conclusiones:

Con el modelo de linearización se obtienen valores más ajustados al tiempo de duración estimado para la leche en polvo entera (180 días a 75% de HR)

La desviación del modelo de GAB (102 días) con respecto al valor teórico (180 días), en este caso, se puede atribuir al valor de las constantes que a 25°C, son aplicables en un rango de  $A_w$  entre 0.39 y 0.9 y la actividad de agua inicial del producto está por debajo de éste.

Cuando no sea posible hacer una curva experimental, se recomienda utilizar el modelo de GAB para simular la curva de sorción y linearizarla en el rango en el cual se ajusten las constantes; con la curva linearizada aplicar el modelo lineal (87) para determinar el tiempo de vida útil.

Utilizando el procedimiento anterior se obtuvieron resultados muy similares a los calculados con la curva experimental.

El procedimiento utilizando *Mathematica* fue:

Con el modelo de GAB se calculó la humedad para cada  $A_w$  entre 0.4 y 0.9:

$$mw[A_w] := \frac{Mgm \ Y \ K \ A_w}{(1 - K \ A_w) (1 - K \ A_w + Y \ K \ A_w)}$$

**mw[Aw]**

$$\frac{2.25381 Aw}{(1 - 0.929 Aw) (1 + 51.4852 Aw)}$$

Con esta función se calculan los valores de humedad para cada valor de  $A_w$  entre 0.4 y 0.9 que es el rango de aplicación de las constantes:

```
t2 = Table[{Aw, mw[Aw]}, {Aw, 0.4, .9, 0.1}] //
TableForm
```

0.4	0.0664365
0.5	0.0786909
0.6	0.0958048
0.7	0.121802
0.8	0.166426
0.9	0.261447

Los datos anteriores se ajustan a una línea recta mediante una regresión lineal:

```
m1[Aw_] := Fit[tv, {1, Aw}, Aw]
```

**m1[Aw]**

$$-0.103084 + 0.361257 Aw$$

La pendiente  $\alpha$  para utilizar en el modelo de linearización es:

**m1'[Aw]**

$$0.361257$$

Con la ecuación de la recta se calculan los valores de la  $m_e$  para cada humedad relativa:

```
me1 = Table[{Aw, m1[Aw]}, {Aw, .7, .95, .05}] //
TableForm
```

0.7	0.149796
0.75	0.167859
0.8	0.185922
0.85	0.203985
0.9	0.222048
0.95	0.24011

Con la tabla anterior se obtiene el tiempo de duración para cada *HR* de almacenamiento:

t3 =

$$\text{Table}[\text{Solve}[\text{Log}\left[\frac{\text{me1}[[1, i, 2]] - m_i}{\text{me1}[[1, i, 2]] - m_f}\right] = \frac{B A P 0}{\Delta x W s m 1 '[Aw]} t, t], \{i, 6\}] // \text{TableForm}$$

Los valores obtenidos fueron:

t → 198.298

t → 166.781

t → 143.971

t → 126.681

t → 113.115

t → 102.183

Graficando el valor obtenido con ambas curvas, la experimental y la obtenida mediante el modelo de GAB se obtiene:

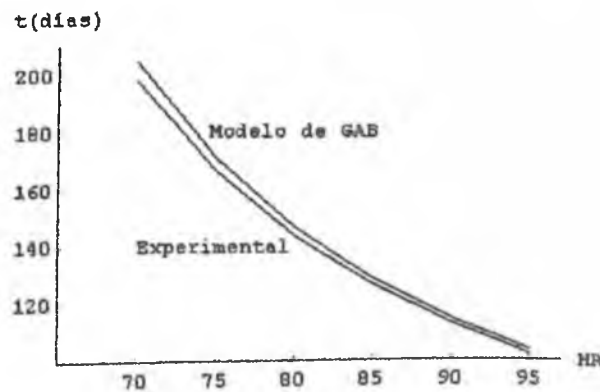


Fig 19. Durabilidad en función de la HR

Como se puede apreciar, no se observa diferencia significativa entre los datos obtenidos utilizando la curva experimental y la del modelo de GAB linearizada en el rango de operación de las constantes.

## 4 ATMOSFERAS MODIFICADAS Y CONTROLADAS

El almacenamiento en atmósfera modificada (AM) y controlada (AC) consiste en sustituir la atmósfera que rodea el producto por otra atmósfera especialmente preparada para cada tipo de alimento, lo que permite controlar mejor reacciones enzimáticas y microbianas, evitando o minimizando las degradaciones que se producen durante los periodos de almacenamiento. Esta es una técnica física que no deja residuos químicos en los alimentos y utiliza una composición gaseosa diferente a la del aire normal (20-21% de O<sub>2</sub>, 0.02-0.03% de CO<sub>2</sub>, 78-79% de N<sub>2</sub> y trazas de otros gases).<sup>[19,25]</sup>

La composición dentro de un tejido está controlada por:

- Velocidad de respiración del producto.
- Producción de etileno
- Permeabilidad de las barreras naturales del tejido a los gases y de las barreras naturales.
- Diferencia de presión parcial de los gases dentro y fuera del tejido.<sup>[37]</sup>

El nivel de tolerancia y de respuesta de los alimentos a dichos sistemas es muy variable, por lo que es importante conocer los niveles de gases óptimos de cada alimento, los posibles riesgos y factores tales como: tipo de producto, variedad, estado fisiológico, composición del sistema alimento-atmósfera, factores morfológicos, genéticos y temperatura de almacenamiento, todo ello con el fin de incrementar y mejorar el uso de la tecnología.<sup>[22]</sup>

### 4.1 EFECTOS METABÓLICOS DE LAS AC Y AM SOBRE LOS PRODUCTOS

Las AC y las AM ejercen influencias sobre los procesos metabólicos de los productos empacados. Las principales son:

- Retarda la respiración
- Acumulación de ácidos.
- Incremento de los azúcares.
- Disminución del nitrógeno soluble en alcohol y proteico.

## **4.2 CONSIDERACIONES FISIOLÓGICAS**

Bajas concentraciones de oxígeno en la atmósfera de almacenamiento reducen la intensidad respiratoria y con ello el metabolismo general del fruto.

Cuando los niveles de CO<sub>2</sub> se incrementan en una atmósfera de almacenamiento, la cantidad de CO<sub>2</sub> se disuelve en las células o se combina con algunos constituyentes celulares, este fenómeno es reversible.

Niveles bajos de O<sub>2</sub> y altos de CO<sub>2</sub> implican los siguientes efectos favorables:

- 1- Aumento del periodo de conservación
- 2- Desaceleración del periodo de maduración.
- 3- Reducción de la pérdida de dureza en la pulpa.
- 4- Degradación lenta de la clorofila.
- 5- Disminución de la pérdida de vitaminas.
- 6- Reducción de la degradación de ácidos y pectinas.
- 7- Reducción de la producción de etileno y volátiles aromáticos.
- 8- Reducción de la degradación de azúcares, almidones y proteínas.
- 9- Disminución del calor de respiración.
- 10- Retraso en el crecimiento de hongos.
- 11- Inhibición de la actividad enzimática.
- 12- Desordenes en el metabolismo de ácidos orgánicos. Especialmente la acumulación de ácido succinico.
- 13- Reducción de la pérdida de peso por transpiración.
- 14- Mantenimiento de la acidez-
- 15- Reducción del desarrollo fúngico a altos niveles.
- 16- Disminución de las reacciones de oxidación.

