

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**



“PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE CHIFLES DE PLÁTANOS (*Musa paradisiaca*) MEDIANTE MODELOS MATEMÁTICOS”

Presentada por:

JAIME EDUARDO BASILIO ATENCIO

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER SCIENTIAE EN
TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

Lima – Perú

2015

“PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE CHIFLES DE PLÁTANOS (*Musa paradisiaca*) MEDIANTE MODELOS MATEMÁTICOS”

RESUMEN

Se realizó el modelamiento de la vida útil de chifles de plátano a diferentes condiciones de almacenamiento, obteniéndose un *software* para predecir la vida útil considerando dos factores de calidad: pérdida de crocantez por ganancia de humedad y rancidez oxidativa. La ganancia de humedad fue modelado con la isoterma de sorción, ley de Fick y ley de Henry. El modelo obtenido fue integrado por el método de Simpson para obtener el tiempo de vida que es tiempo para llegar a la actividad de agua crítica (a_{wc}) que fue obtenido por evaluación sensorial. Se encontró que la isoterma de sorción es de tipo II ajustándose mejor al modelo Smith ($R^2 > 0,99$), la a_{wc} es 0,4676, el tiempo de vida predicha por ganancia de humedad oscila entre 41,5 a 386,2 días, disminuyendo cuando la temperatura, humedad relativa y permeabilidad del empaque aumentan. La determinación de tiempo de vida por rancidez se realizó por pruebas aceleradas a 30, 40, 50 y 55°C, evaluándose el valor de peróxido (PV), determinándose el orden de reacción (n), velocidad de reacción (K) y la energía de activación (Ea), estableciéndose el modelo de deterioro, con el valor inicial y el límite de valor de peróxido de 10 meq O_2 /kg se realizó la predicción de vida útil. Encontrándose que la cinética de formación de peróxidos es de primer orden y la Ea es 8,4980 kcal/mol, el tiempo de vida predicha por valor de peróxidos oscila entre 23,6 y 49,3 días en el rango de temperatura de 15 a 30°C, disminuyendo cuando la temperatura aumenta. Los valores predichos a 25°C fueron: $K_{25^\circ C} = 0,000654 \text{ h}^{-1}$ y tiempo de vida 29,96 días.

Palabras claves: Vida útil, Isotermas, Textura, Chip de plátanos, Modelamiento.

“SHELF LIFE PREDICTION THE BANANA (*Musa paradisiaca*) CHIPS, USING MATHEMATICALS MODELS”

ABSTRACT

Shelf life modeling was realized for banana chip at different storage conditions, obtained a software that to predict the shelf life, considering two factors of quality: crunchiness loss for gain of moisture and rancid oxidative. The gain of moisture was modeled with sorption isotherm, Fick's law and Henry's law. The model obtained was integrated using the method of Simpson to get shelf life that it is time to arrive critical water activity (a_{wc}) which was obtained by sensory evaluation. It was found that the sorption isotherm of type II is better fitted to Smith model ($R^2 > 0,99$), the a_{wc} was 0,4676, the shelf life predicted by moisture gain ranges from 41,5 to 386,2 days, decreasing when temperature, relative humidity and permeability of the material increase. The determination of shelf life for rancidity was conducted for accelerated test at 30, 40, 50 and 55 °C, evaluating the peroxide value (PV), determining the reaction order (n), reaction rate (K) and activation energy (Ea), establishing the deterioration of model, with the initial value and value limit peroxide of 10 meq O_2/kg shelf life prediction was realized. Finding that the peroxide formation kinetics is first-order and Ea is 8,4980 kcal/mole, the shelf life predicted by peroxide value between 23,6 and 49,3 days in the temperature range of 15 at 30 °C decreasing as the temperature increases. The predicted values at 25 °C were: $K_{25^\circ C} = 0,000654 h^{-1}$ and 29,96 days shelf life.

Key words: Shelf Life, Isotherms, Texture, Banana Chip, Modeling.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

| | |
|--|----|
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| II. REVISION DE LITERATURA | 3 |
| 2.1 Aspectos generales de los chifles de plátano | 3 |
| 2.2 Proceso de fritura | 3 |
| 2.2.1 Cambios en las grasas y reacciones del aceite durante la fritura | 4 |
| 2.2.2 Temperatura y duración de fritura | 6 |
| 2.2.3 Factores que afectan la absorción de aceite en los alimentos fritos..... | 6 |
| 2.3 Oxidación de lípidos | 8 |
| 2.4 Actividad de agua | 10 |
| 2.5 Isoterma de sorción | 11 |
| 2.5.1 Definición | 11 |
| 2.5.2 Efecto de la temperatura | 13 |
| 2.5.3 Importancia de las isotermas de sorción | 13 |
| 2.6 Crocantez de alimentos..... | 14 |
| 2.7 Vida útil de alimentos..... | 17 |
| 2.7.1 Definición | 17 |
| 2.7.2 Medición de la vida útil | 18 |
| 2.7.3 Métodos de estimación de vida útil | 20 |
| 2.7.4 Vida de anaquel de los alimentos empacados..... | 21 |
| 2.8 Modelación del tiempo de vida en anaquel de alimentos | 24 |
| 2.8.1 Modelamiento por cinética de deterioro | 24 |
| 2.8.2 Modelamiento por cinética de ganancia de humedad | 31 |
| III. MATERIALES Y METODOS | 39 |
| 3.1 Lugar de ejecución..... | 39 |
| 3.2 Materia prima | 39 |
| 3.3 Materiales..... | 39 |
| 3.4 Reactivos..... | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5 Equipos | 40 |
| 3.6 Métodos de análisis..... | 40 |
| 3.6.1 Análisis químico proximal..... | 40 |
| 3.6.2 Determinación de isotermas de sorción | 40 |
| 3.6.3 Análisis reológico (textura)..... | 41 |
| 3.6.4 Determinación de valor de peróxido (PV) por medida de oxidación de hierro (FOX) | 41 |
| 3.7 Metodología experimental | 42 |
| 3.7.1 Predicción de vida útil por ganancia de humedad | 42 |
| 3.7.2 Predicción de vida útil por oxidación de lípidos, por pruebas aceleradas | 49 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 53 |
| 4.1 Caracterización químico proximal de los chifles de plátano | 53 |
| 4.2 Evaluación reológica de textura..... | 54 |
| 4.3 Isotermas de sorción | 56 |
| 4.4 Predicción de vida útil de chifles de plátano por ganancia de humedad, mediante modelos matemáticos | 60 |
| 4.4.1 Determinación de los parámetros y bondad de ajuste de los modelos matemáticos de isotermas de sorción..... | 60 |
| 4.4.2 Determinación de la actividad de agua crítica (a_{wc})..... | 62 |
| 4.4.3 Validación del Modelo Matemático de ganancia de humedad | 67 |
| 4.4.4 Predicción de la vida útil de chifles de plátano por ganancia de humedad, a diferentes condiciones de almacenamiento y permeabilidad de empaque | 69 |
| 4.5 Predicción de vida útil de chifles de plátano en función de oxidación de lípidos, por pruebas aceleradas..... | 72 |
| 4.5.1 Elaboración de chifles de plátano | 72 |
| 4.5.2 Evaluación de peróxidos durante el almacenamiento | 73 |
| 4.5.3 Determinación de la constante de velocidad de reacción (K), y orden de la reacción (n) de formación de peróxidos..... | 75 |
| 4.5.4 Determinación de la energía de activación por la ecuación de Arrhenius, para la constante de velocidad de reacción (K) de peróxidos | 77 |

| | |
|--|----|
| 4.5.5 Predicción de vida útil de chifles de plátano en función del valor de peróxido (PV)..... | 78 |
| V. CONCLUSIONES | 81 |
| VI. RECOMENDACIONES | 82 |
| VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 83 |
| VIII. ANEXOS | |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1: Mecanismo de oxidación de lípidos..... | 9 |
| Tabla 2: Parámetros GAB, y funciones de absorción para almendras asadas, chips de plátano, maní y pasas | 12 |
| Tabla 3: Fórmulas de calidad en función del tiempo y tiempo de vida media para diferentes órdenes de reacción (n)..... | 28 |
| Tabla 4: Energías de activación para sistemas de reacción en alimentos..... | 30 |
| Tabla 5: Composición químico proximal y a_w de chifles de plátano de diferentes marcas, expresado en porcentaje en base húmeda..... | 53 |
| Tabla 6: Parámetros de textura del chifle de plátano a diferentes actividades de agua, obtenido con el Texturometro Broofield..... | 56 |
| Tabla 7: Isoterma de sorción de chifles de plátano marca C, a diferentes temperaturas..... | 56 |
| Tabla 8: Isoterma de sorción de chifles de plátano marca B, a diferentes temperaturas..... | 57 |
| Tabla 9: Isoterma de sorción de chifles de plátano marca A, a diferentes temperaturas..... | 57 |
| Tabla 10: Parámetros de los modelos de sorción de humedad a 25, 35 y 40 °C, de chifles de plátano marca C..... | 60 |
| Tabla 11: Parámetros de los modelos de sorción de humedad a 25, 35 y 40 °C, de chifles de plátano marca B..... | 61 |
| Tabla 12: Parámetros de los modelos de sorción de humedad a 25, 35 y 40 °C, de chifles de plátano marca A | 61 |
| Tabla 13: Variación de humedad en base seca (M), de chifles de plátano, en ambiente con solución saturada de cloruro de sodio y agua pura | 63 |
| Tabla 14: Comparación de medias, de la evaluación sensorial de la crocantez de chifles de plátano a diferentes actividades de agua | 65 |
| Tabla 15: Condiciones experimentales usados para validar los modelos matemáticos de predicción de ganancia de humedad..... | 67 |
| Tabla 16: Evaluación de la ganancia de humedad durante el almacenamiento, para la validación de modelo matemático | 68 |
| Tabla 17: Tiempo de vida útil de chifles de plátano, predicha bajo diferentes condiciones de humedad relativa, temperatura de almacenamiento | |

| | |
|---|----|
| y permeabilidad de empaque | 70 |
| Tabla 18: Balance de materia durante el proceso de elaboración de chifles de plátano | 72 |
| Tabla 19: Variación del valor de peróxidos (PV) en chifles de plátano, almacenado a diferentes temperaturas | 73 |
| Tabla 20: Valor de peróxidos a diferentes temperaturas de almacenamiento, hasta 502 horas de almacenamiento..... | 75 |
| Tabla 21: Modelo de cinética de deterioro de orden cero: $PV = PV_0 + K.t$ | 75 |
| Tabla 22: Modelo de cinética de deterioro de primer orden: $\ln(PV) = \ln(PV)_0 + K.t$ | 76 |
| Tabla 23: Modelo de cinética de deterioro de segundo orden: $1 / (PV) = 1 / (PV)_0 - K.t$ | 76 |
| Tabla 24: Constante de velocidad de reacción (K) de peróxidos del chifle de plátano, para los diferentes órdenes de reacción y diferentes temperaturas..... | 77 |
| Tabla 25: Ecuaciones de Arrhenius para los diferentes órdenes de reacción de la formación de peróxidos | 77 |
| Tabla 26: Valores de K estimados y predicción de vida útil de chifles de plátano a diferentes temperaturas, teniendo como factor de calidad la formación de peróxidos..... | 79 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Mecanismo de permeación | 33 |
| Figura 2: Soporte para análisis de textura | 41 |
| Figura 3: Metodología experimental para la predicción de la vida útil de chifles de plátano, por ganancia de humedad..... | 42 |
| Figura 4: Ficha de evaluación sensorial, para determinar la actividad de agua crítica del chifle de plátano..... | 44 |
| Figura 5: Diagrama de flujo del <i>software</i> para predicción de vida útil de chifles de plátano empacado en bolsa de polipropileno determinado por ganancia de humedad | 48 |
| Figura 6: Metodología experimental para la predicción de la vida útil de chifles de plátano, por oxidación de lípidos..... | 49 |
| Figura 7: Diagrama de flujo del <i>software</i> para predicción de vida útil de chifles de Plátano empacado en bolsa de polipropileno, determinado por oxidación de Lípidos | 52 |
| Figura 8: Reograma del chifle de plátano a diferentes actividades de agua, promedio de 5 repeticiones)..... | 55 |
| Figura 9: Isotermas de adsorción de humedad de chifles de plátano marca “C”, a diferentes temperaturas | 58 |
| Figura 10: Isotermas de adsorción de humedad de chifles de plátano marca “B”, a diferentes temperaturas | 58 |
| Figura 11: Isotermas de adsorción de humedad de chifles de plátano marca “A”, a diferentes temperaturas..... | 59 |
| Figura 12: Cinética de adsorción de humedad de chifles de plátano, en ambiente con solución saturada de cloruro de sodio..... | 64 |
| Figura 13: Análisis de regresión de los valores sensoriales de crocantez de chifles de plátano a diferentes actividades de agua..... | 66 |
| Figura 14: Evaluación de la ganancia de humedad de chifles de plátano en almacenamiento, para la validación del modelo matemático | 68 |
| Figura 15: Variación del valor de Peróxidos en chifles de plátano, almacenado a diferentes temperaturas..... | 74 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo 1: Determinación de valor de peróxido (PV), por método de oxidación de hierro .. | 90 |
| Anexo 2: Resultado de la evaluación sensorial de la crocantez de chifles de plátano a diferentes niveles de actividad de agua..... | 92 |
| Anexo 3: Resultado del análisis de varianza (ANVA), de la evaluación sensorial | 93 |
| Anexo 4: Programa en microcomputadora, de predicción de vida útil, para el factor de calidad de humedad y oxidación de lípidos | 93 |

I. INTRODUCCIÓN

La vida útil de un alimento se define como, el periodo en que este retiene un nivel aceptable de calidad desde el punto de vista sensorial y de inocuidad, depende de la formulación, procesamiento, empaquetado y de las condiciones de almacenamiento.

Durante el almacenamiento, dos atributos de calidad de los chifles de plátano pueden alcanzar un estado indeseable, la pérdida de crocancia por ganancia de humedad y la rancidez por la oxidación de lípidos, entonces se considera que ha alcanzado el fin de su vida útil.

Actualmente, los consumidores demandan alimentos de calidad aceptable lo cual esperan que se mantenga entre la producción y el consumo. De allí, la urgencia de que los productores de alimentos deben contar con los medios necesarios para predecir la vida útil de un determinado alimento (Kilcast y Subramanian, 2000).

En la producción de chifles de plátano a nivel nacional, a escala semiindustrial y artesanal, se obtiene chifles a diferentes niveles de humedad, empaquetados en bolsas de polipropileno, y son almacenados a diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa, la mayoría de ellos no cuentan con fecha de vencimiento y registro sanitario.

En el presente trabajo de investigación se establecieron los modelos matemáticos que permiten predecir el tiempo de vida útil de los chifles de plátano, considerando dos factores de calidad: pérdida de crocancia por ganancia de humedad, y rancidez oxidativa por oxidación de lípidos. En la pérdida de crocancia se consideró como límite de vida útil la actividad de agua crítica (Condezo, 2002) en la cual el chifle pierde textura, y en la oxidación de lípidos se consideró como límite de vida útil el valor de peróxidos de 10 meq O_2 /kg de grasa.

El objetivo de la presente investigación fue proporcionar a los productores de chifles de plátano, un programa de computadora que realice la predicción de vida útil de chifles de plátano, bajo diferentes condiciones de almacenamiento de humedad relativa y temperatura.

La investigación tuvo como objetivos específicos:

- Establecer modelos matemáticos para predecir la vida útil de chifles de plátano a diferentes condiciones de almacenamiento.
- Desarrollar un *software* que permita predecir la vida útil de chifles de plátano.
- Validar el modelo matemático de predicción de ganancia de humedad de chifles de plátano.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Aspectos generales de los chifles de plátano.

Noor y Augustion (1984) manifiestan que hay un interés considerable en el desarrollo comercial de *chips* de plátano obtenido por fritura de plátano verde. Como en otros *snacks* fritos, la vida útil de los *chips* de plátano depende de la velocidad de oxidación de lípidos que resulta en la rancidez del producto.

Jackson *et al.* (1996) y Ammawath *et al.* (2001) mencionan que los *chips* de plátano, son *snacks* fritos muy populares en muchos países. Jackson *et al.* (1996) señalan que debido al crecimiento de la producción de *snacks*, el procesamiento de *chips* de plátanos tienden a convertirse en una industria importante en los países donde se producen los plátanos.

2.2 Proceso de fritura.

La fritura es un proceso de transferencia simultánea de calor y masa. El calor se transfiere desde el aceite al alimento. El agua que sale del alimento, una parte del agua se evapora y la otra parte es reemplazada por el aceite en el alimento. Los factores que afectan el calentamiento y la transferencia de masa son las propiedades térmicas y fisicoquímicas del alimento y el aceite, la geometría del alimento y la temperatura del aceite (Krokida *et al.*, 2000).

Sharma *et al.* (2003) mencionan que el proceso de fritura por inmersión, implica cambios químicos y físicos en los alimentos que incluyen gelatinización de almidones, desnaturalización de proteínas, vaporización de agua y formación de corteza.

Vitrac *et al.* (2002) sostienen que la operación de fritura es poco conocido, especialmente en el caso de sistemas muy delgadas tales como papas fritas. Los *chips* de menos de 3 mm de espesor tienen una considerable superficie específica y altas tasas de transferencia de calor y deshidratación durante la fritura, acompañado de rápidos cambios en la textura y color, junto con una alta absorción de aceite.

Freír implica varios mecanismos estrechamente relacionados, como la transferencia convectiva y difusiva de calor y masa, además de las reacciones y transformaciones químicas y fisicoquímicas. Un modelo matemático se ha propuesto para productos gruesos (como las papas fritas) que se pueden dividir en dos regiones: una costra seca fina y un núcleo húmedo.

En el caso de los *chips*, la corteza está limitada por un frente de vaporización en movimiento, alcanza rápidamente el centro geométrico de la rebanada y se mantiene en el secado. Hasta la actualidad, el comportamiento (transferencia de masa y calor, reacciones y transformaciones) de rodajas finas se ha estudiado en relación con las variables de proceso para muy pocos productos con almidón, principalmente rodajas de papa.

Lawson (1999) sostiene que el alimento absorbe grasa durante el proceso de fritura, normalmente del 4 al 30 por ciento del peso final del alimento frito. En la mayoría de los alimentos, la mayor proporción de esta grasa absorbida tiende a acumularse cerca de la superficie del alimento frito. Esta grasa añade una textura deseable al alimento y le proporciona una calidad comestible satisfactoria. La cantidad de grasa absorbida se ve afectada por el tiempo de fritura, el área superficial, el contenido final de humedad y la naturaleza del alimento (por ej., los tipos de materiales de empanado y rebozados empleados).