El cambio de concentración de los gases en la atmósfera durante el almacenamiento puede tener los siguientes efectos negativos:

- 1- Algunas alteraciones del sabor y pardeamiento.
- 2- Daños por asfixia.
- 3- Formación de cavernas en los tejidos.

- 4- Pérdidas de aromas en especial para los porcentajes más bajos de oxígeno.
- 5- Sensibilización de los tejidos a los daños por frío.
- 6- Formación de alcohol.
- 7- Se favorece el desarrollo de bacterias anaeróbicas como el *Clostridium Butulinum*.
- 8- Alteración en la proporción de varios azúcares.
- 9- Favorece el crecimiento de algunos patógenos anaeróbicos.<sup>[24]</sup>

### **4.3 LOS TIPOS DE GASES UTILIZADOS EN AC Y AM**

El proceso utiliza fundamentalmente 3 gases que producen un efecto individual o combinado para mantener la calidad de los alimentos, conservar el producto en estado fresco sin tratamientos químicos o térmicos que se utilizan en otras técnicas de conservación o conjuntamente con estos para prolongar y garantizar un mayor período de conservación. Estos son:

#### **4.3.1 Oxígeno (O<sub>2</sub>)**

En combinación con N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, mantiene la frescura y el color de las carnes rojas y algunos pescados.

Propiedades

- Es un gas en condiciones normales (20 °C y 1kg/cm<sup>2</sup> de presión )
- Incoloro, inodoro e insípido
- A presión atmosférica y temperaturas inferiores a -183°C es transparente y con un ligero color azul claro.
- Se necesita para que tengan lugar las reacciones biológicas de los organismos
- Constituye el 20,94 % del aire
- Sostiene el metabolismo y respiración de frutas y vegetales
- Previene el crecimiento de microorganismos anaeróbicos productores de toxinas
- No es tóxico
- Poco soluble en agua
- Químicamente activo y se combina con otros elementos y compuestos en reacciones exotérmicas.

- Su presencia es imprescindible para que tenga lugar la combustión de los cuerpos
- Mantiene el color de la carne fresca
- Oxida las grasas y aceites dando lugar a sabores y olores rancios

El O<sub>2</sub> puede ser beneficioso en la industria alimentaria en casos como:

- Aceleración de procesos fermentativos
- Oxigenación de aguas de piscifactorias
- Transporte de peces vivos
- Tratamiento de aguas residuales

#### **4.3.2 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**

Junto con N<sub>2</sub> se usa en el envasado de frutas, quesos y platos precocidos; en general, se utiliza en la conservación de productos alimenticios cuyo contacto con el O<sub>2</sub> es perjudicial (carnes, vinos, etc). Se produce de forma natural en la fermentación de productos alimenticios (mosto de uva, cerveza, melazas, zumos) por la acción de levaduras sobre los azúcares dando lugar a alcoholes, ácido acético, ésteres y CO<sub>2</sub>. Se aplica como refrigerante carbonatador conservante y antioxidante.

##### Propiedades

- Gas en condiciones normales (20 °C y 1kg/cm<sup>2</sup> de presión )
- Incoloro, inodoro y con sabor ácido
- Soluble en agua y grasas originando un ligero ácido
- Bacteriostático y fungicida en valores superiores al 10 %.
- No es tóxico, ni inflamable (tóxico solo en altas concentraciones)
- Industrialmente se entrega en estado líquido en cisternas y a baja temperatura, o líquido en botellas de acero a temperatura ambiente.
- Tiene alta capacidad frigorífica (150 Kcal/kg)
- Se difunde fácilmente a través de los empaques
- Sus propiedades se potencian a altas temperaturas
- Realza el sabor de las bebidas al agregarse o al producirse por fermentación natural.

### **4.3.3 Nitrógeno (N<sub>2</sub>)**

Se utiliza mucho en zumos, vinos, mantequilla y nata. Sus cualidades lo hacen el fluido criogénico para los procesos de refrigeración y ultracongelación debido a su inercia química (no ataca, ni reacciona con otros cuerpos); su potencia frigorífica, que no es tóxico y su bajo precio. En forma gaseosa se puede emplear en la conservación y acondicionamiento de productos como: conservación de carnes y pescados, protección de vinos y otras bebidas en el embotellado.

#### **Propiedades**

- Es un gas en condiciones normales (20 °C y 1kg/cm<sup>2</sup> de presión )
- Incoloro, inodoro e insípido
- Constituye el 78,08 % del aire
- Insoluble en agua y grasas
- Desplaza el O<sub>2</sub> atmosférico evitando oxidaciones
- Inhibe el desarrollo de microorganismos aeróbicos
- No inflamable e inerte
- Forma parte de la estructura proteínica de los animales y las plantas
- Poco soluble en agua y otros líquidos
- Se difunde lentamente a través de los empaques y evita el colapso del envase por depresión.

Se considera que una mayor concentración de CO<sub>2</sub> (controlada) alarga la vida del producto, que cierta cantidad de N<sub>2</sub> evita la ruptura del empaque en productos de alto nivel metabólico y que una pequeña proporción de O<sub>2</sub> asegura el buen estado de los alimentos.<sup>[24,34]</sup>

### **4.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS GENERALES DEL ALMACENAMIENTO EN AC Y AM**

- 1- Alarga la vida del producto manteniendo su calidad, al disminuir el proceso de degradación del alimento.
- 2- Evita o reduce la utilización de productos químicos para la conservación.
- 3- Los gases protectores inhiben el crecimiento de microorganismos causantes de las reacciones químicas y la degradación de proteínas y grasas
- 4- Mantiene la frescura del alimento.

## **Desventajas**

- 1- Disminución de la capacidad del producto para desarrollar su sabor y aroma característicos
- 2- Estimulación de algunos desórdenes fisiológicos (Desintegración interna en duraznos y manzanas, inhibición del desarrollo del peridermo y pardeamiento interno en varios productos vegetales).
- 3- Aumento en la sensibilidad a hongos.
- 4- Altos costos de equipos y materiales empleados, de los instrumentos de análisis para su regulación, costos de transporte.
- 5- Maduración anormal. [22.24.34.37]

## **4.5 ATMÓSFERAS CONTROLADAS**

El almacenamiento en AC consiste en depositar el producto en cuartos o bodegas en donde se monitorean estrictamente los niveles de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, humedad relativa y temperatura con el fin de mantener los límites de tolerancia. Para crear una atmósfera controlada el cuarto debe refrigerarse en forma hermética, estar equipado con sistemas para medición y control de las concentraciones deseadas de los gases mediante una válvula para regular el oxígeno y un depurador para controlar el CO<sub>2</sub> y el etileno. El producto puede formar la atmósfera deseada (14 a 20 días) o puede hacerse mediante generadores de atmósfera que lo hacen más rápidamente.

Las AC se utilizan actualmente en forma comercial casi exclusivamente para el transporte de manzanas, peras y coles.[4] Existen varios sistemas y el uso depende del tipo de producto, de la razón del uso y del tiempo de almacenamiento requerido.

**Atmósfera Controlada Convencional (ACC):** Es el sistema tradicional utilizado desde hace aproximadamente 6 décadas. La fruta modifica la atmósfera disminuyendo la concentración de oxígeno y aumentando la de CO<sub>2</sub> por el proceso de respiración hasta que se establece la atmósfera requerida. Se deben de monitorear los niveles de gases todos los días y cuando se establecen los niveles adecuados se empieza el control de los mismos. El nivel de O<sub>2</sub> se mantiene introduciendo aire del exterior del cuarto y el de CO<sub>2</sub> por remoción. En el almacenamiento de manzana se requieren aproximadamente 10 días para establecer las concentraciones de gases deseadas.

**Atmósfera Controlada Rápida (ACR):** Se establece la atmósfera inmediatamente después de sellar el cuarto y se inicia el control. Prolonga más la vida de la fruta y mantiene mejor su calidad, es el sistema más utilizado actualmente durante el almacenamiento de manzanas, peras y coles. Para mantener el control de los gases se utiliza el mismo sistema que en la ACC.

**Atmósferas Controladas de ultra bajo oxígeno (ACBO):** En este sistema se mantienen los niveles de  $O_2$  por debajo del 1% y no se utilizan altos niveles de  $CO_2$ . Los niveles bajos de oxígeno son muy críticos, por lo que se debe utilizar un sistema muy eficiente en su control.

**Atmósferas Controladas de bajo etileno (ACBE):** Las manzanas producen una cantidad alta de etileno. Normalmente se acumulan entre 500 y 1000 p.p.m en los cuartos de ACC y ACR. El etileno puede iniciar sus efectos fisiológicos a concentraciones de 3 p.p.m. al mantener un nivel bajo de este gas se puede preservar la fruta por un tiempo mayor

**Atmósferas Controladas de Baja Presión:** Reduciendo la presión total del aire bajo condiciones de vacío, se produce una reducción en la presión parcial de los gases individuales. Este es un método muy exacto para controlar la concentración de oxígeno y también para acelerar la pérdida del etileno de la atmósfera, sin embargo es una técnica costosa y no permite la adición de otros gases como el  $CO_2$ .

#### **4.5.1 Aspectos que se deben considerar para la construcción de los cuartos de AC**

- 1-Tamaño
- 2- Capacidad de refrigeración; generalmente más que la de un cuarto frío
- 3- Tipo de gas refrigerante, el más utilizado es el freón.
- 5- Aislamiento: Resistencia al calor y al vapor de agua.
- 6- Hermeticidad a los gases
- 7- Fácil acceso durante el almacenamiento
- 8- Sistema de control de los gases.

#### **4.5.2 Generadores para modificar la atmósfera en los cuartos de AC**

- Flama abierta: Se consume el  $O_2$  por medio de la combustión de gas propano
- Quemadores Catalíticos
- Quemadores de amoniaco. El amonio reacciona con el  $O_2$  para producir  $N_2$  e  $H_2$ .
- Nitrógeno líquido, se introduce el nitrógeno líquido o gaseoso para desplazar el  $O_2$
- Malla de carbón molecular: Se pasa aire comprimido a través de una malla de carbón molecular que retiene selectivamente el  $O_2$  y permite el paso del nitrógeno.
- Uso de membranas de fibras huecas: Son membranas semipermeables que separan el  $O_2$  y el  $N_2$  del aire e introducir de nuevo el nitrógeno al cuarto.

### **Sistemas para eliminar el exceso de CO<sub>2</sub>:**

Malla molecular: absorbe el CO<sub>2</sub>

Hidróxido de Calcio (Cal viva): Es el método más común para eliminar el exceso de CO<sub>2</sub> de los cuartos de AC. Las bolsas se colocan directamente en los almacenes o en una capa que se conecta al cuarto a través de tuberías en donde el aire del interior del mismo es obligado a pasar a través de la tubería y pasa por la cal para disminuir los niveles de CO<sub>2</sub> cuando se alcanzan niveles elevados.<sup>[36]</sup>

## **4.6 ATMÓSFERAS MODIFICADAS**

El almacenamiento en atmósfera modificada consiste en crear y mantener la atmósfera alrededor de un producto, sustituyendo el aire por un gas o una mezcla de gases que ofrezcan mejores condiciones para el mantenimiento de la calidad física y microbiológica del producto por un periodo de tiempo mayor, utilizando polímeros flexibles con una permeabilidad variable a los gases y al vapor de agua. El almacenamiento en AM puede utilizarse para productos frescos, procesados o minimamente procesados.

La atmósfera se modifica por medio de la interacción de la respiración del producto y la permeación de los gases a través de la película del empaque.

La atmósfera puede ser creada pasivamente por el alimento, o intencionalmente.

**AM Pasiva:** A través del tiempo se desarrolla en el interior del empaque una atmósfera alta en CO<sub>2</sub> y baja en O<sub>2</sub> como resultado de la respiración del producto. Para mantener una atmósfera adecuada la permeabilidad de la película a los gases deberá ser tal que la velocidad de entrada de O<sub>2</sub> sea compensada por el consumo de éste por el alimento. Al mismo tiempo este deberá ser evacuado del empaque para nivelar la producción de CO<sub>2</sub> como producto de la respiración de alimento y prevenir altos niveles que creen condiciones que puedan ser perjudiciales.

**AM Activa:** El aire que se encuentra en el empaque es removido por medio de vacío y luego reemplazado por una mezcla de gases creando así atmósferas modificada deseada inmediatamente después del empacado. Esta mezcla también puede ser ajustada a través del uso de absorbentes de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y etileno; los absorbentes de etileno garantizan el retraso del pico climatérico en la respiración de algunos frutos, los absorbentes de CO<sub>2</sub> previenen el aumento del CO<sub>2</sub> a niveles perjudiciales.<sup>[19,22]</sup>

### **Modificadores en AM**

Los secuestrantes de gases: Son sustancias sólidas que debido a su alta área superficial tienen la propiedad de retirar y separar varios compuestos en una mezcla gaseosa.

Los secuestrantes se utilizan en bolsas. Para el oxígeno se utiliza especialmente el hierro y el permanganato de potasio se utiliza como absorbente del etileno.<sup>[22]</sup>

#### **4.6.1 Consideraciones tecnológicas**

Para crear y mantener atmósferas modificadas se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- **Tipo de producto:** se debe considerar la calidad, el peso y la actividad metabólica del producto, y su nivel de tolerancia a los diferentes gases.
- **Temperatura de almacenamiento:** Puesto que la respiración es una reacción química, el aumento de la temperatura acelera la respiración aumentando la demanda de oxígeno. Si la permeabilidad del empaque no satisface estas demandas se pueden generar aromas alcohólicos y otros desordenes metabólicos.
- **Técnicas de empaques:** Todas las técnicas de empaque en AM requieren el reemplazo de la atmósfera residual por un gas específico o una mezcla de gases. Esto puede ser realizado por vacío o flujo directo.
- **Técnica al vacío:** El producto empacado es colocado en una cámara en la cual el aire es reemplazado por un gas o una mezcla de gases. El equipo puede proveer un vacío o un semivacío. La ventaja de esta técnica es que el aire es removido completamente; especialmente para productos porosos donde el aire está finamente distribuido dentro del producto y no puede desplazarse por simple flujo de gases.
- **Equipo:** Se utiliza una máquina de formación de envases por calor, a partir de un film continuo, este film toma la forma adecuada según el molde, se llena el envase con el material y se cierra con otra tapa, se produce un vacío que se rompe por inyección de la mezcla gaseosa antes del sellado.
- **Técnica de flujo de gases:** La purga de aire en el embalaje está asegurada por un barrido continuo de gases. La máquina forma un tubo con el film, el gas se inyecta en este tubo justo antes de la película ser cortada y termosellada, formándose envases individuales con la atmósfera protectora en su interior; es de funcionamiento continuo y deja una cantidad de aire residual.
- **La mezcla de gases:** Generalmente se utilizan tres tipos de mezclas:
  - **Tipo I:** Generalmente la suma de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es del 21% y los rangos para CO<sub>2</sub> oscilan entre el 5 y el 9% y para el O<sub>2</sub> entre el 12 y el 16%. El balance se realiza con nitrógeno 79%.
  - **Tipo II:** Tanto el nivel de oxígeno como de CO<sub>2</sub> oscilan entre un 2 y 5%.
  - **Tipo III:** El O<sub>2</sub> es escaso entre el 1 y 2% y el CO<sub>2</sub> menor del 2%, se utiliza para productos particularmente sensibles al CO<sub>2</sub>.
- **El empaque:** se debe tener en cuenta la permeabilidad a los gases y al vapor de agua.
- **Los recipientes metálicos y el vidrio** debido a su rigidez no son considerados buenos materiales para AM ya que ciertos productos como los frutos frescos necesitan respirar;

por eso se utiliza para el envasado películas plásticas que dejan pasar el O<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub> y el aire.<sup>[10,34]</sup>