Rungsinee (2011) manifiesta que la fritura es un proceso de deshidratación que implica la transferencia de calor y masa, además diferentes cambios químicos se producen durante la fritura, tales como la gelatinización del almidón y desnaturalización de la proteína, el pardeamiento superficial, la evaporación rápida del agua y la absorción de aceite. Freír generalmente se produce a altas temperaturas causando la absorción de una gran cantidad de grasa, lo que podría ser hasta 50 por ciento del peso total del alimento frito, lo que se ha convertido en un problema de salud asociados con la obesidad y la enfermedad cardíaca coronaria.

2.2.1 Cambios en las grasas y reacciones del aceite durante la fritura.

Las grasas empleadas en la fritura por inmersión experimentan gradualmente ciertos cambios químicos durante su uso. Los cambios más importantes son (a) formación de color, (b) oxidación, (c) polimerización e (d) hidrólisis. Además de estas

transformaciones químicas, se observa otros cambios físicos como el desarrollo de olor y sabor.

a. Formación de color.

Todos los alimentos que se fríen portan sustancias (por ej. azúcares, almidones, proteínas, fosfatos, compuestos de azufre y metales traza) durante el proceso de fritura estos materiales extraídos, se doran y/o reaccionan con el aceite y causan el oscurecimiento del mismo. Cuando un alimento se fríe, parte del aceite es absorbido por el alimento, este aceite absorbido debe ser reemplazado por aceite nuevo, a mayor velocidad de renovación menor nivel de oscurecimiento. En algunas operaciones en la que la velocidad de renovación es lo suficientemente rápida, el aceite o grasa nunca tiene que ser desechado, se alcanza entonces el nivel de color equilibrado para cada sistema específico (Lawson, 1999).

b. Oxidación.

Cuanto mayor sea la temperatura mayor será la velocidad de oxidación, la mayoría de los alimentos pueden freírse a 177°C, en algunos casos la temperatura puede ser por encima de 204°C pero un tiempo pequeño 1-2 minutos. Para mantener el nivel de oxidación al mínimo es importante usar aceite de buena calidad, mantener la temperatura tan baja como sea posible, seguir las normas de fritura que permitan la máxima velocidad de renovación del aceite, evitar la contaminación con cobre y eliminar las partículas del alimento que se encuentran en el aceite de fritura (Lawson, 1999).

c. Polimerización.

Una oxidación excesiva a menudo va acompañada de una polimerización, en el proceso de fritura se forman varios productos de descomposición, algunos de estos productos son volátiles a temperatura de fritura y tienen escasa responsabilidad en el desarrollo de polímeros, entre ellos se encuentran peróxidos, monoglicéridos y diglicéridos, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Los productos de descomposición no volátiles son compuestos polares, monómeros (cíclicos y no cíclicos), dímeros, trímeros y otros compuestos de alto peso molecular (Lawson, 1999).

d. Hidrólisis.

Fennema (2000) menciona que la hidrólisis de los enlaces éster de los lípidos (lipólisis) se produce por acción enzimática (lipasas) o por calentamiento en presencia de agua y tiene por consecuencia la liberación de ácidos grasos. El enriquecimiento en ácidos grasos libres durante la fritura suele acompañarse de un descenso en el punto de humo y en la tensión superficial del aceite, así como una merma de la calidad del producto frito (Fennema, 2000; Lawson, 1999).

2.2.2 Temperatura y duración de fritura.

La mayoría de los alimentos se fríen correctamente en una proporción aceite/producto de 4,5 kg de aceite por cada 450 g de producto, en un intervalo de temperatura de 163-191°C, las temperaturas próximas a 204°C suelen producir un pardeamiento superficial antes de que el interior del alimento este completamente cocido. La fritura nunca debe realizarse a temperaturas superiores a 204°C. En la actualidad con freidoras de recuperación rápida rara vez es necesario superar los 177°C, en algunos sistemas puede justificarse una temperatura más elevada cuando el tiempo de inmersión del alimento es solo 1-2 minutos, este tipo de sistema esta normalmente asistido por sistemas de filtrado continuo y de renovación muy rápida del aceite de fritura (Lawson, 1999).

2.2.3 Factores que afectan la absorción de aceite en los alimentos fritos.

Sharma *et al.* (2003) manifiestan que al aumentar la temperatura de fritura disminuye la absorción de aceite, sin embargo, en muchos casos, aumentar la temperatura de fritura no siempre resulta beneficioso, ya que en el intervalo de 160 a 200°C el tiempo de fritura es independiente de la temperatura de fritura. Una relación de superficie/masa más grande aumenta la absorción de aceite. Si se escalda o disminuye el nivel de humedad del alimento antes del freído, se disminuye la absorción de aceite.

Garayo *et al.* (2002) consideran que en los últimos años, los consumidores prefieren productos bajos en grasas, freír al vacío puede ser una opción para la producción de alimentos con bajo contenido de aceite, con textura y de sabor con características deseadas. Debido a la disminución de la presión preferiblemente por debajo de 50 Torr (6,65 kPa) los puntos de ebullición del aceite y agua de los alimentos disminuye. La fritura al vacío plantea algunas ventajas que incluyen: (1) puede reducir el contenido de aceite en el producto frito, (2) se puede conservar el color natural, sabores del producto debido a la

baja temperatura y contenido de oxígeno durante el proceso, y (3) tiene menos efectos adversos sobre la calidad del aceite.

Bertolini *et al.* (2008) manifiestan que una alternativa para reducir la absorción de aceite en alimentos fritos, es el uso de recubrimientos comestibles que reducen el contenido de aceite debido a sus propiedades de barrera de lípidos, se ha demostrado la eficacia de diversos recubrimientos en la reducción de la absorción de aceite tales como los hidrocoloides, gelán y derivados de celulosa.

Rungsinee (2011) señala que la absorción de aceite en los productos fritos podría reducirse mediante el uso de hidrocoloides como recubrimientos comestibles y modificando el proceso de fritura como la centrifugación al vacío. Encontró que los *chips* de plátano recubierto con goma de guar y xantano al 1,5 por ciento redujo la absorción de aceite, la aplicación de diferentes polisacáridos (alginato, carboxi metil celulosa y pectina) reducen la absorción de aceite en hojuelas de plátano frito entre 2 y 17 por ciento, y la combinación del recubrimiento con la centrifugación dio una mayor reducción de absorción en comparación a las muestras control, manteniendo una buena calidad del producto y con bajo contenido de aceite.

Rungsinee (2011) indica que la absorción de aceite se ve afectado por varios factores tales como la temperatura y el tiempo de fritura, la composición de alimentos (por ejemplo, la humedad, sólidos, contenido de grasa y proteína), la porosidad, el tratamiento previo (escaldado y secado) y la calidad del aceite.

Rungsinee (2011) sostiene que la fritura al vacío a baja presión y temperatura reduce la cantidad de aceite absorbido y la oxidación del aceite de fritura, la absorción de aceite se produce al mismo tiempo que el agua se evapora de las muestras. Sin embargo, el proceso de fritura al vacío todavía implica una cierta cantidad de absorción de aceite. Una manera adicional para reducir el contenido de aceite de los productos fritos es mediante la aplicación de una velocidad más alta de centrifugación en la etapa de post fritura.

2.3 Oxidación de lípidos.

El término rancidez se usa para describir los diferentes mecanismos a través de los cuales se altera los lípidos y se ha dividido en dos grupos: lipólisis o rancidez hidrolítica y autooxidación o rancidez oxidativa (Badui, 1999).

Sharma *et al.* (2003) señalan que la oxidación lipídica que se produce en el cuerpo se llama peroxidación mientras que si la oxidación ocurre en los alimentos se llama autooxidación, ambas se consideran nocivas.

Noor y Augustion (1984) y Nerin *et al.* (2008) sostienen que la oxidación de los alimentos con alto contenido de lípidos como los *snacks* fritos, es un serio problema que limitan su almacenamiento, pues resulta en rancidez organoléptica desarrollando sabores desagradables, también causa otros efectos indeseables como es la decoloración y pérdida nutricional. Nerin *et al.* (2008) mencionan que la oxidación causa la destrucción de los ácidos grasos esenciales y de las vitaminas liposolubles A, D, E y K.

Fennema (2000) señala que los factores que afectan a la oxidación lipídica son: composición en ácidos grasos, ácidos grasos libres, concentración de oxígeno, temperatura, área superficial, agua, orientación molecular, estado físico, energía radiante, emulsificación, prooxidantes (metales) y antioxidantes.

Abdullah y Colakoglu (2007) mencionan que el aceite de soya contiene 0,02-0,07 por ciento de ácidos grasos libres, alrededor de 0,1 y 1,2 por ciento de mono - diglicéridos. Encontró para oxidación del aceite de soya una cinética de primer orden y no se vió afectada por la adición de monooleina, ácido esteárico o hierro. La constante de velocidad fueron $2,55 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Noor y Augustion (1984) evaluaron la efectividad de los antioxidantes (BHA) y (BHT) en prolongar la vida útil del *chip* de plátano almacenado a 65 y 25°C (ambiente) en función a la determinación de peróxidos, p-anisidina, valor de acidez y iodo, $E_{1\text{cm } 1\%}$ a 232 y 268 nm del extracto de aceite de los *chips*, encontrando que el BHT fue más efectivo que el BHA. Nerin *et al.* (2008) manifiestan que las regulaciones internacionales tienden a establecer más restricciones a su utilización, actualmente el BHA, BHT, TBHQ y galato de propilo se limitan a aproximadamente 200 mg kg^{-1} de alimento por el Codex Alimentarius.

Fennema (2000) indica que la oxidación de lípidos en alimentos que contienen grasas produce preocupaciones económicas en la industria alimentaria, porque da lugar a la aparición de sabores y olores anómalos denominados “rancios”. El mecanismo de la autooxidación es bastante compleja, la reacción de la cadena radical libre comprende tres fases: (1) iniciación o formación de radicales libres, (2) propagación o de radicación de los radicales libres entre si y (3) terminación o de constitución de productos no radicales. Este mecanismo de oxidación se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Mecanismo de oxidación de lípidos.

| Etapa | Reacción | Productos |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Iniciación: | $RH \rightarrow R + H$ | Radical libre |
| Propagación: | $R + O_2 \rightarrow ROO$ | Radical de hidroperóxido |
| | $ROO + RH \rightarrow R + ROOH$ | Hidroperóxido |
| Terminación: | $R + R \rightarrow RR$ | |
| | $R + ROO \rightarrow ROOR$ | |
| | $ROO + ROOR \rightarrow ROOR + O_2$ | |
| | $RO + R \rightarrow ROR$ | |
| | $2RO + 2ROO \rightarrow 2ROOR + O_2$ | |

Fuente: Badui (2006).

Noor y Augustion (1984) manifiestan que los antioxidantes incorporados en la fritura estabiliza la oxidación y prolongan la vida útil del producto, sin embargo predecir la estabilidad de los productos y la efectividad de los antioxidantes es complicado porque los diferentes alimentos muestran sus propios patrones de deterioro.

Abdullah y Colakoglu (2007) señalan que la oxidación de lípidos, es un proceso de degradación en el doble enlace de los ácidos grasos insaturados, produciendo la oxidación a través de una reacción en cadena de radicales libres llamada autooxidación, que pueden ser evocados por la energía solar o térmica, catalizado por metales, enzimas, especies no radicales y radicales de oxígeno ($1O_2$, O_3 , H_2O_2 , $ROOH$, O^{2-} , $\cdot OH$, $RO\cdot$, ROO).

Thurgood *et al.* (2007) sostienen que la oxidación lipídica es más pronunciada en los aceites poliinsaturados, se produce en presencia de la luz, oxígeno, altas temperaturas y

puede ser catalizada por metales. Los radicales libres se forman como productos de reacción intermedios y luego transformándose en aldehídos y cetonas que son responsables de las características de sabor no deseables.

Thurgood *et al.* (2007) aseguran que la cinética de oxidación de grasas y aceites pueden ser estudiados por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para calcular los parámetros cinéticos de oxidación tales como las energías de activación (E_a), la constante de velocidad (K) y el término pre-exponencial (Z) mediante la ecuación de Arrhenius.

Thurgood *et al.* (2007) mencionan que para controlar y predecir las reacciones de oxidación en productos a base de lípidos, es necesario entender la relación entre la composición química de los sistemas de lípidos y su cinética de oxidación. La constante de velocidad de oxidación calculada a partir de la ecuación de Arrhenius se puede utilizar para predecir la estabilidad a la oxidación de los lípidos

2.4 Actividad de agua.

La actividad de agua en alimentos es un parámetro fisicoquímico relacionado con la interacción de las moléculas de agua y los componentes no acuosos presentes – disponibilidad de agua – (Badui, 2006; Fennema, 2000). Bell y Labuza (2000) definen la actividad de agua como:

$$a_w = \frac{f}{f^o} \cong \frac{p}{p^o} \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

a_w : Actividad de agua.

f y p : Fugacidad y presión de vapor del agua en el alimento, respectivamente.

f^o y p^o : Fugacidad y presión del vapor del agua pura, respectivamente.

Rungsinee (2011) determinó que todos los *chips* de plátano tenían valores bajos de a_w aproximadamente de 0,25 considerando que es un buen indicador para prolongar la vida útil del alimento.

2.5 Isoterma de sorción.

2.5.1 Definición.

Las isotermas de sorción de humedad son representaciones que relacionan, en el equilibrio y a temperatura constante, el contenido de agua de un alimento en base seca y su actividad de agua (Fennema, 2000). Están relacionadas con la cinética de ganancia o pérdida de humedad que puede experimentar un alimento a diferentes condiciones de humedad relativa (Badui, 2006).

La falta de coincidencia entre las curvas de isotermas de desorción y adsorción de humedad se llama "histéresis". El fenómeno de histéresis puede ser explicado por la interacción del agua caliente con los poros o capilares. Durante la adsorción de humedad, el agua se mueve hacia los capilares. En la desorción estos capilares pueden vaciarse de modo diferente. La estrechez de la superficie de los poros puede atrapar y retener agua internamente, posibilitando que existe mayor contenido de agua a más baja a_w (Bell y Labuza, 2000).

Chowdhury *et al.* (2006) aseguran que ningún modelo de isoterma de sorción podría representar a todos los alimentos. Los modelos que pueden ser reclamados como "universales" es el modelo Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) recomendado por el Grupo Europeo COST Proyecto 90 en Física, por otro lado, el Henderson modificado, Chung-Pfost modificado, Halsey modificado, Oswin modificado y ecuaciones GAB se han recomendado como ecuaciones estándar (D245.5) de la American Society of Agricultural.

Perez *et al.* (2006) indican que en la obtención de isotermas midieron la actividad de agua con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensación de temperatura (serie 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EE.UU).

Samapundo *et al.* (2006) mencionan que las isotermas de adsorción y desorción de maíz amarillo a 25, 30 y 37 °C mostraron un comportamiento de tipo II y eran dependientes de la temperatura, el contenido de humedad de equilibrio y de monocapa disminuyó con el aumento de la temperatura.

McMinn *et al.* (2007) consideran que los sistemas alimentarios suelen exhibir isothermas de Tipo II o III (según la clasificación BET), la primera de forma sigmoideal es típico de los alimentos con almidón, como el salvado de avena y harina, mientras que la última forma, normalmente presentan un aumento exponencial en el contenido de humedad de equilibrio con actividad de agua observándose en los alimentos con un alto contenido de azúcar o sal. Las galletas son una compleja combinación de ingredientes, con los tipos II y III. La predicción teórica de las isothermas de adsorción de agua no es posible, los estudios experimentales son necesarios.

Rungsinee (2011) determinó en los *chips* de plátano el contenido de humedad usando un equipo Sartorius MA-40 (Sartorius, Inc., Goettingen, Alemania). La actividad de agua (a_w) determinó a través del determinador de actividad de agua Aqualab modelo CX3TE (Decagon Devices, Inc., Pullman, WA) a 25 ± 1 °C.

Kulchan *et al.* (2010) manifiestan que, Chirife e Iglesias (1978) revisaron 23 modelos de isothermas de adsorción y su uso para alimentos, ninguno de estos modelos describe con precisión la isoterma de sorción en todo el rango de humedad relativa, ya que el agua está relacionada con la matriz del alimento por diferentes mecanismos en diferentes regiones de actividad. Sin embargo, estos modelos son importantes para su uso en la predicción de las propiedades de sorción de humedad de los productos alimenticios.

La Tabla 2 muestra los parámetros del modelo de isoterma GAB, usados para la predicción de ganancia de humedad en un sistema de alimento multicomponentes.

Tabla 2: Parámetros GAB, y funciones de absorción para almendras asadas, *chips* de plátano, maní y pasas.

| Componente | m_i^0 | k_i | C_i | $H(t)^a$ | |
|------------|--|--------|---------|----------------------|-----------|
| Almendras | 1,42 | 1,1266 | 9,7665 | $1 - \exp(-t / 9,2)$ | Adsorción |
| Plátanos | 1,96 | 1,0205 | 15,9114 | $1 - \exp(-t / 4,0)$ | |
| Maní | 1,30 | 1,1063 | 9,6474 | $1 - \exp(-t / 5,3)$ | |
| Pasas | 7,64 | 1,0333 | 8,0850 | $1 - \exp(-t / 6,0)$ | |
| | $1-0,24 \exp(-t/1,9) - 0,38 \exp(-t/8,4) - 0,38 \exp(-t/97,8)$ | | | | Desorción |

Fuente: Risbo (2003a) ; ^aTiempo en días

2.5.2 Efecto de la temperatura.

Para un mismo producto con una humedad definida, la actividad de agua aumenta con la temperatura; es decir las isothermas de sorción de humedad se aproximan al eje de las abscisas (Fennema, 2000; Labuza, 1968). El efecto de la temperatura es mayor a actividad de agua bajas e intermedias (Bell y Labuza, 2000).

Labuza *et al.* (1985), señalan que la ecuación de Clausius y Clapeyron permiten relacionar la actividad de agua con la temperatura según la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{aw_2}{aw_1}\right) = \frac{Q_s}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots (2)$$

Donde:

a_{w1}, a_{w2} : Actividades de agua temperaturas T_1 y T_2 (K).

R : Constante de gases (1,987 cal/mol K).

Q_s : Calor de adsorción.

Kawas *et al.* (2001) encontraron que las isothermas de las tortillas *chip*, muestran la mejor correlación (0,97) al modelo Crapiste & Rotstein, seguido por los modelos Thompson (0,94) y Smith (0,94). También observaron que el contenido de humedad de equilibrio disminuyó a medida que la temperatura aumentó para el mismo valor de actividad de agua. A muy alta actividad de agua, el contenido de humedad a las tres temperaturas cambia muy poco. Este comportamiento se puede atribuir al efecto de la temperatura sobre la solubilidad del almidón.

Chowdhury *et al.* (2006) encontraron un efecto significativo de la temperatura en las isothermas de sorción, indican además que cinco modelos son ampliamente utilizados para ajustar los datos experimentales de las isothermas de sorción tales como Henderson modificado, Chung- Pfof modificado, Oswin modificado, Halsey modificado y GAB.

2.5.3 Importancia de las isothermas de sorción.

Las isothermas de sorción de humedad de alimentos permiten determinar:

a. El calor de sorción o desorción, empleado en el diseño de sistemas de almacenamiento, secado y extrusión de cereales.

b. La interacción del agua y sus componentes, información necesaria, para el diseño de operaciones de secado, mezclado, empacado y almacenado.

c. Las propiedades estructurales (área superficial específica, volumen de poros, distribución del tamaño de poros y cristalinidad) de utilidad para la selección de las condiciones apropiadas de almacenamiento y empacado, que maximice la retención de aroma, color, textura, nutrientes y la estabilidad microbiológica.

d. Las condiciones críticas de humedad, y consecuentemente el nivel de protección al vapor de agua requerido para preservar sus características originales.

e. Las propiedades de sorción de vapor de agua de biopolímeros, y con ello, su posibilidad de uso en la elaboración de empaques comestibles.

Samapundo *et al.* (2006) y Chowdhury *et al.* (2006) manifiestan que las isotermas de sorción son extremadamente importantes para el modelado de procesos de secado, para el diseño y optimización de equipos de secado, para la predicción de la vida útil, para el cálculo de los cambios de humedad que pueden ocurrir durante el almacenamiento y para la selección de los materiales de envasado adecuados.

Kulchan *et al.* (2010) mencionan que, para los consumidores la alta crocantez de los *snacks* no sólo indica buena calidad, sino también frescura. El conocimiento de las isotermas de sorción es importante para la predicción de propiedades de sorción de humedad de productos alimenticios altamente sensibles a través de modelos empíricos. Estas isotermas proporcionan información sobre la absorción de humedad del alimento a una humedad relativa determinada, y son un medio útil para analizar el efecto de plastificación de humedad y el efecto sobre las propiedades de textura (Bell y Labuza, 2000).

2.6 Crocantez de alimentos.

La crocantez de alimentos secos y porosos es una propiedad de textura, manifestada por una tendencia al rompimiento o fractura sin una deformación previa sustancial, cuando éstos son sometidos a una fuerza (Vickers y Bourne, 1976).

Saharma *et al.* (2003) manifiestan que la crocantez de las botanas, las papas fritas y los alimentos a base de cereal seco como las galletas, es una función de la actividad de agua a_w , la crocantez disminuye conforme aumenta la actividad de agua. Se ha observado que a una a_w superior de 0,4 a 0,45 las galletas y las papas fritas pierden su consistencia crujiente. Por tanto, es posible usar la isoterma de sorción de humedad para predecir el contenido de humedad crítico m_c o a_w por arriba del cual el producto perderá su textura crujiente, la pérdida de ésta probablemente se debe a cambios en la rapidez con que las moléculas de almidón se deslizan más allá de una con respecto a otra, así como la disminución de la velocidad y la intensidad del sonido cuando el contenido de humedad aumenta.

Rungsinee (2011) midió la dureza de *chips* de plátano, usando una máquina universal de ensayos Instron (modelo 5569, Instron Corp., Canton, MA) con una célula de carga 50 N. con un émbolo cilíndrico (8 mm de diámetro) y la velocidad de la cruceta se ajustó a 5 mm/min. La dureza se define como la fuerza máxima en compresión durante la primera mordida y se determina a partir de las curvas de esfuerzo-deformación.

Rungsinee (2011) en la evaluación de la textura de los *chips* de plátano, manifiesta que varios cambios en la textura se produjeron cuando la humedad era eliminada de los *chips* de plátano. Al principio, la fuerza de compresión aumenta linealmente a medida que aumenta la compresión hasta la primera fractura. La presencia de células de aire en la estructura de *chips* disminuyó la fuerza después de cada fractura, sin embargo, la fuerza de compresión continuó aumentando a medida que los *chips* se comprimieron en la siguiente fractura, que terminó en una caída en la fuerza, este patrón se llama una fuerza-deformación irregular. La fuerza de rotura o dureza es un indicador de la crocantez, un valor de dureza inferior corresponde a una crocantez superior.

Kulchan *et al.* (2010) manifiestan que en el estudio de la textura, la crocantez fue percibida como una combinación de la fractura del producto y el sonido generado, el que fue mordido completamente a través de los molares posteriores. Diferentes enfoques instrumentales y sensoriales se han aplicado para estudiar este atributo de calidad, y han generado una gran cantidad de datos experimentales, desafortunadamente, no se pueden sacar conclusiones determinantes de la relación entre los resultados instrumentales y

sensoriales. La frescura de los productos secos es controlada por la composición y estructura del producto. Las condiciones del proceso afectan el contenido de humedad final que rige la crocantez del producto. Durante el almacenamiento, la adsorción de agua de la atmósfera o por la difusión de masa de los componentes vecinos también pueden causar una pérdida de crocantez.

Risbo (2003a) manifiesta que las diferencias entre la actividad de agua del alimento y el medio ambiente externo fuera del empaque produce una fuerza impulsora para el transporte de agua. El transporte de agua cesa cuando las actividades de agua convergen a un valor de equilibrio común. En consecuencia, tanto las propiedades de equilibrio y la cinética de transporte de agua son de suma importancia, desde el punto de vista de textura, químicos y la estabilidad microbiológica, por lo que la vida útil está limitada por el transporte de agua.

Risbo (2003a) sostiene que se han empleado técnicas numéricas a la solución de las ecuaciones transferencia de humedad teniendo en cuenta la no linealidad de la isoterma de sorción del alimento. Se ha estudiado el uso de elementos finitos y técnicas de diferencias finitas. Estas técnicas sólo proporcionan conocimiento general limitado de la influencia de diversos parámetros sobre la dinámica de la transferencia de humedad.

Risbo (2003b) encontró que los cálculos numéricos utilizados están de acuerdo con los datos experimentales para la transferencia de humedad en sistemas cerrados que contienen mezclas binarias o ternarias de pasas, almendras tostadas, maní y *chips* de plátano. La migración de humedad impulsada por la gradiente de actividad de agua puede ser crítico para la calidad y seguridad de los alimentos de múltiples componentes, la cinética de tal migración de humedad se ha descrito en términos de la Ley de Fick de la difusión de los componentes individuales. La teoría ha demostrado ser una generalización de la ecuación Salwin para la predicción de las actividades de agua de equilibrio y la ecuación Karel para la cinética de absorción de humedad del alimento seco empacado.

Pua *et al.* (2008) manifiestan que el almacenamiento a 90 por ciento de humedad relativa (HR) y 38 ± 2 °C se puede utilizar para el almacenamiento acelerado. Encontraron en el almacenamiento acelerado de polvo de yaca, que los cambios en el color total seguían la cinética de orden cero. Los materiales de envasado, la temperatura de

almacenamiento y los valores de humedad relativa influyeron significativamente en los índices de humedad adsorbida.

Jena *et al.* (2012) indican que para la predicción de la vida útil de un alimento empacado sensible a la humedad, se debe tener en cuenta dos fenómenos, estos son: primero, el transporte de vapor de agua a través del empaque y segundo, la absorción de agua por el alimento. La tasa de transmisión de agua dependerá de las características del empaque y las condiciones de almacenamiento (permeabilidad al vapor de agua, área superficial, temperatura, humedad relativa, etc.), en tanto que la captación de agua sería dependiente de la adsorción del producto.

2.7 Vida útil de alimentos.

2.7.1 Definición.

El Institute of Food Technologists (IFT) de los EE.UU, define la vida en anaquel de un producto como: “El periodo entre la manufactura y venta al por menor de un producto alimenticio, durante el cual el producto tiene una calidad satisfactoria” (Dethmers, 1979 citado por Vergara, 2006).

Los lineamientos del IFST (1993) del Reino Unido, citados por Kilcast y Subramanian (2000), proveen una definición más adecuada de vida en anaquel; se considera como vida en anaquel al periodo durante el cual el producto (a) permanece seguro, (b) conserva las características sensoriales, químicas, físicas y microbiológicas deseadas, y (c) presenta una etiqueta con información acerca del aporte nutricional del producto.

En general, el final de la vida en anaquel del producto alimenticio se define como el tiempo en el cual las muestras almacenadas son percibidas como diferentes en alguna medida.

Labuza, (2000a) citado por Vergara (2006) indica que la vida en anaquel depende de 4 factores principales: formulación, procesamiento, empaque y condiciones de almacenamiento. La *formulación* involucra la selección de las materias primas más apropiadas e ingredientes funcionales que permitan incrementar la aceptación y lograr la

seguridad e integridad del producto. El *procesamiento* somete las materias e ingredientes formulados a condiciones que son desfavorables o inhibitorias para las reacciones de deterioro y promueven cambios físicos y químicos favorables que dan al alimento su forma y características finales. Una vez que el alimento abandona la etapa del procesamiento sigue manteniendo sus características y el periodo en que el alimento retiene dichos atributos está en función del microambiente del empaque. Los parámetros más importantes son: composición del gas (oxígeno, dióxido de carbono, gases inertes, etileno, etc.), humedad relativa, presión o estrés mecánico, luz y temperatura. Estos parámetros son dependientes tanto del empaque como de las condiciones de almacenamiento.

Jena *et al.* (2012) mencionan que la vida útil es definida como el tiempo máximo al cual el alimento es almacenado bajo condiciones ambientales específicas que no sufren alteraciones apreciables de la calidad y aceptabilidad. Los factores ambientales que afectan la estabilidad son humedad, oxígeno, vapores tóxicos, contaminación física, luz y tiempo-temperatura.

2.7.2 Medición de la vida útil.

Kilcast y Subramanian (2000) consideran que la determinación de la vida en anaquel se puede realizar mediante:

- Paneles sensoriales: La medición de los cambios de la calidad sensorial de un alimento requiere del uso de técnicas sensoriales. Estas son usualmente mediciones cualitativas y cuantitativas de un panel entrenado, aunque también puede provenir de consumidores finales.

- Métodos instrumentales: Se han diseñado muchas pruebas que permiten el uso de técnicas instrumentales para la medición de factores de calidad sensorial, pero éstos sólo son válidos si pueden correlacionarse con las mediciones sensoriales respectivas. Los métodos instrumentales pueden ser, un complemento importante para los métodos sensoriales.

Se han desarrollado nuevas técnicas instrumentales para asistir la determinación de las características organolépticas en la predicción de la vida en anaquel de los alimentos. Algunos ejemplos son: Narices electrónicas, analizadores de textura,

colorímetros, instrumentos reológicos, difracción de rayos X, medidores de actividad de agua.

- Mediciones físicas: La medición física más común es la del cambio de textura de un producto. Estos cambios pueden ser el resultado de reacciones químicas que ocurren dentro del producto, como aquellos causados por la interacción entre los ingredientes o por influencia medio ambiental, como la migración de la humedad a través del empaque.

- Mediciones químicas: Los análisis químicos juegan un rol vital en la determinación de la vida en anaquel, dado que pueden ser usados para medir las reacciones químicas que ocurren en un alimento durante su almacenamiento, o para confirmar los resultados obtenidos por un panel sensorial.

Para cualquier producto, las reacciones químicas ocurren simultáneamente durante el almacenamiento. Sin embargo, sólo es necesario medir aquellas reacciones claves en la calidad del producto. Las pruebas químicas que determinan cambios en una característica particular de calidad pueden ser aplicables a diferentes tipos de productos. Un ejemplo de estos, es la medida del valor de peróxido como indicador del nivel de rancidez de los productos.

- Mediciones microbiológicas: existen dos aspectos importantes a ser considerados en la determinación de la estabilidad microbiológica de un producto:

- Crecimiento microbiano y,
- El crecimiento de microorganismos patógenos que afectan la inocuidad del alimento.

El tiempo para llegar a un nivel predeterminado de recuento microbiano puede ser considerado como el punto final, dado que es recomendable dejar un margen de seguridad en la fijación de la vida en anaquel, generalmente se toma el 70 por ciento de dicho tiempo como la vida de almacenamiento del producto.

2.7.3 Métodos de estimación de vida útil.

Según Labuza (1999) asegura que la vida útil de un alimento puede ser estimada mediante:

a. Valores de literatura: La estimación de la vida útil se realiza recurriendo a datos publicados. El problema principal de este método radica en la reducida disponibilidad de datos.

b. Tiempo de distribución de un alimento similar: Este método aproxima la vida útil del producto, considerando el tiempo de distribución de un producto similar.

c. Pruebas extremas de distribución: Éste método recolecta el alimento del supermercado y lo almacena en el laboratorio bajo condiciones similares a las de uso en casa. Es empleado cuando se requiere implementar una nueva legislación. Permite estimar la vida útil en condiciones de casa y distribución.

d. Quejas del consumidor: Identifica el problema de estabilidad haciendo uso de la información proporcionada por el consumidor. Muchas compañías, colocan un número sobre el empaque y almacenan en una base de datos la información de quejas, localización, etc.

e. Pruebas aceleradas: Requiere del modelaje matemático de la cinética de pérdida de calidad. Emplea condiciones de prueba extremas, examinando el producto periódicamente hasta el final de la vida útil. Los resultados permiten proyectar la vida útil bajo condiciones verdaderas de distribución (Labuza y Schmidl, 1985). Las pruebas aceleradas isotérmicas han sido usadas extensivamente en la industria. Los alimentos son almacenados a 37 y 51°C, y establecen correlaciones basadas en la ecuación de Arrhenius que permite extrapolar los resultados a otras temperaturas de almacenamiento (Saguy y Karen, 1980) citado por (Condezo, 2002). Para alimentos secos y de humedad intermedia, puede emplearse 0 (control), 23, 30, 35 y 40 °C y los congelados -40 (control), -15, -10 y -5 °C (Labuza y Schmidl, 1985).

En pruebas aceleradas de alimentos sensibles a la humedad, se ha empleado condiciones de temperatura y humedad relativa como factores de aceleración (Labuza, 1999).

Labuza y Schmidl (1985), mencionan que algunos problemas del uso de las pruebas aceleradas por el rango de aplicabilidad de la ecuación de Arrhenius que genera extrapolaciones erróneas por empleo del factor Q_{10} , involucran: a) Cambios de fase, que modifican la movilidad de los reactantes orgánicos y la vida útil puede ser sobreestimada a bajas temperaturas, b) Los carbohidratos, en fase amorfa, pueden cristalizarse a altas temperaturas, produciendo agua libre para otras reacciones, c) Dos reacciones de pérdida de calidad con energías de activación diferentes pueden producirse en alimentos a altas temperaturas, d) La fijación de agua en alimentos secos varía con la temperatura. La actividad de agua se incrementa con la temperatura, y con ello la velocidad de reacción, e) Muchas reacciones son dependientes del pH. Para muchos solutos, el pH del sistema es función de la temperatura y f) A altas temperaturas, dependiendo de la naturaleza tridimensional, las proteínas desnaturalizadas pueden ser más o menos susceptibles a reacciones químicas.

Jena *et al.* (2012) aseguran que la capacidad de predecir la vida útil del producto es una propuesta compleja. Dependiendo de la naturaleza del producto, diversas propiedades o índices de calidad deben ser seguidos experimentalmente como una función del tiempo con el fin de evaluar la degradación de la calidad del producto.

2.7.4 Vida de anaquel de los alimentos empacados.

Sharma *et al.* (2003) sostienen que a la vida de anaquel de los alimentos envasados las regulan las propiedades de los alimentos como la actividad de agua, pH, susceptibilidad al deterioro enzimático y microbiológico, así como las propiedades de barrera del envase al oxígeno, la luz, la humedad y el bióxido de carbono. La pérdida o la ganancia de humedad es uno de los factores más importantes que controlan la vida en anaquel de los alimentos. El microclima dentro del envase es regulado por la presión de vapor de la humedad del alimento a la temperatura de almacenamiento. Los cambios en el contenido de humedad dependen de la velocidad de transmisión de vapor de agua del envase. Para controlar el contenido de humedad del alimento dentro de un envase, deben seleccionarse la permeabilidad al vapor de agua del material de empaque, así como el área superficial y el espesor de este, tomando en cuenta el almacenamiento que se requieren o la

duración de la vida de anaquel. Algunos alimentos son susceptibles a la oxidación y, por lo tanto, deben almacenarse en un envase con baja permeabilidad al oxígeno.

La mayoría de los alimentos se deterioran más rápidamente a temperaturas altas, por lo que deben controlarse las condiciones de almacenamiento con el objeto de reducir al mínimo las fluctuaciones de temperatura.

Sharma *et al* (2003) mencionan que el empaque cumple dos funciones: la primera, proteger la vida de anaquel de los alimentos hasta un grado predeterminado, y la segunda, atraer la atención de los consumidores en los sitios de venta. La transmisión de luz es necesaria para que resalte el contenido, pero se restringe cuando los alimentos son susceptibles al deterioro causado por la luz como la oxidación de lípidos. Las velocidades del movimiento de la humedad o el oxígeno controlan la vida de anaquel de los alimentos deshidratados y son las propiedades más importantes de los materiales de empaque. El vapor de agua o los gases como O₂, N₂ o CO₂ son capaces de atravesar los materiales de empaque pasando por poros microscópicos o por medio de difusión activa originada por gradientes de concentración.

El metalizado es un proceso que mejora las propiedades de barrera de las películas transparentes. La película se trata de manera especial para aumentar la adhesión del metal y luego se aplica un delgado recubrimiento de metal, por lo general de aluminio. El espesor de la capa de aluminio mide comúnmente 30nm y proporciona propiedades de barrera difíciles de obtener por otros medios. Las películas metalizadas aumentan grandemente las propiedades de barrera a la humedad y los gases, además de que no dejan pasar la luz, que causan la rancidez en la mayoría de las botanas.