#### **4.6.2 Permeabilidad de los empaques en AM para productos que respiran**

El empaque de un producto vivo, es un sistema dinámico en el cual ocurren dos procesos principales respiración y transferencia de gases. Simultáneamente se lleva a cabo un consumo de oxígeno por el producto y una emisión de CO<sub>2</sub>, etileno, agua y otros volátiles.

Los requerimientos de permeabilidad de los empaques utilizados en AM se analizan mediante procesos cinéticos. Evaluando la fracción del gas en el interior del empaque en función del tiempo.

Los factores que afectan los empaques en AM son: la tasa de respiración, la producción de etileno, la humedad relativa y la temperatura.<sup>[25]</sup>

### **4.7 APLICACIONES DE SISTEMAS DE AM**

Para almacenar los productos en AM, se empacan en pequeñas porciones y se procede a la sustitución de la atmósfera.

#### **4.7.1 Acondicionamiento de frutas y verduras crudas cortadas.**

Estos son organismos vivos que respiran, algunos realizan la fotosíntesis. Al cortar se aumenta la actividad respiratoria por efecto de la superficie de contacto, se puede provocar crecimiento bacteriano, y se activan las reacciones enzimáticas. Una atmósfera adecuada combinada con refrigeración retrasa el proceso de respiración. La mezcla de gases y el material adecuado se debe estudiar para cada producto en particular

#### **4.7.2 Acondicionamiento de carnes y productos cárnicos**

Para aumentar el período de conservación se utilizan envases individuales con gases protectores que ayudan a su vez a mantener las cualidades organolépticas del producto como menor alteración del color y el sabor. Las atmósferas más utilizadas en carnes contienen del 66% de O<sub>2</sub>, de 25% de CO<sub>2</sub> y 9% de N<sub>2</sub>, para mantener la brillantez y el color rojo que está solo presente cuando hay oxígeno libre que se combina con el pigmento muscular.

Las películas más adecuadas pueden ser laminados de PVC/PE para la base de las bandejas, tapadas con PVC/Poliéster/PE. Se debe combinar con refrigeración de 0-4°C.

La carne empacada no debe exponerse a la luz intensa porque se favorece el enranciamiento de la grasa.

### **4.7.3 Acondicionamiento de pescados y mariscos**

El pescado fresco, aunque se conserve con hielo desde su captura, apenas puede conservarse durante 1 a 3 días. Sin embargo en AM se puede prolongar su vida hasta 13 días evitando la aparición de olores indeseables.

Una atmósfera con 50% de N<sub>2</sub> y 50% de CO<sub>2</sub> permite la conservación durante los 13 días a una temperatura de 0-2°C.

Se deben evitar los golpes excesivos del producto antes del acondicionamiento, ya que ello propicia la actuación enzimática y el desarrollo microbiano. En los pescados blancos (merluzas), es necesaria la presencia de O<sub>2</sub> para el realce del color, sin embargo es conveniente que todas las atmósferas contengan este gas para evitar el desarrollo de bacterias patógenas. El envase es similar al utilizado en carnes.

### **4.7.4 Acondicionamiento de productos de panadería y pastelería**

Estos productos al ser empacados con aire desarrollan mohos, endurecimiento rápido por pérdida de agua, oxidación y enranciamiento de grasas.

Se ha visto que el envasado en AM de estos productos y a temperatura ambiente, pueden prolongar la vida comercial del producto manteniendo sus características de frescura, sabor y aroma.

El CO<sub>2</sub> en porcentajes no inferiores al 20% inhibe el desarrollo de mohos y bacterias.

El N<sub>2</sub> ofrece una protección mecánica contra el aplastamiento y química contra la oxidación.

El pan tratado con CO<sub>2</sub> en un 20% y O<sub>2</sub> menor del 2% tiene mayor estabilidad aromática, bajas pérdidas del contenido de humedad, duración 3-4 veces mayor que la normal.

En los pasteles se usan atmósferas de 20-100% de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y temperatura ambiente.

Pizzas: 20-80% de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y almacenamiento a 4°C. <sup>[23]</sup>

### **4.7.5 Acondicionamiento del café**

Este es uno de los productos en que más se justifica la eliminación del oxígeno, para evitar la oxidación de las grasas y ciertos aromas característicos que se producen durante la torrefacción, la cual lleva consigo la formación de una cantidad importante de CO<sub>2</sub> que se acumula en el interior de las células provocando una cierta hinchazón del producto.

Durante el almacenamiento se puede producir hinchazón del empaque por el desprendimiento del CO<sub>2</sub> que continúa después del cierre. Para evitar estos problemas se puede utilizar nitrógeno para barrer el CO<sub>2</sub> y que su % final dentro del empaque no sea superior al 2%, así se suprime la oxidación y el café conserva todo su aroma y sabor. <sup>[24,34]</sup>

#### 4.7.6 AM RECOMENDADAS PARA ALGUNOS VEGETALES Y FRUTAS

En la tabla 20 se presentan algunas concentraciones de los gases más utilizadas para la conservación de frutas y verduras.

**Tabla No. 20.**  
**Sistemas de AM para algunos tipos de productos**

ALIMENTO	RANGO T EN °C	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Espárragos	0-5	aire	5-10
Frijol	5-10	2-3	5-10
Brócoli	0-5	1-2	5-10
Repollo	0-5	3-5	5-7
Coliflor	0-5	2-5	2-5
Mazorca dulce	0-5	2-4	10-20
Pepino	8-12	3-5	-
Melón	10-12	3-5	-
Lechuga	0-5	2-5	-
Champiñón	0-5	aire	10-15
Espinaca	0-5	aire	10-20
Manzana	0-5	2-3	1-2
Melocotón	0-5	2-3	2-3
Aguacate	5-13	2-5	3-10
Banano	12-15	2-5	2-5
Cereza	0-5	3-10	10-12
Toronja	10-15	3-10	5-10
Kiwi	0-5	2	5
Mango	10-15	5	5
Papaya	10-15	5	10
Pera	0-5	2-3	0-1
Piña	10-15	5	10
Fresa	0-5	10	15-20

Fuente: Ooraikui y Stiles. 1991<sup>[22]</sup>

## 5 ESTUDIO ACELERADO DE VIDA DE ANAQUEL

Los estudios de vida de anaquel acelerada se basan en la aplicación de los principios de la cinética química sobre el efecto de las condiciones ambientales como temperatura, presión, humedad, gases de la atmósfera, luz, tienen sobre la velocidad de la reacción. [30]

### 5.1 MÉTODO ACELERADO DE PREDICCIÓN DE LA DURABILIDAD

Los métodos acelerados de la estimación de la durabilidad son útiles para disminuir el tiempo dedicado a los ensayos de estimación cuando es está estudiando la durabilidad de productos no perecederos. Se basa en someter el producto a condiciones de almacenamiento que aceleren las reacciones de deterioro, las que se denomina abusivas, que pueden ser temperaturas, presiones parciales de oxígeno y contenidos de humedad altos.

Aunque en alimentos deshidratados, el contenido de agua por debajo de la monocapa límite o crítica puede incrementar la velocidad de las reacciones de deterioro, por encima de este valor el incremento hace incontrolable el proceso. [2]

Para productos sensibles al oxígeno, como las grasas, se ha utilizado el método de la bomba de oxígeno, para acelerar las reacciones de oxidación y enranciamiento. Sin embargo, en los alimentos excepto aceites y grasas, la concentración de oxígeno por encima del 5%, no afecta significativamente la velocidad de las reacciones de oxidación. [30]

La variable que más afecta la velocidad de las reacciones de deterioro es la temperatura; los métodos que aceleran el deterioro por efecto de la temperatura se basan en el cumplimiento de la ley de Arrhenius; la ecuación para calcular el efecto de la temperatura sobre la vida media es:

$$t_s = t_0 e^{-\frac{E_A}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_s} \right]} \quad (88)$$

donde:  $t_s$  es el tiempo a la temperatura  $T_s$ ,  $t_0$  es el tiempo a la temperatura  $T_0$ ,  $R$  es la constante de los gases, y  $E_A$  es la energía de activación para la reacción de deterioro. [32]

### 5.2 LIMITACIONES DEL MODELO DE ARRHENIUS

Existen una serie de limitaciones prácticas en las cuales es imposible utilizar las técnicas de abuso térmico para predecir el deterioro a temperaturas más bajas mediante la ley de Arrhenius.

- Los aumentos de temperatura ( $\geq 35^{\circ}\text{C}$ ) pueden causar cambios de fase, por ejemplo la fusión de las grasas, el paso a la fase líquida de compuestos orgánicos y otras reacciones.
- La oxidación de las grasas líquidas es rápida que en la fase sólida, además la separación de fases provoca alteraciones en los mecanismos de transferencia de calor y masa
- A altas temperaturas los carbohidratos pueden cristalizar presentándose una de fases, de lo cual resulta que la el tiempo de vida media predicho es más corto que el real a temeperatura ambiente.
- Cuando varias reacciones química con diferentes energías de activación pudieran ser causantes de las pérdidas de calidad de un producto, al aumentar la temperatura predominan, las reacciones de mayor energía de activación, cuyo desarrollo pudiera inhibir las reacciones de menor energía. Esto sin lugar a dudas altera el mecanismo de deterioro que se produciría a temperaturas más bajas.
- La actividad del agua de los alimentos deshidratados aumenta con la temperatura, para contenidos de humedad constantes. Las reacciones que dependen de esta magnitud incrementan su velocidad por aumentos en virtud de mecanismos más complejos que el descrito por la ley de Arrhenius.
- La solubilidad de los gases, especialmente el oxígeno en agua y en grasas disminuye en un 25% por cada incremento en la temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$ . Por lo tanto, las reacciones de oxidación de las vitaminas A, C y E, así como la oxidación de los ácidos grasos insaturados, disminuyen su velocidad al aumentar la temperatura, lo cual no se explica por la ley de Arrhenius.
- Muchas reacciones como las de pardeamiento no enzimático son altamente dependientes del pH, que en la gran mayoría de los casos está relacionado con la temperatura.
- Si el producto no tiene un envase totalmente impermeable su almacenamiento a altas temperaturas producirá pérdidas de humedad, lo que altera considerablemente el mecanismo de deterioro.
- Las altas temperaturas pueden desnaturalizar las proteínas.
- Durante el proceso de congelación los diferentes solutos se concentran en la fase líquida. Si los estudios de estimación se realizan a temperaturas cercanas al punto de fusión, las reacciones de deterioro se producirán a velocidades relativamente altas.
- Debido a las limitaciones de la ley de Arrhenius, los métodos acelerados de predicción de durabilidad deben estar limitados a las reacciones que involucran mecanismos simples en un alto rango de temperatura.

En la siguiente tabla se muestran los límites de temperatura para algunos alimentos.<sup>[2,30]</sup>

**Tabla No. 21**  
**Límites superiores de temperatura para estudios acelerados de vida de anaquel**

Alimento	Temperatura límite °C
Enlatados	40
Deshidratados	30-45
Congelados	-5

*Fuente: Durabilidad de los Alimentos* <sup>[2]</sup>

## 6 BIBLIOGRAFIA

1. ANDI, COLCIENCIAS. Envases y Empaques para la Conservación de Alimentos. Bogotá 1985
2. CANTILLO, Juan A, FERNANDEZ, Carlos M y otros. Durabilidad de los Alimentos. Métodos de Estimación. Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. La Habana Cuba. 1994.
3. CATALÁ, Ramón, Importancia del Envasado en la Comercialización de Frutas y Hortalizas. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Valencia, España. Documento de Internet. 1998.
4. CENZANO. I. Nuevo Manual de Industrias Alimentarias. A Madrid Vicente Ediciones. España. 1994
5. ENGERLHARDT, Bern. Introduction to Probability an Mathematical Statistics. PWS Publishing Company. Boston. 1992.
6. FENNEMA, Owen and KAAREL, Marcus. Physical Principles of Food Preservation. Marcel Drekker. New York, 1975.
7. FENNEMA, Owen R. Introducción a la Ciencia de los Alimentos. Editorial Reverté. México
8. GACULA, M.C and KUBALA, J.J.. Statistical models for shelf life faailures. J. Food Sci. 40, 410, 1975.
9. GACULA, M.C. The desgin of experiments for shelf life study. Jornal Food Science. 40, 410. 1994.
10. GALVIS, Jesús Antonio. Conservación de mango variedad Tomy atkins en atmósferas modificadas. Simposio Internacional de manejo postcosecha y perspectivas de comercialización de frutas y hortalizas. Bogotá 1995.
11. GONCALVES, L.A. LIMA; J. R y otros. Effect of Different Packaging Conditions of Storage of Roasted and Salted Cachew. Acta Alimentaria, Vol. 27(4), 329-339. 1998.

12. KARES, Marcus. Chemical Effects in Food Stored at Room Temperature. *Jornal of Chemical Education*. Vol. 61, No 4 pag 335. 1984
13. KENNEDY, Jhon B, MEVILLE, Adam. *Estadística para ciencias e ingeniería*. Editorial Harla, México. 1982.
14. KENNET, J. Valentas, ROTSTEIN, Enrique, SING, Paul R. *Handbook of Food Engineering Practice*. CRC Press, New York. 1997.
15. LABUZA, Theodore P. The Effect of Water Activity on Reaction Kinetics of Food Degradation. *Food Technology* 1980. Pag 36-41.
16. LABUZA, T.P. Application of Chemical kinetics to Deterioration of Foods. *Jornal of Chemical Education*. Vol. 61, No 4 pag 348. 1984
17. LEVENSPIEL, Octave. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Editorial Reverté. Barcelona. 1978
18. MAN, C.M.D and JONES, A. A. *Shelf Life Evaluation fo Food..: Blackie Accademic And Professional*, London, 1994
19. MEJIA, M Beatriz. *Conservación de uchuva en atmósferas modificadas*. Tesis ES. Universidad Nacional de Colombia. 1997.
20. MILLER, Irwin, FREUND, Jhon E. *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. Editorial Reverté, México, 1984.
21. NOVASINA Publicaciones Técnicas. *The Water Activity, its Meaning for the food Industry*. 1984.
22. OORAIKUI, B; STILES, M.E. *Modified Atmosphere, Packagin of food*. Univerdiad de Alabama. Canadá 1991.
23. PAINE, Frank A. *Manual del Envasado de Alimentos*. Ediciones A Madrid Vicente. España, 1994.
24. PANTASTICO, E.B. *Fisiología de la postrecolección, manejo y utilización de frutas y hortalizas tropicales y subtropicales*. México Editorial Reverté. 1979.
25. PAVA, R, Mónica. *Empaque y almacenamiento de champiñones bajo la tecnología de atmósferas modificadas*. Tesis ES. Universidad Nacional de Colombia. 1996.