Del Nobile (2001) realizó una evaluación de la composición óptima de gas del espacio de cabeza, basado en el uso de modelos matemáticos capaces de predecir la vida útil del producto, para el caso de *chips* de papa. Encontrando que se puede prolongar sustancialmente la vida útil mediante la variación de la composición del gas del espacio de cabeza. En particular, la sustitución del nitrógeno utilizado actualmente con una mezcla de nitrógeno y vapor de agua, con una humedad relativa que varía de 0,1 a 32 por ciento, produce un aumento en la vida útil del producto en función de la oxidación de lípidos.

Del Nobile (2001) manifiesta que los sistemas de envasado de papas fritas están diseñados para mantener las presiones parciales del oxígeno y agua en el espacio de cabeza del envase lo más bajo posible durante el almacenamiento. Esto es debido a que la calidad de este producto depende de dos factores (Quast y Karel, 1972): la oxidación de lípidos y absorción de agua (este último está inversamente relacionada con la crocantez del producto). Actualmente se envasan utilizando nitrógeno como gas inerte, y películas poliméricas con baja permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua. Por otro lado, un aumento en el valor inicial de la presión parcial de vapor de agua en el espacio de cabeza del envase puede producir ya sea un aumento en la vida útil del producto o una disminución, dependiendo del factor que provoca su inaceptabilidad. La vida útil se incrementa si la rancidez es responsable de la inaceptabilidad del producto, mientras que disminuye en el otro caso.

Del Nobile (2001) sostiene que la oxidación lipídica es un fenómeno muy complejo, la velocidad a la que evoluciona depende de la presión parcial de oxígeno, la presión parcial del agua y el grado de la reacción de oxidación de lípidos. Para predecir la velocidad de reacción de oxidación lipídica de las papas fritas, Quast y Karel (1972) establecieron ecuaciones empíricas.

Pua *et al* (2008) manifiestan que los productos deshidratados en polvo requieren protección de la humedad, del oxígeno, de la pérdida de aromas volátiles y color. Durante el almacenamiento y la distribución, los alimentos están expuestos a una amplia gama de condiciones ambientales tales como la temperatura, la humedad, el oxígeno y la luz que puede desencadenar varios mecanismos de reacción que conducen a la degradación de los alimentos.

Kulchan *et al* (2010) investigó a los productos a base de harina de yuca, envasados en bolsas de polietileno de baja densidad (LDPE) o polipropileno orientado (OPP) y almacenados a 30 ± 1 °C y 50 ± 2 por ciento de humedad relativa para simular las condiciones de almacenamiento reales y para determinar la vida útil. Encontrando isothermas de sorción sigmoideal que pueden ser clasificadas como de tipo II ajustándose mejor al modelo GAB, consideró como humedad crítica a 6 por ciento de humedad, cuando la textura del producto comenzó a ser detectado como un poco suave, las vidas útiles estimadas pronosticadas - empleando E_p (Energía de activación) para WVP

(permeabilidad al vapor de agua) de LDPE y OPP, y el modelo de GAB - eran cerca de las vidas útiles reales. Por lo tanto, la estimación por los modelos empíricos y energía de activación se encontró que era aplicable para la predicción de la vida útil rápida y precisa.

Jena *et al.* (2012) pronosticaron usando modelos matemáticos la vida útil de leche de coco en polvo secado al vacío, envasado en bolsas de plástico laminado de papel de aluminio en base a dos criterios; inicio de apelmazamiento y la oxidación de los lípidos. Usando almacenamiento acelerado con humedad relativa de 90 ± 1 por ciento y 38 ± 2 °C. Valor umbral para la predicción de conservación basado en la migración de humedad se tomó como el contenido crítico de humedad a la que se observó la formación de grumos. Predicción de vida útil basado en la oxidación de lípidos un valor de peróxidos de 10 mEq. de O₂ por kg de grasa se considera como el límite umbral para la rancidez oxidativa. Se observó un buen ajuste entre los datos experimentales y los predichos con relativa desviación porcentual por debajo del 10 por ciento durante los estudios de almacenamiento.

Jena *et al.* (2012) manifiestan que la estabilidad durante el almacenamiento de un producto sensible al oxígeno dentro de un empaque, depende de la permeabilidad de oxígeno empaque, la cantidad de oxígeno consumido por el producto, la concentración de oxígeno en el espacio de cabeza del envase, temperatura y humedad relativa. Estos factores de producto y embalaje ambientales pueden ser correlacionados para simular el deterioro oxidativo del producto envasado durante el almacenamiento.

2.8 Modelación del tiempo de vida en anaquel de alimentos.

2.8.1 Modelamiento por cinética de deterioro.

El objetivo de un estudio experimental de cinética es desarrollar un modelo matemático que describa la velocidad de las reacciones en función a variables experimentales (Hii y Grieger-Block, 1980).

Los modelos de cinética son necesarios para: (1) mejorar un producto alimenticio, minimizando la pérdida del factor de calidad en un proceso existente, (2) desarrollar un nuevo producto y (3) predecir a vida útil (Lenz y Lund, 1980 y Saguy y Karen, 1980).

Labuza y Riboht (1982) y Heldman y Lund (2007) mencionan que la ecuación básica para describir la cinética de deterioro de alimentos es:

$$\pm \frac{dA}{dt} = KA^n \quad \dots\dots (3)$$

Donde:

n = Orden aparente de reacción.

K = Constante de velocidad de reacción.

A = Factor de calidad, medida mediante parámetros químicos, físicos, microbiológicos, sensoriales. (Labuza, 1999)

t = Tiempo.

$\pm \frac{dA}{dt}$ = Velocidad de cambio de A con respecto al tiempo. El signo negativo es utilizado si el deterioro es una pérdida o destrucción de A (por ejemplo, un nutriente o un aroma característico) y el signo positivo señala la producción de un producto final indeseable (por ejemplo, formación de peróxidos, coloración).

El valor de n es un parámetro empírico que puede ser una fracción o un número entero. Sin embargo, cuando la ecuación estequiométrica representa el mecanismo, el orden de reacción y la molecularidad tienen el mismo valor (Saguy y Karen, 1980 y Labuza, 1999).

La determinación del orden de la reacción de la cinética, es de particular importancia para la comprensión de los mecanismos implicados en la reacción y para reportar la información correcta de la cinética (Heldman y Lund, 2007).

El requerimiento más importante para obtener un modelo confiable, es la definición del índice de calidad apropiado a evaluar. Las pruebas químicas, microbiológicas y físicas son ampliamente empleadas en el estudio de la calidad de los alimentos. Pueden ser correlacionados con resultados sensoriales para establecer la calidad organoléptica mínima aceptable. Sin embargo, es necesario tener presente que las correlaciones no siempre son lineales (Labuza, 1999).

a. Orden de reacción.

Labuza (2000) y Valentas *et al.* (1997), mencionan que es sumamente complejo reconocer un sistema alimentario con respecto a las pérdidas de calidad, lo cual es representado por la pérdida de un factor deseable, o formación de un factor indeseable (ejemplo; valor de peróxido). Las velocidades de pérdidas de A, r_A y de formación de B, r_B son dadas por las ecuaciones siguientes:

$$r_A = -d \frac{d[A]}{dt} = K[A]^n$$
$$r_B = -d \frac{d[B]}{dt} = K'[B]^n$$

El factor de [A] y [B] pueden medirse como un parámetro químico, físico, microbiológico o sensorial. K y K' son las constantes de velocidad de reacción y n y n' las órdenes de reacción

- Orden cero.

Heldman y Lund (2007) manifiestan que si la velocidad de pérdida de un atributo de calidad es constante a lo largo del periodo de almacenamiento y no depende de la concentración de A, representa una reacción del orden cero y se sustituye $n = 0$, por consiguiente en la ecuación (3) se tiene:

$$- \frac{dA}{dt} = k \dots\dots\dots (4)$$

La ecuación (4) al integrarse resulta:

$$A = A_0 - kt \dots\dots\dots (5)$$

Donde A_0 representa el valor inicial del atributo de calidad y A es la cantidad de ese atributo después del tiempo t.

Si el final de la vida anaquel está determinado cuando el atributo de calidad alcanza el nivel A_e , entonces:

$$A_e = A_0 - kt_s \dots\dots\dots (6)$$

Donde t_s es el tiempo de vida en anaquel, y puede calcularse como:

$$t_s = \frac{A_0 - A_e}{k} \dots\dots\dots (7)$$

Labuza y Riboh (1982) manifiestan que el orden de reacción cero ($n = 0$) es aplicable para las siguientes formas de deterioro: Degradación enzimática (frutas frescas y vegetales, algunos alimentos congelados, algunas patatas refrigeradas). Pardeamiento no enzimático (cereales secos, productos lácteos, deshidratados, alimentos secos para mascotas). Oxidación de lípidos (desarrollo de rancidez en bocaditos, alimentos secos, alimentos para mascotas, alimentos congelados).

- Primer orden.

Heldman y Lund (2007) manifiestan que la pérdida de calidad en muchos casos no sigue una velocidad constante, y el valor de n puede variar desde cero hasta cualquier valor fraccional o entero. Sustituyendo $n = 1$ en la ecuación (3) se tiene la cinética de primer orden:

$$-\frac{dA}{dt} = kA \dots\dots\dots (8)$$

Integrando resulta:

$$\ln \left[\frac{A}{A_0} \right] = -kt \dots\dots\dots (9)$$

Donde A es la cantidad del atributo de calidad en el tiempo t .

El tiempo de vida en anaquel t_s , determinado cuando el atributo de calidad llega al nivel A_e , la ecuación (9) puede escribirse como:

$$t_s = \frac{\ln \left[\frac{A_0}{A_e} \right]}{k} \dots\dots\dots (10)$$

A veces, es deseable conocer el tiempo de vida media, para obtener el tiempo de vida media, la ecuación (10) puede ser modificada sustituyendo $A_e = 0,5 A_0$.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k} \dots\dots\dots (11)$$

Labuza y Riboh (1982) manifiestan que los tipos de deterioro que siguen la cinética de primer orden son: Rancidez (aceite de ensalada o vegetales secos). Crecimiento

microbiano (carne y pescado fresco) y mortalidad (tratamiento térmico). Producción microbiana de sabores indeseables y limo, tales como en carne, pescado y aves. Pérdidas de vitaminas (alimentos envasados y deshidratados). Pérdida de calidad proteica (alimentos deshidratados).

En la tabla 3, se muestra las ecuaciones para las reacciones de deterioro a diferentes órdenes de reacción y el tiempo de vida media

Tabla 3: Fórmulas de calidad en función del tiempo y tiempo de vida media para diferentes órdenes de reacción (n).

| Orden de reacción (n) | Función de calidad | Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) |
|-----------------------|---|--|
| 0 | $A_0 - A = kt$ | $t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$ |
| 1 | $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt$ | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ |
| 2 | $\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = kt$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot A_0}$ |
| $n \neq 1$ | $\frac{1}{A^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} = (n-1)kt$ | $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} A_0^{1-n}$ |

Fuente: Labuza (2000) y Valentas *et al.* (1997).

b. Efecto de la temperatura en la constante de velocidad de reacción (k).

Fennema (2000) menciona que las ecuaciones cinéticas de la vida en anaquel son específicas para el alimento estudiado y las condiciones ambientales empleadas. De los factores no composicionales que llegan a afectar las reacciones, tales como la temperatura, humedad relativa, presión parcial de los gases de envasado, luz y tensiones mecánicas, el único normalmente incorporado a los modelos de vida en anaquel es la temperatura. Esta afecta intensamente a las velocidades de reacción y es el único factor entre los mencionados que no es afectado por el tipo de material de empaque del alimento.

Heldman y Lund (2007) mencionan que al considerar las velocidades de reacción, es evidente que estos valores están influenciados drásticamente por la temperatura, dado que las reacciones químicas se acompañan de efectos del calor. El efecto

de la temperatura para la mayoría de los casos, puede ser representado por la ecuación de Arrhenius.

- La ecuación de Arrhenius.

La influencia de la temperatura en la velocidad de reacción ha sido derivada empíricamente y a partir de mecanismos termodinámicos, estadísticos y otros medios. El logaritmo de la constante de velocidad es proporcional a la inversa de la temperatura absoluta. (Heldman y Lund, 2007) y (Labuza y Riboh, 1982).

$$K = K_o \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \dots\dots\dots (12)$$

Dónde:

K = Constante de velocidad de reacción.

K_o = Factor pre-exponencial.

E_a = Energía de activación (cal / mol).

R = Constante de gases ideales (1,9870 cal / mol °K).

T = Temperatura en °Kelvin.

La ecuación de Arrhenius enuncia que un ploteo del logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción (Ln K) versus la recíproca de la temperatura absoluta (1/T) genera una línea recta cuya pendiente es la energía de activación dividida entre la constante de los gases R y al conocer el valor de la pendiente podemos obtener el valor de la energía de activación para dicha recta y mediante la regresión lineal se podrá obtener el valor de la constante pre-exponencial. Una pendiente excesiva significa que la reacción es más dependiente de la temperatura; es decir, a medida que la temperatura se incrementa, la reacción aumenta a una velocidad mayor (Heldman y Lund, 2007), (Labuza y Riboh, 1982) y (Valentas *et al.* 1997).

La tabla 4, muestra el valor de energía de activación para diferentes reacciones de deterioro en alimentos.

Tabla 4: Energías de activación, para sistemas de reacción en alimentos.

| Reacción | Energía de activación (Kcal/mol) |
|------------------------------------|---|
| Reacciones enzimáticas | 0-8 |
| Degradación de clorofila | 5-27 |
| Ácido ascórbico | 5-40 |
| Antocianinas | 7-30 |
| Alfa - tocoferol | 9-13 |
| Retinol – trans | 9-29 |
| Betalaninas | 9-29 |
| Pardeamiento no enzimático | 9-40 |
| Hidrolisis de disacáridos | 10-15 |
| Oxidación de carotenoides | 10-22 |
| Oxidación de lípidos | 10-25 |
| Destrucción de esporas | 60-80 |
| Destrucción de células vegetativas | 50-150 |
| Desnaturalización de proteínas | 80-120 |

Fuente: Heldman y Lund (2007).

- Otros modelos.

Otras funciones distintas que la ecuación o modelo de Arrhenius han sido sugeridas ocasionalmente para la correlación de la información de estabilidad de alimentos, siendo los siguientes modelos las formas de dependencia de la temperatura (Saguy y Karel, 1980).

Modelo lineal : $K = a + bT$ (13)

Modelo exponencial : $K = aT^b$ (14)

Modelo hiperbólico : $K = \frac{a}{b} - T$ (15)

Donde:

K = Constante de velocidad de reacción.

a, b = Constantes.

T = Temperatura en grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$).

Debido a que existen limitadas opciones de modelos matemáticos para ajustar las ecuaciones a los datos experimentales, la elección de un modelo seguiría las siguientes condiciones (Saguy y Karel, 1980):

- Simplicidad del modelo, menos coeficientes son compatibles con un error razonable.
- La más baja desviación posible entre el modelo predicho y los datos experimentales, medido por el cuadrado medio del error.

2.8.2 Modelamiento por cinética de ganancia de humedad.

La pérdida de crocantez en los alimentos se produce por absorción de humedad. El agua afecta la textura por ablandamiento y plastificación (Labuza y Katz, 1981).

Valentas *et al.* (1997) manifiestan que la transferencia de masa en sistemas de alimentos envasados es controlada por el tipo de materiales de embalaje y la integridad física del empaque. La transferencia de masa a través del empaque puede ocurrir en: (1) discontinuidad del empaque, por ejemplo, micro agujeros y grietas en las paredes del envase y en los cierres sellados. (2) Permeación a través de la pared del envase.

a. Difusión a través de un micro agujero en el empaque.

Valentas *et al.* (1997) sostienen que la membrana de barrera puede ser un material flexible, una pared de contenedor rígido, un empaque, o línea de cierre formada en una bolsa por sellado térmico o adhesión. El transporte molecular a través del poro comprende la difusión debido a las diferencias de concentración (difusión Knudsen), y el flujo hidrodinámico como resultado de una diferencia de presión (flujo de Poiseuille). Considerando un poro capilar cilíndrico de diámetro d y longitud l igual al espesor de la pared del empaque. La pared separa dos mezclas de gases, en el interior y exterior del empaque. Suponga que la presión en el interior es p_i y la presión externa total es p_o . Si el radio del poro es menor que el recorrido libre medio molecular λ del gas, una molécula en particular chocará más a menudo con las paredes de los poros que con otra molécula. El

valor de d / λ puede ser inferior a 0,2, más grande que 20, o en el medio. Cuando $d / \lambda < 0,2$ la velocidad de difusión se rige por las colisiones de las moléculas de gas con las paredes de los poros y sigue la ley de Knudsen.

El flujo de un gas A, controlado por difusión Knudsen está dada por la siguiente ecuación:

$$N_A = - D_{KA} \frac{dc_A}{dx} \dots\dots\dots (16)$$

Dónde:

N_A = Flujo molar de A en mol/m²s.

D_{KA} = Coeficiente de difusión en m²/s.

C_A = Concentración de A en mol/L.

x = Distancia axial de los poros.

De la teoría cinética de los gases D_{KA} está dado por:

$$D_{KA} = \frac{d}{3} \bar{V}_A \dots\dots\dots (17)$$

Donde \bar{V}_A es la velocidad molecular media en m/s dada por:

$$\bar{V}_A = \left[\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (18)$$

Donde R es la constante universal de los gases = 8314 N m/kg mol °K; T es la temperatura en grados kelvin; y M es la masa de un mol de gas, Kg-mol.

b. Permeación a través del empaque.

Valentas *et al.* (1997) manifiestan que el concepto de permeabilidad se asocia normalmente con la propiedad de "barrera". Un material que es una buena barrera tiene un valor de baja permeabilidad. Los polímeros a diferencia de los metales, vidrio y cerámica, son materiales permeables. El fenómeno de la permeabilidad tiene lugar cuando una pared de polímero separa dos fases fluidas que contienen especies de bajo peso molecular que tienen diferentes valores de actividad en cada una de las fases. Las moléculas en el lado de alta concentración, o actividad, tienden a difundirse a través de la estructura del polímero y llegar al otro lado para igualar la concentración en ambas fases.

- Mecanismo de permeación.

Valentas *et al.* (1997) ilustran en la Figura 1 para determinar un proceso de permeación, los mecanismos de adsorción y difusión que tienen lugar a través de un empaque, película o lámina rodeada por dos fases fluidas.

El proceso de permeación implica tres pasos. (1) La molécula permeante de la fase fluida a una presión parcial P_1 , penetra en la superficie del polímero. Para la presión debajo de una atmósfera, el valor de la concentración de permeante en la interfase del polímero sigue la ley de Henry. (2) El permeante se difunde dentro de la película del polímero desde el lado de alta concentración hacia el lado de baja concentración de acuerdo a la ley de Fick. (3) El permeante abandona la interface del polímero en el lado opuesto, a una presión P_2 .