26. PIERRE, Giovanni Luciano. Seminario de Empaques de Alimentos. Universidad Nacional Manizales. 1995.
27. RAHAMAN, Shafiur. Food Properties Handbook. Contemporary Food Science Series. 1995.
28. RIZVI, A.F., TONG, C.H. Fractional Conversion for Determining Texture-Degradation Kinetics of Vegetables. Journal Food Science. Vol 62, No 1 1997, pag 1-7.
29. ROA, V. And TAPIA, M.S. Estimating Water Activity in Systems Containing Multiple Solutes Based on Solute Properties. Journal of Food Science Vol 63, No 4. 1998.
30. ROBERTSOB, Gordon L. Food Packing. Marcel Dekker. New York, 1993.
31. ROCKLAND, Louis, BEUCHAT, Larry R. Water Activity: Theory and Applications to Food. Marcel Dekker, New York. 1987.
32. SAGUY, Israel. Computer Aided Techniques in Food Technology. Marcel Dekker, New York, 1983.
33. STOUVENEL, Aida. CHUZEL, Gerard. Actividad de Agua en los Alimentos. Procesamiento y Conservación mediante su control. Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle. Colombia. 1992.
34. VICENTE, Antonio M. Refrigeración congelación y envasado de alimentos. Ediciones A Madrid Vicente. España. 1994
35. VIDALES, María Dolores. El Mundo del Envase. México 1996.
36. WILLIS, R.H; LEE, P.H. Fisiología y Manipulación de frutas y hortalizas. Postrecolección. Escuela de Tecnología de Alimentos. Editorial Acribia. Mexico 1984.
37. YAHIA, Elhadi. Uso de atmósferas modificadas y controladas como medio de conservación de calidad de frutas y hortalizas. En Simposio Internacional de manejo de postcosecha y perspectivas de comercialización de frutas y hortalizas. Bogotá 1995.

## Anexo 1

### Tabla de valores de la función Gamma

$z$	$\Gamma(z)$	$z$	$\Gamma(z)$	$z$	$\Gamma(z)$	$z$	$\Gamma(z)$
0.10	9.5135	1.55	0.8889	3.00	2.0000	4.45	10.8548
0.15	6.2203	1.60	0.8935	3.05	2.0955	4.50	11.6317
0.20	4.5908	1.65	0.9001	3.10	2.1976	4.55	12.4720
0.25	3.6256	1.70	0.9086	3.15	2.3069	4.60	13.3813
0.30	2.9916	1.75	0.9191	3.20	2.4240	4.65	14.3655
0.35	2.5461	1.80	0.9314	3.25	2.5493	4.70	15.4314
0.40	2.2182	1.85	0.9456	3.30	2.6834	4.75	16.5862
0.45	1.9681	1.90	0.9618	3.35	2.8272	4.80	17.8379
0.50	1.7725	1.95	0.9799	3.40	2.9812	4.85	19.1951
0.55	1.6161	2.00	1.0000	3.45	3.1463	4.90	20.6674
0.60	1.4892	2.05	1.0222	3.50	3.3234	4.95	22.2652
0.65	1.3848	2.10	1.0465	3.55	3.5133	5.00	24.0000
0.70	1.2981	2.15	1.0730	3.60	3.7170	5.05	25.8843
0.75	1.2254	2.20	1.1018	3.65	3.9358	5.10	27.9318
0.80	1.1642	2.25	1.1330	3.70	4.1707	5.15	30.1575
0.85	1.1125	2.30	1.1667	3.75	4.4230	5.20	32.5781
0.90	1.0686	2.35	1.2031	3.80	4.6942	5.25	35.2116
0.95	1.0315	2.40	1.2422	3.85	4.9857	5.30	38.0780
1.00	1.0000	2.45	1.2842	3.90	5.2993	5.35	41.1991
1.05	0.9735	2.50	1.3293	3.95	5.6368	5.40	44.5988
1.10	0.9514	2.55	1.3777	4.00	6.0000	5.45	48.3038
1.15	0.9330	2.60	1.4296	4.05	6.3912	5.50	52.3428
1.20	0.9182	2.65	1.4852	4.10	6.8126	5.55	56.7478
1.25	0.9064	2.70	1.5447	4.15	7.2669	5.60	61.5539
1.30	0.8975	2.75	1.6084	4.20	7.7567	5.65	66.7997
1.35	0.8912	2.80	1.6765	4.25	8.2851	5.70	72.5276
1.40	0.8873	2.85	1.7494	4.30	8.8553	5.75	78.7845
1.45	0.8857	2.90	1.8274	4.35	9.4710	5.80	85.6217
1.50	0.8862	2.95	1.9108	4.40	10.1361	5.85	93.0961

*Fuente: Tabla generada en Mathematica*

## ANEXO 2

TABLA 1-15 Ordenadas y áreas entre valores de las abscisas de  $-z$  y  $+z$  de la curva de distribución normal

$z$	$X$	$Y$	$A$	$1 - A$	$z$	$X$	$Y$	$A$	$1 - A$
0	$\mu$	0.3989	0.0000	1.0000	$\pm 1.50$	$\mu \pm 1.50\sigma$	0.1295	0.8664	0.1336
$\pm 0.05$	$\mu \pm 0.05\sigma$	.3988	.0099	0.9601	$\pm 1.55$	$\mu \pm 1.55\sigma$	.1200	.8789	.1211
$\pm .10$	$\mu \pm .10\sigma$	.397	.0797	.9203	$\pm 1.60$	$\mu \pm 1.60\sigma$	.1109	.8904	.1096
$\pm .15$	$\mu \pm .15\sigma$	.394	.1192	.8808	$\pm 1.65$	$\mu \pm 1.65\sigma$	.1023	.9011	.0989
$\pm .20$	$\mu \pm .20\sigma$	.391	.1585	.8415	$\pm 1.70$	$\mu \pm 1.70\sigma$	.0940	.9109	.0891
$\pm .25$	$\mu \pm .25\sigma$	.387	.1974	.8026	$\pm 1.75$	$\mu \pm 1.75\sigma$	.0863	.9199	.0901
$\pm .30$	$\mu \pm .30\sigma$	.381	.2358	.7642	$\pm 1.80$	$\mu \pm 1.80\sigma$	.0790	.9281	.0719
$\pm .35$	$\mu \pm .35\sigma$	.375	.2737	.7263	$\pm 1.85$	$\mu \pm 1.85\sigma$	.0721	.9357	.0643
$\pm .40$	$\mu \pm .40\sigma$	.368	.3108	.6892	$\pm 1.90$	$\mu \pm 1.90\sigma$	.0656	.9416	.0574
$\pm .45$	$\mu \pm .45\sigma$	.361	.3473	.6527	$\pm 1.95$	$\mu \pm 1.95\sigma$	.0596	.9488	.0512
$\pm .50$	$\mu \pm .50\sigma$	.352	.3829	.6171	$\pm 2.00$	$\mu \pm 2.00\sigma$	.0540	.9545	.0455
$\pm .55$	$\mu \pm .55\sigma$	.343	.4177	.5823	$\pm 2.05$	$\mu \pm 2.05\sigma$	.0488	.9596	.0404
$\pm .60$	$\mu \pm .60\sigma$	.333	.4515	.5485	$\pm 2.10$	$\mu \pm 2.10\sigma$	.0440	.9643	.0357
$\pm .65$	$\mu \pm .65\sigma$	.323	.4843	.5157	$\pm 2.15$	$\mu \pm 2.15\sigma$	.0396	.9684	.0316
$\pm .70$	$\mu \pm .70\sigma$	.312	.5161	.4839	$\pm 2.20$	$\mu \pm 2.20\sigma$	.0355	.9722	.0278
$\pm .75$	$\mu \pm .75\sigma$	.301	.5467	.4533	$\pm 2.25$	$\mu \pm 2.25\sigma$	.0317	.9756	.0244
$\pm .80$	$\mu \pm .80\sigma$	.290	.5763	.4237	$\pm 2.30$	$\mu \pm 2.30\sigma$	.0283	.9786	.0214
$\pm .85$	$\mu \pm .85\sigma$	.278	.6047	.3953	$\pm 2.35$	$\mu \pm 2.35\sigma$	.0252	.9812	.0188
$\pm .90$	$\mu \pm .90\sigma$	.266	.6319	.3681	$\pm 2.40$	$\mu \pm 2.40\sigma$	.0224	.9836	.0164
$\pm .95$	$\mu \pm .95\sigma$	.254	.6579	.3421	$\pm 2.45$	$\mu \pm 2.45\sigma$	.0198	.9857	.0143
$\pm 1.00$	$\mu \pm 1.00\sigma$	.242	.6827	.3173	$\pm 2.50$	$\mu \pm 2.50\sigma$	.0175	.9876	.0124
$\pm 1.05$	$\mu \pm 1.05\sigma$	.230	.7063	.2937	$\pm 2.55$	$\mu \pm 2.55\sigma$	.0154	.9892	.0108
$\pm 1.10$	$\mu \pm 1.10\sigma$	.218	.7287	.2713	$\pm 2.60$	$\mu \pm 2.60\sigma$	.0136	.9907	.0093
$\pm 1.15$	$\mu \pm 1.15\sigma$	.206	.7499	.2501	$\pm 2.65$	$\mu \pm 2.65\sigma$	.0119	.9920	.0080
$\pm 1.20$	$\mu \pm 1.20\sigma$	.194	.7699	.2301	$\pm 2.70$	$\mu \pm 2.70\sigma$	.0104	.9931	.0069
$\pm 1.25$	$\mu \pm 1.25\sigma$	.183	.7887	.2113	$\pm 2.75$	$\mu \pm 2.75\sigma$	.0091	.9940	.0060
$\pm 1.30$	$\mu \pm 1.30\sigma$	.171	.8064	.1936	$\pm 2.80$	$\mu \pm 2.80\sigma$	.0079	.9949	.0051
$\pm 1.35$	$\mu \pm 1.35\sigma$	.160	.8230	.1770	$\pm 2.85$	$\mu \pm 2.85\sigma$	.0069	.9956	.0044
$\pm 1.40$	$\mu \pm 1.40\sigma$	.150	.8385	.1615	$\pm 2.90$	$\mu \pm 2.90\sigma$	.0060	.9963	.0037
$\pm 1.45$	$\mu \pm 1.45\sigma$	.139	.8529	.1471	$\pm 2.95$	$\mu \pm 2.95\sigma$	.0051	.9968	.0032
$\pm 1.50$	$\mu \pm 1.50\sigma$	.130	.8664	.1336	$\pm 3.00$	$\mu \pm 3.00\sigma$	.0044	.9973	.0027
					$\pm 4.00$	$\mu \pm 4.00\sigma$	.0001	.99994	.00006
					$\pm 5.00$	$\mu \pm 5.00\sigma$	.000001	.999999	.0000006
$\pm 0.000$	$\mu$	0.3989	.0000	1.0000	$\pm 1.036$	$\mu \pm 1.036\sigma$	0.2331	0.7000	0.3000
$\pm .126$	$\mu \pm 0.126\sigma$	.3958	.1000	0.9000	$\pm 1.282$	$\mu \pm 1.282\sigma$	.1755	.8000	.2000
$\pm .253$	$\mu \pm .253\sigma$	.3963	.2000	.8000	$\pm 1.645$	$\mu \pm 1.645\sigma$	.1031	.9000	.1000
$\pm .385$	$\mu \pm .385\sigma$	.3704	.3000	.7000	$\pm 1.960$	$\mu \pm 1.960\sigma$	.0584	.9500	.0500
$\pm .524$	$\mu \pm .524\sigma$	.3477	.4000	.6000	$\pm 2.576$	$\mu \pm 2.576\sigma$	.0145	.9900	.0100
$\pm .674$	$\mu \pm .674\sigma$	.3178	.5000	.5000	$\pm 3.291$	$\mu \pm 3.291\sigma$	.0018	.9990	.0010
$\pm .842$	$\mu \pm .842\sigma$	.2800	.6000	.4000	$\pm 3.891$	$\mu \pm 3.891\sigma$	.0002	.9999	.0001

**ANEXO 3**  
Prueba de Kolmogorov-Smirnev

$n$	$\alpha = 20\%$	$\alpha = 10\%$	$\alpha = 5\%$	$\alpha = 2\%$	$\alpha = 1\%$
	0.	0.	0.	0.	0.
1	900	950	975	990	995
2	684	776	842	900	929
3	565	636	708	785	829
4	493	565	624	689	734
5	447	509	563	627	669
6	410	468	519	577	617
7	381	436	483	538	576
8	359	410	454	507	542
9	339	387	430	480	513
10	323	369	409	457	486
11	308	352	391	437	468
12	296	338	375	419	449
13	285	325	361	404	432
14	275	314	349	390	418
15	266	304	338	377	404
16	258	295	327	366	392
17	250	286	318	355	381
18	244	279	309	346	371
19	237	271	301	337	361
20	232	265	294	329	352
21	226	259	287	321	344
22	221	253	281	314	337
23	216	247	275	307	330
24	212	242	269	301	323
25	208	238	264	295	317
26	204	233	259	290	311
27	200	229	254	284	305
28	197	225	250	279	300
29	193	221	246	275	295
30	190	218	242	270	290
35	177	202	224	251	269
40	165	189	210	235	252
45	156	179	198	222	238
50	148	170	188	211	226
55	142	162	180	201	216
60	136	155	172	193	207
65	131	149	166	185	199
70	126	144	160	179	192
75	122	139	154	173	185
80	118	135	150	167	179
85	114	131	145	162	174
90	111	127	141	158	169
95	108	124	137	154	165
100	106	121	134	150	161
Aproximación para $n$ grande	$1.07/\sqrt{n}$	$1.22/\sqrt{n}$	$1.36/\sqrt{n}$	$1.52/\sqrt{n}$	$1.63/\sqrt{n}$