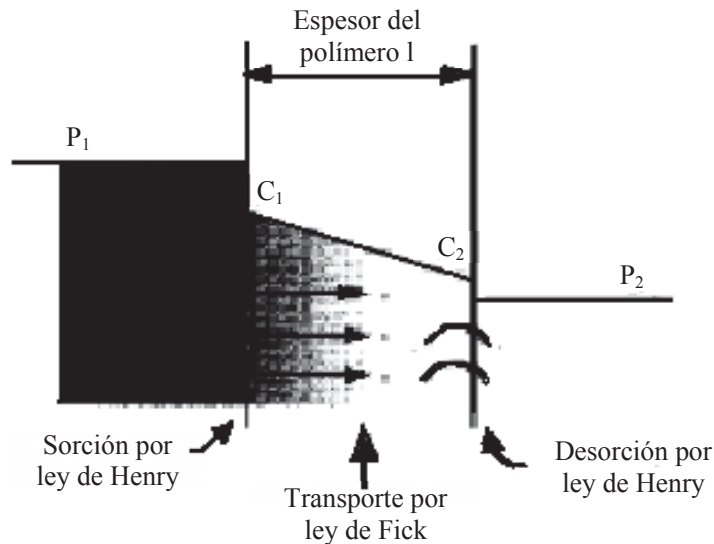


Figura 1: Mecanismo de permeación.

La solución de la ecuación de difusión a través de una película de polímero no poroso en estado estacionario es dada por:

$$F = -D \frac{\Delta c}{l} \dots\dots\dots (19)$$

Donde F es el flujo a través de la película [o velocidad de transmisión de gas (GTR)], Δc es la concentración de permeante en la fase de interfase polímero/gas, $c_1 - c_2$ y D es el

coeficiente de difusión. El valor de c puede estar relacionada con la presión parcial p a través de la ley de equilibrio de Henry.

$$c = Sp \dots\dots\dots (20)$$

Donde:

S es el coeficiente de solubilidad en Kg permeante/m³ polímero . Pa

D es independiente de la concentración y el equilibrio de sorción entre el permeante y el polímero siguiendo la ley de Henry, las ecuaciones 20 y 21 puede ser combinado de la siguiente manera:

$$F = DS \frac{\Delta p}{l} = \frac{q}{At} \dots\dots\dots (21)$$

y

$$F \frac{l}{\Delta p} = P = DS \dots\dots\dots (22)$$

Donde

P = Coeficiente de permeabilidad.

t = Tiempo.

l = Espesor del material.

Δp = Diferencia de presión en ambos lados del empaque.

A = Área del empaque expuesto al proceso de permeación.

q = Cantidad de permeante que atraviesa el área expuesta en el tiempo t.

Combinado las ecuaciones 21 y 22 se da la relación conocida como P.

$$P = \frac{q.l}{t.A.\Delta.p} \dots\dots\dots (23)$$

- Aplicación de la permeación en la predicción de vida útil.

Valentas *et al.* (1997) afirman que para los productos sensibles a la humedad, el contenido de humedad del producto varía con la humedad relativa a la que está en equilibrio y viceversa. La relación entre el contenido de humedad del producto y la humedad relativa del espacio de cabeza está dada por la isoterma de sorción. Suponiendo que la humedad relativa fuera del empaque (humedad relativa de las condiciones de almacenamiento, p_o) es constante, el cambio Δp a través del período de vida útil es una función del contenido de humedad del producto, $\Delta p = p_o - p_i$ (M), donde M es el contenido

de humedad del producto en una base seca. Un diferencia de cantidad de agua intercambiada a través del empaque es igual al diferencial de contenido de humedad, del peso seco del producto W , $dq = W dM$. Para productos sensibles a la humedad la vida útil puede ser escrito como:

$$t = \frac{IW}{AP} \int_{M_1}^{M_2} \frac{dM}{p_0 - p_i(M)} \dots\dots\dots (24)$$

Donde los límites M_1 y M_2 son los contenidos de humedad inicial y final respectivamente. Cuando hay linealidad en la isoterma como la ecuación (25) la ecuación (24) se puede integrar analíticamente para hallar la vida útil obteniéndose la ecuación (26).

$$Y = a + bM \dots\dots\dots (25)$$

Donde Y es la humedad relativa, la integración de la ecuación (24) se obtiene:

$$t = \frac{IW}{PAp^sb} \ln \frac{Y_0 - Y_{i,t=0}}{Y_0 - Y_{i,t}} \dots\dots\dots (26)$$

Donde Y_0 es la humedad relativa externa y Y_i es la humedad relativa en el espacio de cabeza.

Cardoso y Labuza (1983) utilizaron los modelos de transferencia de humedad empleando un modelo de sorción lineal para predecir la ganancia de humedad en pastas empacadas.

Cuando la isoterma no es lineal, para hallar el tiempo de vida útil es necesario hacer la integración por métodos numéricos como lo señalado por:

Risbo (2003a) sostiene que se han empleado técnicas numéricas a la solución de las ecuaciones transferencia de humedad teniendo en cuenta la no linealidad de la isoterma de sorción del alimento. Se ha estudiado el uso de elementos finitos y técnicas de diferencias finitas. Estas técnicas sólo proporcionan conocimiento general limitado de la influencia de diversos parámetros sobre la dinámica de la transferencia de humedad.

Bureau y Multon (1995) manifiestan que es posible determinar la vida útil de un alimento empacado en función a la ganancia o pérdida de humedad, sin considerar

reacciones bioquímicas secundarias. Para ello, se resuelve la ecuación diferencial de la forma $dt = Kf(a_w) da_w$, mediante métodos numéricos.

Labuza (1982); Risbo (2003a) presentan un modelo basado en la ley de Fick y Henry para estudiar la cinética de cambio de humedad de alimentos empacados, a temperatura constante:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{Kw}{x} A (P_{ext} - P_{int}) \dots\dots\dots (27)$$

Donde:

dw/dt : Velocidad de transferencia de agua, en gramos de agua ganado o perdido por día.

Kw/x : Permeabilidad del empaque al vapor de agua (g de agua/día. m². mmHg).

A : Área de exposición del empaque, en m².

P_{ext} : Presión de vapor de agua del medio ambiente, en mm Hg.

P_{int} : Presión de vapor de agua del alimentos en mm Hg.

La pérdida o ganancia de humedad a través de un empaque, depende de la isoterma de sorción del alimento, las condiciones de temperatura y humedad relativa de almacenamiento, y la permeabilidad al vapor de agua del empaque (Cardoso y Labuza, 1983).

Jiménez (1995) empleando el modelo de transferencia de humedad en alimentos empacados y mediante transformaciones matemáticas, obtuvo el siguiente modelo matemático determinista para predecir la vida útil de papas fritas:

$$\frac{dY_3}{dt} = \frac{Kw}{x} \cdot \frac{A}{ms - P_5} \left[\frac{HRE}{HRI_{max}} - Y_3 \right] Y_3 HRI_{max} \left[\ln \left(\frac{Y_3 HRI_{max}}{100} \right) \right]^2$$

Donde:

P_5 = Parámetro del modelo de isoterma de Kuhn.

Kw = Permeabilidad al vapor de agua del empaque.

x = Espesor del empaque.

A = Área del empaque.

ms = Materia seca del alimento.

- P_s = Presión de vapor de agua pura a la temperatura de almacenamiento.
 HRE = Humedad relativa del ambiente.
 HRI_{max} = Humedad relativa máxima del alimento, determina su vida útil.
 Y_3 = Parámetro a dimensional, que tiende a 1, indica la vida útil de alimento.

Condezo (2002) empleó la ecuación de transferencia de humedad para predecir la vida útil de galletas de soda, implementando modelos con isothermas no lineales Smith, Kuhn y GAB, integrando la ecuación por el método de Simpson. Obteniendo que los valores experimentales y los predichos no tienen diferencia estadística por la prueba t.

Siripatrawan y Jantawat (2008) usó el modelo básico de permeación, ecuación (24), para la predicción de vida útil de snack de arroz debido a que es un alimento sensible a la humedad. La ecuación fue implementada utilizando la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) expresándolo de la siguiente manera:

$$P = WVTR \frac{x}{\Delta p}$$

Donde P es el coeficiente de permeabilidad ($\text{g mil m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$), x es el espesor de la lámina, Δp es la gradiente de presión parcial de vapor, WVTR ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) es la velocidad de transmisión de vapor de agua correspondiente a la cantidad de vapor de agua (Δw) transferido a través del área del empaque (A) durante un determinado tiempo (Δt). Para la predicción utilizó la técnica matemática *Artificial neural network* (ANN) basado en *multilayer perceptrons* (MLP), considerando que hay varios factores que influyen en la ganancia de humedad, como son: la humedad relativa, temperatura e, isoterma de sorción que no fueron ajustados a modelos matemáticos.

Jena (2012) utilizó la ecuación de transferencia de humedad para la predicción de vida útil de polvo de leche de coco, para la cual implementó la ecuación con la isoterma del modelo GAB, realizando la integración por métodos numéricos, obteniendo una predicción satisfactoria de tiempo de vida útil considerando como humedad crítica 0,112 kg agua/kg de materia seca, la vida útil predicha fue de 30,28 días y la experimental 30 días.

Risbo (2003b) utilizó la ecuación de transferencia de humedad para la predicción de ganancia de humedad en sistemas que contienen mezclas binarias o ternarias de pasas, almendras tostadas, maní y *chips* de plátano, implementó la ecuación con el modelo de isoterma GAB, realizando la integración por métodos numéricos. Encontrando que los cálculos numéricos utilizados están de acuerdo con los datos experimentales.

Kulchan (2010) utilizó el modelo de transferencia de humedad para realizar la predicción de vida útil de productos de panadería basadas en harina de yuca, el modelo de isoterma de sorción utilizado fue el modelo GAB, además utilizó la energía de activación para relacionar la cinética de ganancia de humedad con la temperatura.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de ejecución.

El trabajo experimental se realizó en los laboratorios de Físico Química e Investigación de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria la Molina.

3.2 Materia prima.

Como materia prima se utilizó chifles de plátano de marcas comerciales adquiridos en el mercado local, envasados en bolsas de polipropileno de 0,0054 cm de espesor, conteniendo aproximadamente 25 g de chifles.

3.3 Materiales.

Además de lo necesario para la determinación de análisis químico proximal se usaron los siguientes materiales:

- Campanas de desecación.
- Vasos de precipitado de 50, 100, 250 y 500 ml.
- Micropipetas.
- Cubetas de vidrio y cuarzo.
- Placas petri.

3.4 Reactivos.

- Bis (N,N-di[carboxymethyl]aminomethyl)-o-cresolsulfonephthalein (Xilenol naranja).
- Hierro II y III.
- Cloruro de bario.
- Eter de petróleo.
- Cloroformo.
- Ácido acético.
- Ioduro de potasio.

- Tiosulfato de sodio.
- Ácido sulfúrico.
- Cloruro de litio.
- Acetato de potasio.
- Cloruro de magnesio.
- Dicromato de sodio.
- Cloruro de sodio.
- Cromato de potasio.

3.5 Equipos.

- Determinador de actividad de agua AQUALAB.
- Texturómetro Brookfield.
- Espectrofotómetro UV visible.
- Rotavapor.
- Balanza analítica.
- Estufas con control de temperatura.
- Higrómetro.
- Termómetros digitales.
- Computadora.
- *Software* Microsoft Visual Basic 6.0[®].

3.6 Métodos de análisis.

3.6.1 Análisis químico proximal.

Se determinó la humedad, grasa, proteína, fibra y cenizas por los métodos (AOAC, 1997) y carbohidratos por diferencia.

3.6.2 Determinación de isotermas de sorción.

La determinación de las isotermas de sorción se realizó por el método reportado por Bell y Labuza (2000); Pérez *et al.* (2006), que consiste en lo siguiente:

Soluciones acuosas de sales saturadas fueron colocadas en la base de los desecadores, y en cada una de ellas se colocaron aproximadamente 1,5 g de muestra, pesadas con una precisión de 0,0001 g.

Después de 10 días, se determinó la humedad de equilibrio por balance de materia con el contenido de humedad inicial y la pérdida o ganancia de peso y la actividad de agua fue medido con el equipo AQUALAB 3E.

3.6.3 Análisis reológico (textura).

El análisis de textura se realizó con el Texturómetro marca BROOKFIELD®, usando el soporte de tres puntos que se muestra en la Figura 2 (Segnini, 1999).

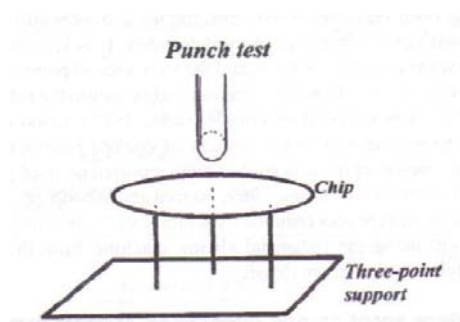


Figura 2: Soporte para análisis reológico (textura).

Los parámetros usados fueron:

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| Distancia entre los puntos de soporte | : 15 mm |
| Diámetro del Punch Test | : 5,3 mm |
| Tipo de prueba | : Compresión |
| Trigger point | : 5 g |
| Target value | : 5 mm |
| Velocidad de prueba | : 60 mm/min |

3.6.4 Determinación de valor de peróxido (PV) por medida de oxidación de hierro (FOX).

La determinación de peróxidos se realizó por el método de oxidación ferroso/xilenol naranja (FOX) reportado por Wrolstad (2005) que se detalla en el Anexo 1, el cual se fundamenta en la capacidad de los peróxidos de lípidos para oxidar iones ferrosos a bajo pH. El resultado de la oxidación es cuantificado usando un colorante complejo con iones férricos que produce un color que puede medido espectrofotométricamente a 560 nm. Valores de peróxidos (PVs) bajos como 0,1 meq O₂/kg muestra puede ser determinado con este método, teniendo una ventaja sobre el método de titulación iodométrica en su precisión.

3.7 Metodología experimental.

El deterioro de los chifles de plátano se debe a dos factores de calidad: pérdida de crocantez por ganancia de humedad y rancidez oxidativa por oxidación de lípidos, por lo que el trabajo de investigación se desarrolló considerando estos dos factores de deterioro.

3.7.1 Predicción de vida útil por ganancia de humedad.

Para realizar la predicción de vida útil por ganancia de humedad se usó la metodología experimental mostrada en la Figura 3.

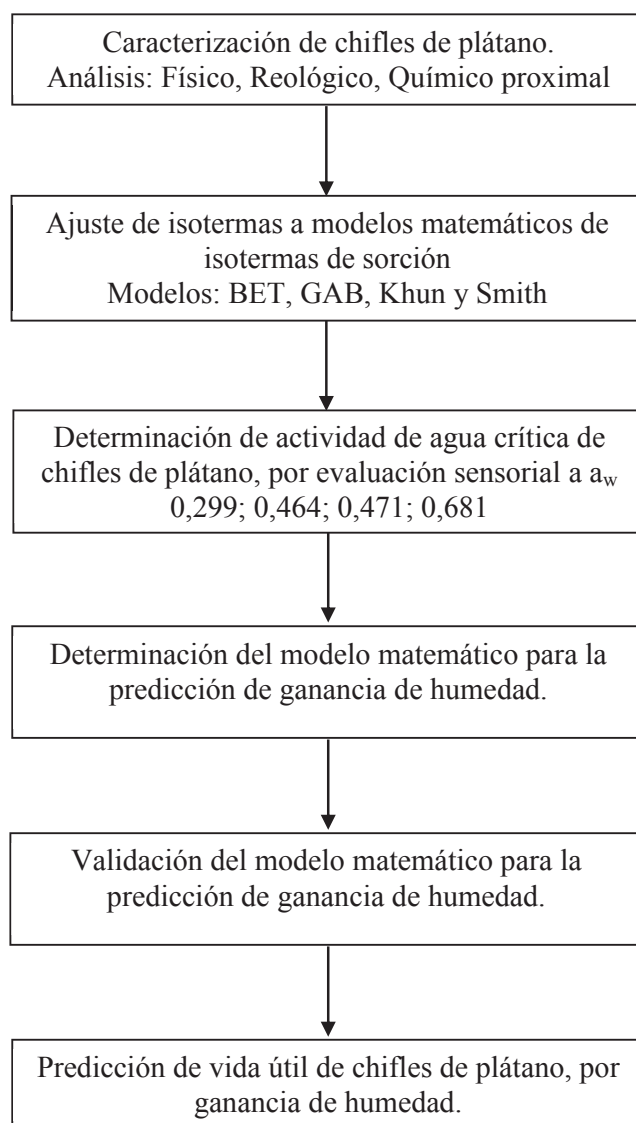


Figura 3: Metodología experimental para la predicción de la vida útil de chifles de plátano, por ganancia de humedad.

a. Ajuste de isotermas a modelos matemáticos de isotermas de sorción.

Los valores de humedad en base seca (M) y actividad de agua (a_w), fueron ajustados por regresión a los modelos matemáticos de sorción de BET, GAB, KHUN y SMITH, usando el *software* Statgraphics centurión.

Los modelos son los siguientes:

$$\text{B.E.T. : } \frac{a_w}{(1-a_w)M} = \frac{1}{m_0C} + \frac{(C-1)}{m_0C} \cdot a_w \dots\dots\dots (28)$$

$$\text{G.A.B : } \frac{a_w}{M} = \alpha \cdot a_w^2 + \beta \cdot a_w + \gamma \dots\dots\dots (29)$$

$$\text{KUHNS : } M = a + b \left(\frac{1}{\ln a_w} \right) \dots\dots\dots (30)$$

$$\text{SMITH: } M = a - b \cdot \ln(1-a_w) \dots\dots\dots (31)$$

b. Determinación de actividad de agua crítica.

Se realizó con la finalidad de determinar el nivel máximo actividad de agua hasta el cual los chifles de plátano son sensorialmente aceptables desde el punto de vista de la crocantez, para lo cual se realizó las siguientes acciones:

- Acondicionamiento de las muestras.

Para obtener muestras de chifles de plátano a diferentes actividades de agua, se elaboró previamente la cinética de absorción de humedad, colocando los chifles sin empaque en campanas de desecación con agua pura y solución saturada de cloruro de sodio, con la cinética de absorción obtenida, se determinó el tiempo necesario para alcanzar las actividades de agua requeridas.

- Evaluación sensorial.

La evaluación sensorial se llevó a cabo con 22 alumnos de la Universidad Nacional Agraria la Molina, con edades entre 18 – 23 años.

La codificación para cada actividad de agua se obtuvo mediante números aleatorios, correspondiéndoles de la siguiente manera:

Muestra: 458 → $a_w = 0,464$; Muestra: 234 → $a_w = 0,681$;

Muestra: 864 → $a_w = 0,471$; Muestra: 342 → $a_w = 0,299$

A cada panelista se le solicitó su evaluación sobre la crocantez del chifle de plátano, para lo cual se usó la ficha de evaluación mostrado en la Figura 4.

EVALUACIÓN DE LA CROCANTEZ DE CHIFLES DE PLÁTANO

Nombre:

Fecha:

Hora:

INFORMACIÓN: La evaluación sensorial de la CROCANTEZ de chifles de plátano tiene por objetivo determinar el nivel máximo de agua, que le permita mantener la textura ACEPTABLE.

INDICACIÓN: Para cada muestra evaluada, marcar con una X en la línea, de acuerdo a su apreciación.

EVALUACIÓN

| MUESTRA | CALIFICACIÓN |
|---------|--------------|
| 458 | |
| 234 | |
| 864 | |
| 342 | |

Observaciones:

Figura 4: Ficha de evaluación sensorial, para determinar la actividad de agua crítica del chifle de plátano.

- Estimación de la actividad de agua crítica (a_{wc}), por regresión lineal

La estimación de la actividad de agua crítica se realizó por regresión lineal de la actividad de agua con el puntaje de la evaluación sensorial, considerando como límite el puntaje de sensorial 5 (Moderadamente crocante) por debajo del cual el chifle de plátano no es aceptable, reemplazamos el puntaje sensorial 5 en la ecuación lineal obtenida y obtenemos la actividad de agua crítica (a_{wc}).

c. Modelamiento de la predicción de ganancia de humedad del chifle de plátano.

Se realizó utilizando el modelo matemático de transferencia de masa, considerando: Parámetros del modelo de isoterma que mejor se ajusta a los datos experimentales, permeabilidad del empaque, condiciones de temperatura y humedad relativa de almacenamiento.

Con el modelo presentado por Labuza (1982); Risbo (2003a); Jena *et al.*, (2012), basado en la ley de Fick y de Henry, y la modificación correspondiente se tiene la ecuación de transferencia de agua en alimentos empacados:

$$\frac{dM}{dt} = 100 \frac{K_w \cdot A}{x \cdot ms} P (a_{wext} - a_{wint}) \dots\dots\dots (32)$$

Donde:

dM/dt : Variación de humedad en base seca (g agua/100 g materia seca) en función del tiempo (días).

K_w/x : Permeabilidad del empaque al vapor de agua entre el espesor (g de agua/día. m^2 . mmHg).

A : Área de exposición del empaque (m^2).

ms : Materia seca (g).

P : Presión de vapor de agua pura a temperatura de almacenamiento (mmHg).

a_{wext} : Actividad de agua en equilibrio, determinada por la humedad relativa del ambiente.

a_{wint} : Actividad de agua del alimento, el cual varía cuando el alimento gana humedad.

Para determinar el tiempo para alcanzar una humedad determinada tendríamos:

$$\int_{M_i}^M \frac{dM}{a_{wext} - a_{wint}} = 100 \frac{K_w}{x} \frac{A}{ms} P \cdot dt \dots\dots\dots (33)$$

Los valores de a_{wext} y a_{wint} fueron sustituidos por las expresiones matemáticas de las isothermas de sorción con mejor bondad de ajuste.

Reemplazando el modelo de isoterma de sorción SMITH ecuación (31), en la ecuación (33) se tiene el modelo matemático para determinar el tiempo de ganancia de humedad, ecuación (34).

Haciendo los valores constantes: $\varphi = 100 * \frac{k_w}{x} \frac{A}{ms} P$

$$\int_{M_i}^{M_c} \frac{dM}{e^{\frac{a-M}{b}} - e^{\frac{a-M_e}{b}}} = \varphi * dt \dots\dots\dots (34)$$

Dónde:

- M_c : Humedad crítica, obtenida de la isoterma con el valor de actividad de agua crítica (a_{wc}).
- M_e : Humedad de equilibrio, obtenida de la isoterma con el valor de a_w correspondiente a la humedad relativa del medio ambiente.
- M : Humedad en base seca del producto (g agua /100 g de materia seca).

d. Validación del modelo matemático de ganancia de humedad.

El modelo matemático de predicción de ganancia de humedad de chifles de plátano fue validado a 38°C de temperatura y 74,76 por ciento de humedad relativa.

Los chifles de plátano, fueron empacados en bolsas de polipropileno, colocados en campanas de desecación conteniendo solución saturada de cloruro de sodio y almacenados durante 20 días.

El peso de los chifles de plátano fue evaluado durante 20 días de almacenamiento. Las humedades en base seca fueron calculadas empleando los pesos y la humedad inicial. La bondad de ajuste de los tiempos experimentales a los estimados fue establecido considerando el porcentaje de error medio (% RMS) definido como:

$$\% RMS = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{\text{Tiempo experimental} - \text{Tiempo estimado}}{\text{Tiempo experimental}} \right]^2}{\text{Número de datos experimentales}}}$$

e. Simulación de tiempo de vida útil, por ganancia de humedad.

Con el modelo matemático de ganancia de humedad se determinó el tiempo de vida útil, que es el tiempo necesario para que los chifles de plátano envasados en bolsas de polipropileno alcancen la humedad correspondiente a la actividad de agua crítica (a_w).

Se realizó la predicción de tiempo de vida útil a temperaturas de 20, 25 y 30 °C y humedades relativas de 80, 85 y 90 por ciento. Para ello se realizó la resolución del modelo matemático (ecuación 34) mediante la integración numérica de Simpson, cuya expresión básica es:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{3} [f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + 4f(a+3h) + \dots + f(b)] \dots (35)$$

Dónde:

$f(x)$: Función de humedad.

a, b : Humedad inicial y final respectivamente.

h : Incremento de la variable usado en la evaluación de la función humedad, está relacionado con la precisión del método.

Para los cálculos correspondientes se desarrolló un Software en lenguaje Visual Basic 6.0, el diagrama de flujo del software se muestra en la Figura 5.

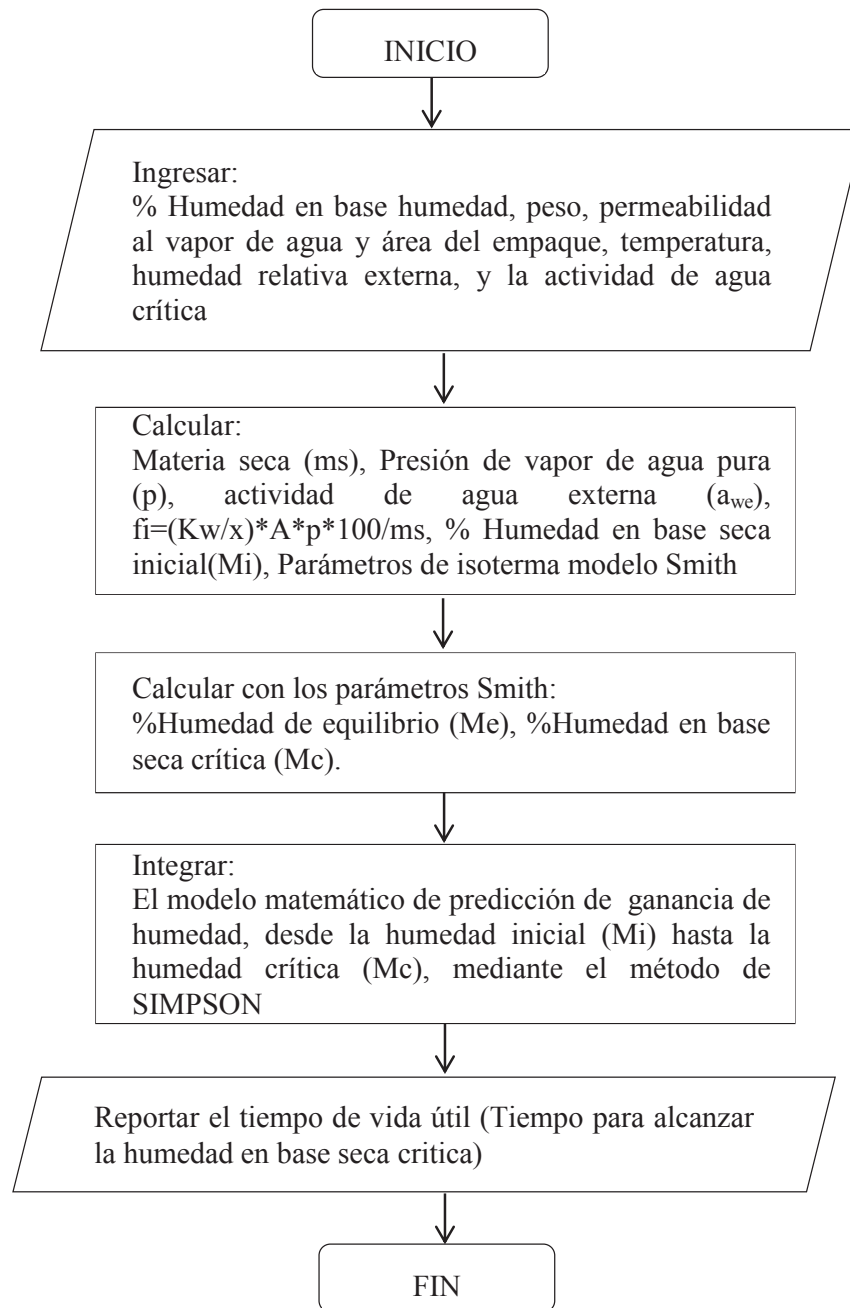


Figura 5: Diagrama de flujo del *software* para predicción de vida útil de chifles de plátano empacado en bolsa de polipropileno, determinado por ganancia de humedad.

3.7.2 Predicción de vida útil por oxidación de lípidos, por pruebas aceleradas.

Para realizar la predicción de vida útil por oxidación de lípidos, se usó la metodología experimental mostrada en la Figura 6.

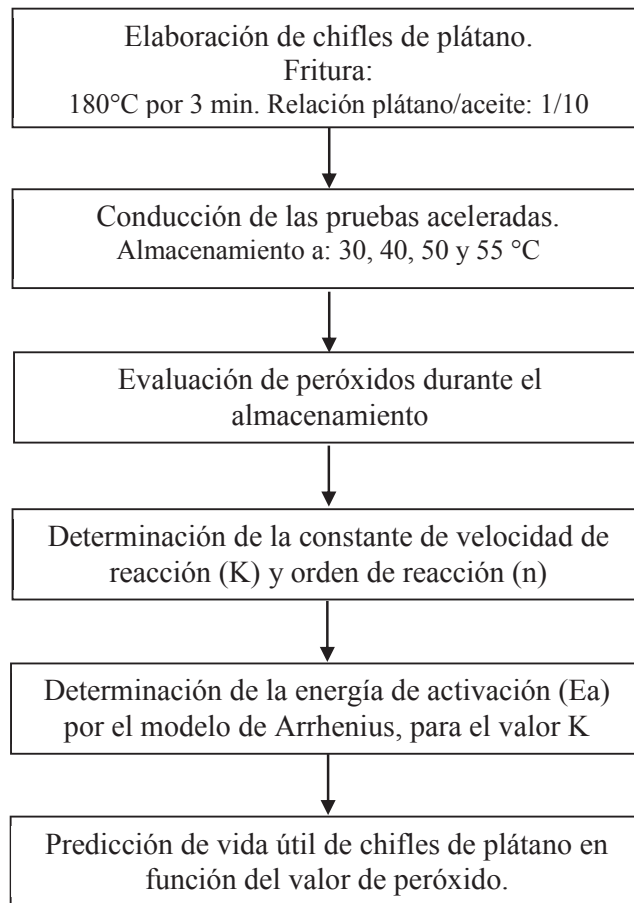


Figura 6: Metodología experimental para la predicción de la vida útil de chifles de plátano, por oxidación de lípidos.

a. Elaboración de chifles de plátano.

Para tener muestras con el valor inicial de peróxidos, se elaboró los chifles de plátano sin uso de antioxidantes, con aceite de soya marca ALPHA[®], plátano variedad Bellaco. Los parámetros de fritura fueron: 180°C por tres (3) minutos, relación plátano aceite 1/10, siendo el aceite usado una sola vez (no fue reciclado). Aproximadamente 10 g de chifles fueron embolsados en empaques de polipropileno de 8 x 10 cm.

b. Conducción de las pruebas aceleradas.

Se envasaron en bolsas de polipropileno aproximadamente 10 g de chifle de plátano recién elaborados, ocupando en promedio el 50 por ciento del volumen del envase para luego ser almacenadas a las temperaturas de 30, 40, 50 y 55°C.

c. Evaluación de oxidación de lípidos.

La extracción de lípidos del chifle se realizó por el método modificado al usado por Houhoula *et al.* (2004) en *chips* de papa, que consiste en lo siguiente: Se realiza la extracción de lípidos a cinco (5) g de *chips* de plátano sucesivamente cuatro veces, con 50 ml de éter de petróleo (p.e 40-60°C) agitando 15 minutos, luego el solvente se remueve con un rotavapor quedando solo el lípido del chifle, todo el proceso se realiza a temperatura ambiente.

La evaluación de oxidación de lípidos consistió en el análisis del valor de Peróxidos (PV), durante un (1) mes a intervalos de tres (3) a cuatro (4) días.

d. Determinación de la constante de velocidad de reacción (K) y orden de reacción (n).

Se empleó el método de integración, planteado por Labuza, este método consiste en evaluar los valores de n (0, 1, 2) en la ecuación (36) e integrar la ecuación.

$$\frac{dA}{dt} = K.A^n \dots\dots\dots (36)$$

En las ecuaciones integradas se reemplazó los valores experimentales del valor de peróxido, y por regresión se obtuvo el valor de (K) para cada temperatura y orden de reacción. El valor de (K) es la pendiente de la ecuación regresionada. Finalmente se escoge como mejor modelo en base al coeficiente de correlación (r²).

e. Determinación de la energía de activación (Ea), por modelo de Arrhenius.

La relación de la constante de velocidad de reacción de formación de peróxidos (K) con la temperatura se realizó con el modelo de Arrhenius (37), con la finalidad de predecir el valor de (K) a posibles temperaturas reales de almacenamiento.

Modelo Arrhenius:
$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right)} \dots\dots\dots (37)$$

Linealizando :
$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots (38)$$

Dónde:

K : Constante de velocidad de reacción.

K₀ : Factor pre-exponencial.

E_a : Energía de activación (cal / mol).

R : Constante de gases ideales (1,98717 cal / mol °K).

T : Temperatura en °Kelvin.

f. Predicción del tiempo de vida del chifle de plátano, en función de peróxidos.

Con el modelo de Arrhenius y la energía de activación (E_a) se realizó la predicción del valor de la constante de velocidad de reacción (K) para la temperatura de almacenamiento deseada.

El valor de K obtenido fue reemplazado en la ecuación de pérdida de calidad ya determinada anteriormente, según el orden de reacción que más se ajustó a los valores experimentales del valor de peróxido.

En la ecuación obtenida reemplazamos el valor inicial de peróxido y el valor límite de peróxido (10 meq de O₂ / Kg de grasa) establecido por normas nacionales e internacionales, y obtenemos el tiempo de vida del chifle de plátano.

Para los cálculos correspondientes se desarrolló un *software* en lenguaje Visual Basic 6.0, el diagrama de flujo del *software* se muestra en la Figura 7.

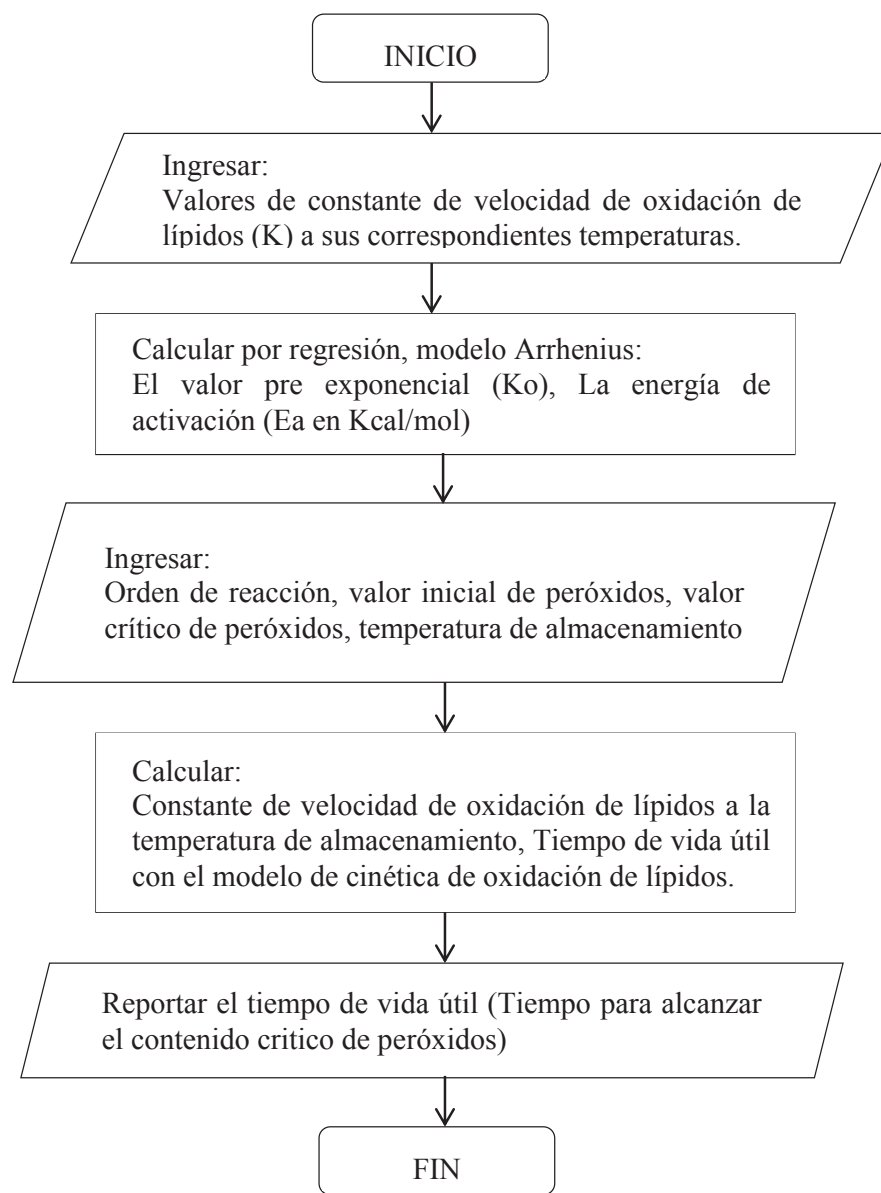


Figura 7: Diagrama de flujo del *software* para predicción de vida útil de chifles de plátano empacado en bolsa de polipropileno, determinado por oxidación de lípidos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización químico proximal de los chifles de plátano.