ANEXO 4

Values of Mgm,  $\alpha$ ,  $\Delta H_r$ ,  $\beta$ ,  $\Delta H_k$ ,  $\gamma$ , and  $\Omega$  for different food materials

Material	T. range	a range	$\alpha$	$\Delta H_r$ (kJ/kg)	$\beta$	$\Delta H_k$ (kJ/kg)	$\gamma$	$\Omega$	REF
----------	----------	---------	----------	-------------------------	---------	-------------------------	----------	----------	-----

A

Carrot	10-80d	0.05-0.80	6,532x10 <sup>-2</sup>	440.0	0.512	85.40	5.009x10 <sup>-1</sup>	-224.40	7
Cabbage	0-37 d	0.05-0.80	9,400x10 <sup>-5</sup>	1389.3	0.766	34.97	3.809x10 <sup>-1</sup>	-222.80	7
Coffee <sup>a</sup>	20-80i	0.10-0.90	2,170x10 <sup>-2</sup>	908.1	1.291	-38.37	1.100x10 <sup>-2</sup>	152.60	5
Paper <sup>b</sup>	0-60i	0.10-0.92	7,980x10 <sup>-3</sup>	1005.0	0.960	-5.71	2.576x10 <sup>-2</sup>	85.40	3
Nut <sup>c</sup>	20-60d	0.11-0.97	2,120x10 <sup>-2</sup>	951.0	0.850	4.70	4.847x10 <sup>-3</sup>	280.40	4
Potato	40-70d	0.05-0.88	9,202x10 <sup>-12</sup>	-611.1	2.178	-142.03	5.250x10 <sup>-5</sup>	1005.10	6
Potato	10-80i	0.05-0.90	6,609x10 <sup>-1</sup>	528.4	0.606	53.33	2.489x10 <sup>-2</sup>	123.60	7
Raisin	15-60d	0.11-0.86	7,449x10 <sup>-3</sup>	700.4	1.349	-47.74	1.315x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Raisin	15-60d	0.11-0.92	1,700x10 <sup>-4</sup>	1244.4	1.770	-85.00	1.250x10 <sup>-1</sup>	0.00	2
Fig	15-60d	0.11-0.86	2,040x10 <sup>-4</sup>	1267.5	1.223	-29.56	9.657x10 <sup>-2</sup>	0.00	1
Fig	15-60d	0.11-0.92	0,500x10 <sup>-4</sup>	1400.0	1.770	-86.11	1.170x10 <sup>-1</sup>	0.00	2
Fruit <sup>d</sup>	15-60d	0.11-0.86	1,414x10 <sup>-3</sup>	902.2	1.388	-53.46	1.335x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Prune	15-60d	0.11-0.92	0,700x10 <sup>-4</sup>	1328.0	1.820	-91.67	1.330x10 <sup>-1</sup>	0.00	2
Apricot	15-60d	0.11-0.86	4,750x10 <sup>-3</sup>	670.5	1.360	-48.20	1.262x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Apricot	15-60d	0.11-0.92	1,100x10 <sup>-4</sup>	1172.2	2.130	-113.89	1.510x10 <sup>-1</sup>	0.00	2
Apricot	20-40d	0.51-0.95	9,900x10 <sup>-1</sup>	20.6	1.980	-101.80	0.120x10 <sup>-2</sup>	636.59	13
Currant	15-60d	0.11-0.86	2,743x10 <sup>-2</sup>	414.6	1.680	-83.01	1.786x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Cowpea	25-70d	0.33-0.86	3,351x10 <sup>-2</sup>	640.1	1.882	-128.47	2.139x10 <sup>-2</sup>	223.50	8
Oilseed	20-40d	0.11-0.95	2,000x10 <sup>-2</sup>	704.3	1.250	-35.38	4.130x10 <sup>-2</sup>	81.43	13
Green bean	20-40d	0.19-0.95	6,000x10 <sup>-2</sup>	504.9	1.140	-25.00	1.600x10 <sup>-2</sup>	199.81	13

D

Carrot	30-60d	0.10-0.90	5.940x10 <sup>-5</sup>	1605.6	0.080	305.00	2.120x10 <sup>-1</sup>	0.00	11
Nut <sup>e</sup>	20-60d	0.11-0.97	6,900x10 <sup>-3</sup>	1083.0	1.056	-30.30	1.732x10 <sup>-3</sup>	453.36	4
Potato	40-70d	0.05-0.88	2,489x10 <sup>-4</sup>	1571.4	0.556	59.59	2.570x10 <sup>-2</sup>	121.68	6
Potato	30-60d	0.10-0.90	1,860x10 <sup>-5</sup>	1894.4	0.057	375.00	8.700x10 <sup>-2</sup>	0.00	11
Raisalli	15-60d	0.11-0.86	5,189x10 <sup>-3</sup>	799.1	1.061	-8.37	1.090x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Fig	15-60d	0.11-0.86	3,950x10 <sup>-4</sup>	1144.7	1.104	-19.83	1.192x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Prune	15-60d	0.11-0.86	3.080x10 <sup>-4</sup>	1158.8	1.106	-15.30	1.158x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Apricot	15-60d	0.11-0.86	1,200x10 <sup>-3</sup>	912.3	1.343	-46.22	1.288x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Currant	15-60d	0.11-0.86	2.510x10 <sup>-4</sup>	1430.9	1.370	-57.60	1.409x10 <sup>-1</sup>	0.00	1
Garlic	20-70d	0.11-0.85	4,300x10 <sup>-1</sup>	188.2	0.510	-52.80	4.300x10 <sup>-3</sup>	19.93	9
Pepper <sup>f</sup>	30-60d	0.10-0.90	1,460x10 <sup>-5</sup>	1855.6	0.056	364.40	2.110x10 <sup>-1</sup>	0.00	11
MCC	100-150d	0.20-0.90	4.148x10 <sup>-5</sup>	155.3	0.167	303.75	2.851x10 <sup>-2</sup>	22.52	10
Onion	30-60d	0.10-0.90	2.300x10 <sup>-5</sup>	1805.6	0.058	357.20	2.020x10 <sup>-1</sup>	0.00	11
Potato <sup>g</sup>	100-150d	0.20-0.90	4.951x10 <sup>-2</sup>	1121.2	6.195	1641.61	1.232x10 <sup>-1</sup>	-105.53	10
Tomato	30-60d	0.10-0.90	1.990x10 <sup>-5</sup>	1916.7	0.055	372.20	1.820x10 <sup>-1</sup>	0.00	11
Jam <sup>h</sup>	25-35d	0.10-0.85	2.720x10 <sup>-5</sup>	1216.7	4.090	-193.30	7.800x10 <sup>-2</sup>	0.00	12
Jam <sup>k</sup>	25-35d	0.10-0.85	0.800x10 <sup>-4</sup>	1444.4	3.880	-100.60	5.440x10 <sup>-2</sup>	0.00	12

<sup>a</sup> Roasted and ground; <sup>b</sup> Grease resistance;

<sup>c</sup> In-shell (Macadamia Integrifolia); <sup>d</sup> direct method;

<sup>e</sup> A: Adsorption; D: Desorption; <sup>f</sup> starch; <sup>g</sup> indirect method;

<sup>h</sup> ferbar brand (75% quince fruit and (25% apple or pear);

initial sugar content: 63.6% (wet, basis);

<sup>k</sup> Tapada nova brand (75% quince fruit and (25% apple or pear);

initial sugar content: 71.4% (wet, basis); <sup>i</sup> Green