Los resultados del análisis químico proximal de tres marcas de chifles de plátano (marca A y B de la ciudad de Lima y marca C de La ciudad de Tingo María), se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Composición químico proximal y a_w de chifles de plátano de diferentes marcas, expresado en porcentaje en base húmeda.

| Marca | A | B | C |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Componente | | | |
| Humedad % | 2,34 ± 0,21 | 2,56 ± 0,18 | 2,72 ± 0,16 |
| Grasa % | 32,83 ± 1,08 | 33,47 ± 0,89 | 36,22 ± 0,76 |
| Proteína % | 2,92 ± 0,09 | 2,19 ± 0,12 | 2,63 ± 0,13 |
| Carbohidratos por diferencia % | 61,66 | 61,49 | 58,21 |
| Fibra % | 3,2 ± 0,08 | 4,1 ± 0,09 | 3,6 ± 0,11 |
| Ceniza % | 0,25 ± 0,05 | 0,29 ± 0,04 | 0,22 ± 0,02 |
| a_w (25°C) | 0,1890 | 0,2140 | 0,2245 |

Los resultados obtenidos del análisis químico proximal son próximos a los señalados en las etiquetas de las respectivas marcas, excepto de la marca C, que no cuenta con esta información.

También se puede observar que la marca C tiene ligeramente mayor contenido de grasa que las otras marcas, esto se debería a que la producción de la marca C es artesanal y los otros tienen mejor sistema de fritura, lo que disminuye la absorción de aceite (Rungsinee, 2011).

El contenido de humedad de las diferentes marcas están en el rango de 2,34 a 2,72 por ciento, teniendo una relación directa con sus respectivos valores de actividad de agua, al respecto Manikantan (2012) encontró que los *chips* de plátano tienen 2,6 por ciento de humedad y 0,16 de actividad de agua, observándose que el valor de la actividad de agua es ligeramente inferior al obtenido en este estudio. Rungsinne (2011) obtuvo una actividad de agua de 0,25 para *chips* de plátano tratados con cubiertas comestibles para disminuir la absorción de aceite durante la fritura.

El alto contenido de grasa (32,83 – 36,22 por ciento) que tiene los chifles de plátano, indican que uno de los factores de calidad a ser evaluado es la oxidación de lípidos, como en el caso de *chips* de papa (Quast y Karen, 1972) y (Labuza, 1982).

4.2 Evaluación reológica de textura.

La evaluación instrumental de textura, se realizó con el Texturómetro BROOKFIELD, y los parámetros de Textura fueron obtenidos con el *software* TEXTURE PRO Versión 2.

El Reograma obtenido del chifle de plátano para los diferentes niveles de actividad de agua se muestra en la Figura 8, y los parámetros de textura se muestran en la Tabla 6.

En la Figura 8, podemos apreciar que la forma de la curva fuerza deformación es similar al obtenido por (Jackson *et al.*, 1996), observándose que el valor de la fuerza de la primera fractura disminuye con el incremento de la actividad de agua (Tabla 6), teniéndose 940,4 g para $a_w = 0,225$; 796,0 g para $a_w = 0,466$ y 272,8 g para $a_w = 0,669$. Efecto similar fue obtenido por (Segnini *et al.*, 1999) en *chips* de papa, quien encontró que después de 2,5 por ciento de humedad, la fuerza de fractura tiene la tendencia a disminuir cuando la humedad se incrementa.

Considerando que el mejor indicador de la crocantez es la pendiente inicial de la curva fuerza deformación, el cual disminuye cuando la humedad aumenta (Labuza y Katz, 1981 ; Jackson *et al.*, 1996). Podemos observar que las pendientes, a las actividades de agua 0,255 y 0,466 son similares pero disminuye significativamente a actividad de agua de 0,669, esto se debería a que esta actividad de agua es superior a la actividad de agua crítica

correspondiendo a una humedad superior al valor de monocapa, perdiendo significativamente la crocancia (Labuza y Katz, 1981).

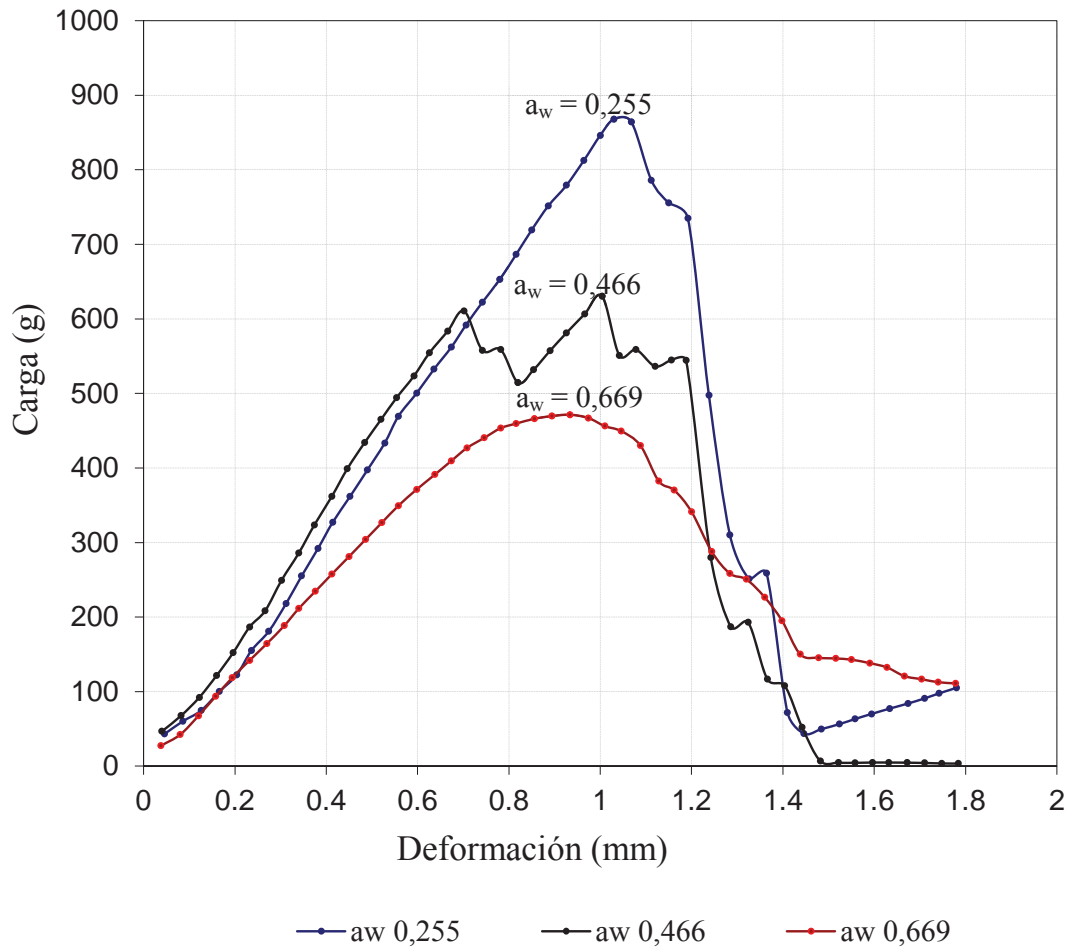


Figura 8: Reograma del chifle de plátano a diferentes actividades de agua.

Tabla 6: Parámetros de textura del chifle de plátano a diferentes actividades de agua, obtenido con el Texturómetro Brookfield.

| | | $a_w = 0,255$ | | $a_w = 0,466$ | | $a_w = 0,669$ | |
|--------------------------|-----|---------------|--------|---------------|-------|---------------|--------|
| | | Prom | % Std | Prom | % Std | Prom | % Std |
| Fracture force 1 | G | 940,40 | 22,90 | 796,00 | 29,82 | 272,80 | 94,28 |
| Apparent modulus | g/s | 874,87 | 17,57 | 922,82 | 12,00 | 587,74 | 32,45 |
| Quantity fractures | - | 40,60 | 6,18 | 63,80 | 13,86 | 75,80 | 20,76 |
| 1st fracture deformation | mm | 1,11 | 7,34 | 0,93 | 28,79 | 0,67 | 93,81 |
| 1st fracture work done | Gs | 5484,90 | 31,32 | 4223,03 | 48,97 | 1974,53 | 96,31 |
| Peak load | G | 993,80 | 23,09 | 826,60 | 28,82 | 502,60 | 29,00 |
| 1st peak | G | 677,00 | 84,62 | 681,40 | 55,13 | 472,20 | 28,97 |
| Mean load | G | 444,13 | 19,12 | 411,43 | 22,43 | 311,20 | 27,58 |
| Deformation @ ruptura | mm | 1,17 | 8,94 | 0,96 | 24,66 | 1,01 | 20,08 |
| Hardness | G | 993,80 | 23,09 | 826,60 | 28,82 | 502,60 | 29,00 |
| Area cycle 1 | Gs | 696,83 | 31,20 | 544,55 | 38,93 | 534,19 | 27,64 |
| Hardness 1 work done | Gs | 696,47 | 31,20 | 544,08 | 38,98 | 533,66 | 27,75 |
| Recoverable work done 1 | Gs | 0,37 | 132,69 | 0,47 | 54,00 | 0,59 | 101,73 |
| Deformation @ peak load | mm | 1,17 | 8,94 | 0,96 | 24,66 | 1,01 | 20,08 |
| Load @ ruptura | G | 961,40 | 23,67 | 772,40 | 33,79 | 223,20 | 73,86 |

4.3 Isotermas de sorción

La humedad de equilibrio de chifles de plátano a diferentes actividades de agua controladas por soluciones saturadas y evaluadas con AQUALAB, para las temperaturas de 25, 35 y 40 °C se muestran en las Tablas 7, 8 y 9, y las Figuras 9, 10 y 11.

Tabla 7: Isoterma de sorción de chifles de plátano marca C, a diferentes temperaturas.

| 25 °C | | 35 °C | | 40 °C | |
|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| M* | a_w | M* | a_w | M* | a_w |
| 1,799 ± 0,61 | 0,093 ± 0,01 | 1,372 ± 0,11 | 0,064 ± 0,01 | 1,265 ± 0,29 | 0,076 ± 0,01 |
| 3,345 ± 0,21 | 0,244 ± 0,01 | 3,105 ± 0,15 | 0,196 ± 0,01 | 2,775 ± 0,10 | 0,157 ± 0,00 |
| 4,418 ± 0,54 | 0,354 ± 0,03 | 4,494 ± 0,08 | 0,326 ± 0,01 | 4,054 ± 0,19 | 0,322 ± 0,01 |
| 7,245 ± 0,54 | 0,536 ± 0,01 | 6,175 ± 0,01 | 0,465 ± 0,02 | 4,800 ± 0,10 | 0,402 ± 0,01 |
| 11,152 ± 0,12 | 0,725 ± 0,01 | 10,821 ± 0,34 | 0,722 ± 0,04 | 8,830 ± 0,18 | 0,654 ± 0,01 |
| 18,745 ± 0,57 | 0,882 ± 0,01 | 17,097 ± 0,75 | 0,864 ± 0,01 | 13,094 ± 0,11 | 0,811 ± 0,01 |
| 24,490 ± 0,45 | 0,933 ± 0,01 | 22,844 ± 0,79 | 0,928 ± 0,01 | 18,647 ± 0,12 | 0,911 ± 0,00 |

* % Humedad en base seca (g agua/100 g m.s.)

Tabla 8: Isotherma de sorción de chifles de plátano marca B, a diferentes temperaturas.

| 25 °C | | 35 °C | | 40 °C | |
|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| M* | a _w | M* | a _w | M* | a _w |
| 1,424 ± 0,27 | 0,085 ± 0,02 | 0,815 ± 0,23 | 0,052 ± 0,01 | 1,818 ± 0,31 | 0,056 ± 0,01 |
| 3,402 ± 0,01 | 0,211 ± 0,01 | 2,973 ± 0,04 | 0,188 ± 0,01 | 2,717 ± 0,40 | 0,184 ± 0,01 |
| 5,015 ± 0,06 | 0,366 ± 0,01 | 4,441 ± 0,19 | 0,338 ± 0,01 | 3,921 ± 0,11 | 0,292 ± 0,01 |
| 7,386 ± 0,05 | 0,537 ± 0,01 | 6,900 ± 0,01 | 0,487 ± 0,01 | 5,813 ± 0,41 | 0,430 ± 0,05 |
| 12,362 ± 0,78 | 0,735 ± 0,01 | 12,123 ± 1,33 | 0,737 ± 0,02 | 10,413 ± 0,25 | 0,694 ± 0,01 |
| 24,138 ± 0,10 | 0,896 ± 0,01 | 21,053 ± 2,10 | 0,884 ± 0,02 | 16,989 ± 0,63 | 0,835 ± 0,01 |
| 29,757 ± 0,57 | 0,946 ± 0,01 | 28,877 ± 0,90 | 0,955 ± 0,01 | 25,369 ± 0,18 | 0,935 ± 0,01 |

* % Humedad en base seca (g agua/100 g m.s.)

Tabla 9: Isotherma de sorción de chifles de plátano marca A, a diferentes temperaturas.

| 25 °C | | 35 °C | | 40 °C | |
|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| M* | a _w | M* | a _w | M* | a _w |
| 1,533 ± 0,13 | 0,079 ± 0,01 | 1,054 ± 0,35 | 0,043 ± 0,01 | 1,017 ± 0,12 | 0,065 ± 0,01 |
| 3,351 ± 0,04 | 0,231 ± 0,01 | 2,882 ± 0,05 | 0,185 ± 0,01 | 2,450 ± 0,49 | 0,186 ± 0,01 |
| 4,653 ± 0,36 | 0,374 ± 0,01 | 4,379 ± 0,03 | 0,339 ± 0,01 | 3,250 ± 0,07 | 0,274 ± 0,01 |
| 7,332 ± 0,15 | 0,543 ± 0,01 | 6,527 ± 0,18 | 0,477 ± 0,04 | 4,900 ± 0,14 | 0,417 ± 0,03 |
| 12,794 ± 0,09 | 0,741 ± 0,01 | 11,787 ± 0,19 | 0,733 ± 0,01 | 10,421 ± 0,24 | 0,692 ± 0,02 |
| 24,683 ± 0,53 | 0,907 ± 0,01 | 25,217 ± 0,85 | 0,921 ± 0,01 | 15,463 ± 0,65 | 0,825 ± 0,01 |
| 31,165 ± 0,25 | 0,954 ± 0,01 | 29,541 ± 0,54 | 0,958 ± 0,01 | 27,300 ± 0,45 | 0,950 ± 0,01 |

* % Humedad en base seca (g agua/100 g m.s.)

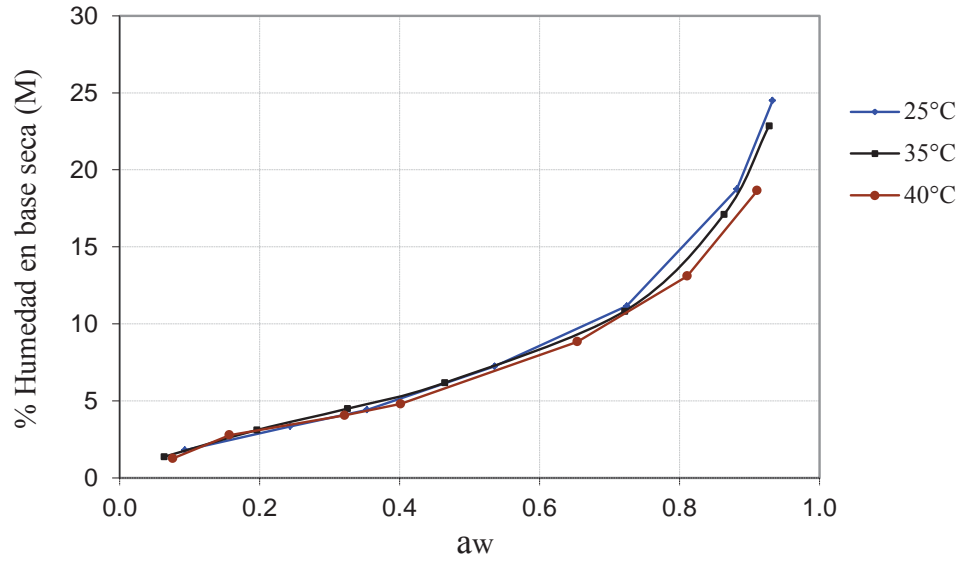


Figura 9: Isotermas de adsorción de humedad de chifles de plátano marca C, a diferentes temperaturas.

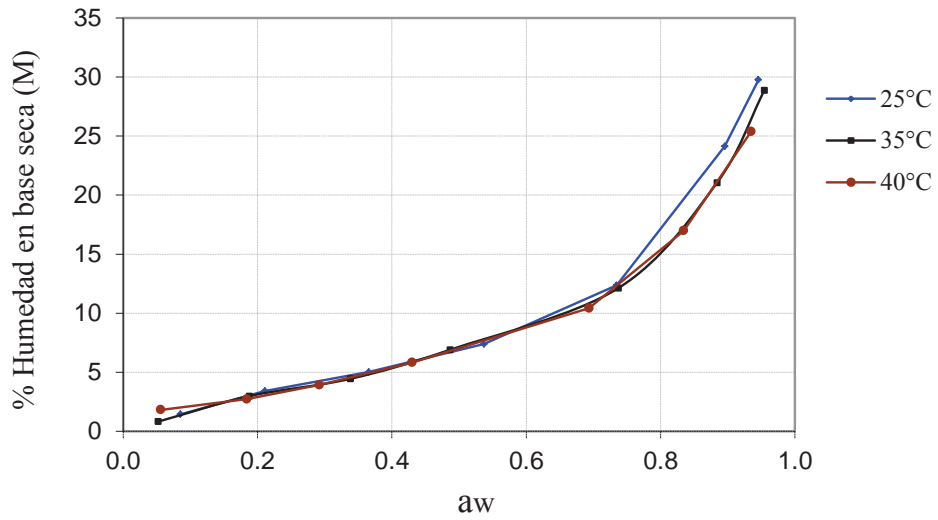


Figura 10: Isotermas de adsorción de humedad de chifles de plátano marca B, a diferentes temperaturas.

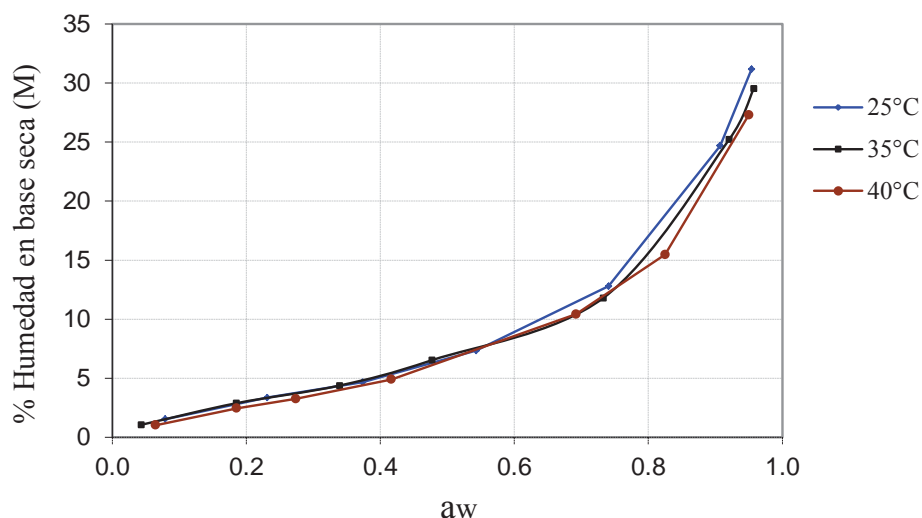


Figura 11: Isotermas de adsorción de humedad de chifles de plátano marca A, a diferentes temperaturas.

De las Figuras 9, 10 y 11 podemos observar que el comportamiento de las isotermas de sorción es de forma sigmoidal correspondiendo al tipo de isotermas II de acuerdo a la clasificación BET que es típico en alimentos con almidón (McMinn *et al.*, 2007). Kulchan *et al.* (2010) obtuvo una isoterma similar al obtenido en este estudio clasificándolo como isoterma sigmoidal tipo II. Katz y Labuza (1981) obtuvieron también la forma sigmoidal en las isotermas de sorción de *chips* de papa.

Podemos observar ligeramente el primer punto de inflexión a aproximadamente 0,2 de actividad de agua (sería más notorio si se hubiera considerado el punto de humedad y actividad de agua cero), y el segundo punto de inflexión a aproximadamente 0,7 de actividad de agua, según Bell y Labuza (2000) en las isotermas tipo II se evidencia dos puntos de inflexión el primero alrededor de 0,2 – 0,4 de a_w y el segundo a 0,65 – 0,75 de a_w .

Saavedra (2009) encontró en los *chips* de yuca que las isotermas de sorción son del tipo III, y ajustó las isotermas al modelo BET.

4.4 Predicción de vida útil de chifles de plátano por ganancia de humedad, mediante modelos matemáticos.

La mayor causa de deterioro de *chips* de plátanos es la absorción de humedad y rancidez por oxidación de lípidos, durante el almacenamiento la vida útil es afectado por el empaque, los factores ambientales como el oxígeno, la temperatura y la humedad relativa (Manikantan *et al.*, 2012).

4.4.1 Determinación de los parámetros y bondad de ajuste de los modelos matemáticos de isothermas de sorción.

Las Tablas del 10 al 12 muestran los parámetros de los modelos matemáticos de sorción de humedad BET, GAB, KUHN y SMITH, obtenidos mediante análisis de regresión de los valores de humedad de equilibrio de los chifles de plátano a diferentes actividades de agua, para las temperaturas de 25, 35 y 40 °C y para las tres marcas de chifles de plátano.

Tabla 10: Parámetros de los modelos de sorción de humedad a 25, 35 y 40 °C, de chifles de plátano marca C.

| | | BET (*) | GAB | Kuhn | Smith |
|-------|------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 25 °C | r ² = | 0,994311 | 0,973620 | 0,938669 | 0,997849 |
| | a= | 0,038157 | -0,183723 | 3,561341 | 0,700817 |
| | b= | 0,231487 | 0,169001 | -1,585507 | -8,597902 |
| | c= | | 0,039963 | | |
| 35 °C | r ² = | 0,999614 | 0,997987 | 0,928925 | 0,998027 |
| | a= | 0,034454 | -0,173752 | 3,374566 | 1,021899 |
| | b= | 0,226740 | 0,165869 | -1,599829 | -8,156988 |
| | c= | | 0,036694 | | |
| 40 °C | r ² = | 0,959489 | 0,891628 | 0,918464 | 0,998390 |
| | a= | 0,038796 | -0,168697 | 2,865281 | 1,134098 |
| | b= | 0,244347 | 0,158732 | -1,609070 | -7,229179 |
| | c= | | 0,044065 | | |

(*) Obtenido con valores de $a_w < 0,55$

Tabla 11: Parámetros de los modelos de sorción de humedad a 25, 35 y 40 °C, de chifles de plátano marca B.

| | | BET (*) | GAB | KUHN | SMITH |
|-------|------------------|----------------|------------|-------------|--------------|
| 25 °C | r ² = | 0,979423 | 0,974365 | 0,911723 | 0,994626 |
| | a= | 0,041542 | -0,149559 | 4,141347 | 0,265316 |
| | b= | 0,208262 | 0,124639 | -1,612460 | -10,146098 |
| | c= | | 0,047200 | | |
| 35 °C | r ² = | 0,968414 | 0,954501 | 0,871497 | 0,997955 |
| | c= | 0,053888 | -0,118745 | 4,507521 | 0,623614 |
| | b= | 0,170723 | 0,089696 | -1,263709 | -9,194108 |
| | c= | | 0,056361 | | |
| 40 °C | r ² = | 0,957773 | 0,904753 | 0,912989 | 0,997343 |
| | a= | 0,026421 | -0,226027 | 3,620626 | 0,848769 |
| | b= | 0,254595 | 0,218927 | -1,606435 | -8,886633 |
| | c= | | 0,026106 | | |

(*) Obtenido con valores de $a_w < 0,55$

Tabla 12: Parámetros de los modelos de sorción de humedad a 25, 35 y 40 °C, de chifles de plátano marca A.

| | | BET (*) | GAB | KUHN | SMITH |
|-------|------------------|----------------|------------|-------------|--------------|
| 25 °C | r ² = | 0,996917 | 0,985453 | 0,904412 | 0,996939 |
| | a= | 0,037758 | -0,185436 | 4,457600 | 0,148701 |
| | b= | 0,232151 | 0,164017 | -1,409227 | -10,057349 |
| | c= | | 0,040965 | | |
| 35 °C | r ² = | 0,991520 | 0,979445 | 0,899185 | 0,996579 |
| | a= | 0,035397 | -0,189267 | 4,207260 | 0,555791 |
| | b= | 0,226677 | 0,175852 | -1,251594 | -9,314901 |
| | c= | | 0,035854 | | |
| 40 °C | r ² = | 0,998154 | 0,986334 | 0,898108 | 0,999001 |
| | a= | 0,053061 | -0,168733 | 3,650061 | 0,297297 |
| | b= | 0,223615 | 0,135354 | -1,296149 | -8,900108 |
| | c= | | 0,056879 | | |

(*) Obtenido con valores de $a_w < 0,55$

Los datos de isotermas se ajustan bien a los diferentes modelos planteados, teniéndose como mejor modelo el de SMITH ($R^2 > 0,99$) para toda la isoterma y al de BET para una a_w menor a 0,55 ($R^2 > 0,95$).

El modelo de isoterma GAB recomendado por el grupo europeo COST (Chowdhury *et al.*, 2006) tiene un valor de $R^2 > 0,89$ y el modelo BET $R^2 > 0,95$ por lo que para determinar el valor de monocapa se podría usar el modelo BET. Kawas *et al.* (2001) encontró que los *chips* de tortillas se ajustaban mejor al modelo Crapiste & Rostein con $R^2 = 0,97$ y al modelo Smith con $R^2 = 0,94$.

En las Figuras 9, 10 y 11 se puede apreciar que hay un ligero efecto de la temperatura, es decir cuando la temperatura aumenta a un mismo nivel de actividad de agua la humedad de equilibrio disminuye (a un mismo nivel de humedad de equilibrio la a_w aumenta con la temperatura), como lo indicado por Bell y Labuza (2000); Kawas (2001).

En forma general podemos observar que los parámetros a y b de Smith aumentan cuando la temperatura aumenta excepto en el caso de la marca A donde el parámetro “a” de Smith no tiene comportamiento definido, esto evidencia la necesidad de conocer las isotermas de sorción a diferentes temperaturas (Condezo, 2002). La tasa de efecto de la temperatura en las isotermas de sorción es poco significativa como lo encontrado por Condezo (2002) para galletas.

4.4.2 Determinación de la actividad de agua crítica (a_{wc}).

a. Acondicionamiento de las muestras.

Para lograr diferentes actividades de agua de los chifles de plátano se determinó previamente la cinética de adsorción de humedad en desecadores conteniendo agua pura y solución saturada de cloruro de sodio, los chifles fueron ubicados sin empaque, el resultado de la absorción se presentan en la Tabla 13 y Figura 12.

Tabla 13: Variación de humedad en base seca (M), de chifles de plátano, en ambiente con solución saturada de cloruro de sodio y agua pura.

| Solución saturada NaCl | | | Agua pura | | |
|------------------------|-------|----------------------------|-----------|-------|----------------------------|
| Tiempo | Peso | M | Tiempo | Peso | M |
| Horas | (g) | g H ₂ O/100g ms | Horas | (g) | g H ₂ O/100g ms |
| 0 | 16,72 | 2,35 | 0 | 22,70 | 2,52 |
| 1 | 16,80 | 2,90 | 2 | 22,90 | 3,42 |
| 2 | 16,85 | 3,17 | 4 | 23,20 | 4,77 |
| 3 | 16,88 | 3,36 | 7 | 23,40 | 5,68 |
| 4 | 16,91 | 3,54 | 12 | 23,90 | 7,94 |
| 22 | 17,25 | 5,60 | 17 | 24,20 | 9,29 |
| 25 | 17,29 | 5,86 | 22 | 24,50 | 10,65 |
| 44 | 17,53 | 7,35 | 27 | 24,70 | 11,55 |
| 49 | 17,58 | 7,63 | 34 | 25,10 | 13,36 |
| 68 | 17,74 | 8,65 | 39 | 25,20 | 13,81 |
| 73 | 17,78 | 8,86 | 44 | 25,40 | 14,71 |
| 163 | 18,16 | 11,21 | 49 | 25,50 | 15,16 |
| 169 | 18,17 | 11,26 | 59 | 25,90 | 16,97 |
| 195 | 18,22 | 11,54 | 69 | 26,20 | 18,32 |
| 217 | 18,26 | 11,79 | 84 | 26,40 | 19,23 |
| | | | 97 | 26,80 | 21,03 |
| | | | 121 | 27,30 | 23,29 |

En la Tabla 13 podemos observar que los chifles en los desecadores con agua pura ganan humedad más rápido que los chifles en solución saturada de cloruro de sodio, esto es debido a que la humedad relativa con agua es aproximadamente 100 por ciento y con cloruro de sodio es aproximadamente 75 por ciento, el equilibrio se encuentra a aproximadamente a 11 y 23 por ciento de humedad en base seca respectivamente.

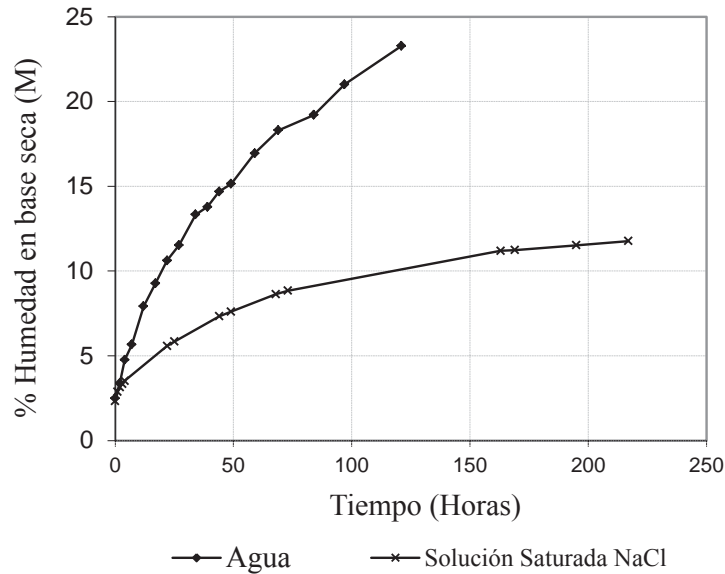


Figura 12: Cinética de adsorción de humedad de chifles de plátano, en ambientes con agua pura y solución saturada de cloruro de sodio.

En la Figura 12 observamos que la adsorción es más rápida al inicio y declina cuando se incrementa el tiempo, esto es debido a que la actividad de agua del alimento se está equilibrando con la humedad relativa del medio (Kulchan *et al.*, 2010).

b. Evaluación sensorial de la crocantez.

Los resultados de la evaluación sensorial de la crocantez de chifles de plátano a diferentes niveles de actividad de agua, se muestran en el Anexo 2, estos resultados de evaluación sensorial fueron analizados estadísticamente con el *software* Statgraphics centurión, con diseño de Bloques Completo al Azar el cual se muestra en el Anexo 3, y la comparación de medias por Tukey se muestra en la Tabla 14.

Existe una influencia altamente significativa ($P_{\text{valor}} = 0,000$) de la actividad de agua (a_w) en la evaluación sensorial de la crocantez de los chifles de plátano (Anexo 3), esto se debe a que la absorción de humedad afecta la textura por ablandamiento y plastificación (Labuza y Katz, 1981), la absorción de agua está relacionado inversamente con la crocantez (Del Nobile, 2001).

Tabla 14: Comparación de medias, de la evaluación sensorial de la crocantez de chifles de plátano a diferentes actividades de agua.

| a_w | Panelistas | Evaluación sensorial |
|-------|------------|----------------------|
| 0,681 | 22 | 1,16818 ^a |
| 0,471 | 22 | 5,15455 ^b |
| 0,464 | 22 | 5,53636 ^b |
| 0,299 | 22 | 7,39091 ^c |

Los valores representan el promedio, los datos provienen del experimento (n=24) valores con superíndices diferentes indican diferencia significativa ($p < 0,05$), por Tukey.

La característica principal de textura deseada para los alimentos secos es la crocantez, que indica frescura y alta calidad (Jackson *et al.*, 1996).

La medida instrumental de la actividad de agua indica en qué medida los chifles absorbieron humedad, sin embargo es necesario relacionar esta medida instrumental con las medidas sensoriales como lo señalado por (Kilcast y Subramanian, 2000).

Se puede observar que existe diferencia en la evaluación sensorial a diferentes actividades de agua (Tabla 14), excepto para las actividades de agua 0,471 y 0,464 esto se debe a que estas dos actividades de agua se encuentran muy próximos.

Kulchan *et al.* (2010) realizaron la evaluación sensorial de la crocantez con doce panelistas, calificando en una escala de nueve puntos (1 = no crocante / empapada, 9 = muy crocante).

Chu *et al.*(2001) y Manikantan *et al.*(2012) realizaron la evaluación sensorial en chifles de plátano con doce y quince panelistas entrenados respectivamente, evaluaron olor, color y crocantez en una escala hedónica de 1 punto (disgusta extremadamente) a 9 puntos (gusta extremadamente).

c. Estimación de la actividad de agua crítica (a_{wc}), por regresión lineal.

En la Figura 13, se muestra los valores sensoriales promedio de crocantez de los chifles acondicionados a diferentes actividades de agua.

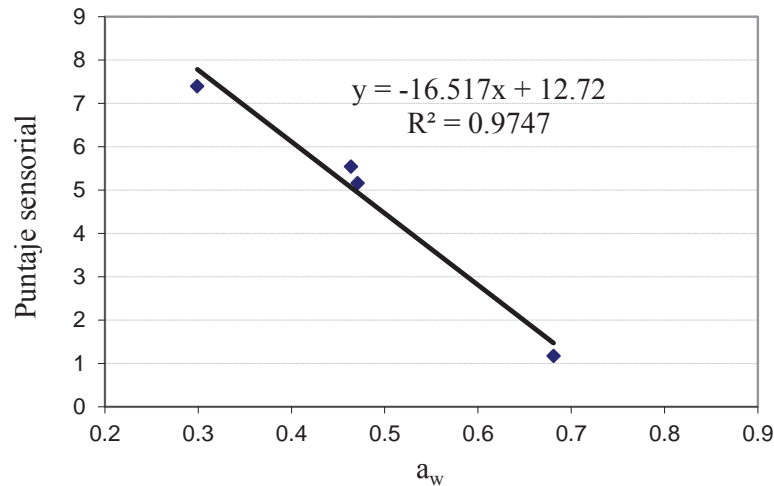


Figura 13: Regresión lineal de los valores sensoriales de crocantez de chifles de plátano a diferentes actividades de agua.

Kulchan *et al.* (2010) menciona que un puntaje sensorial de crocantez ≥ 5 como satisfactorio, estableciendo como puntaje mínimo igual a 5. Pua *et al.* (2008) en una escala sensorial de uno (1) a 10, estableció como puntaje mínimo cinco (5), por debajo del cual las muestras se rechazan.

De la regresión se obtiene: Puntaje Sensorial = $-16,517 (a_w) + 12,72$

En la ecuación obtenida, reemplazamos el puntaje sensorial por el valor de moderadamente crocante igual a 5 para obtener la actividad de agua crítica (a_{wc}).

$$a_{wc} = (5 - 12,72) / (-16,517)$$

Entonces la actividad de agua crítica (a_{wc}) es 0,4676 para los chifles de plátanos.

El valor de actividad de agua crítica obtenido de 0,4676 para chifles de plátano corresponde a una humedad crítica de 6,19 por ciento en base seca, el cual está dentro del rango de 0,35 – 0,50 de a_w crítica para los *snacks* reportado por Labuza y Katz (1981). La crocantez disminuye cuando aumenta la actividad de agua, esto se debería probablemente a los cambios en la rapidez con que las moléculas de almidón se deslizan una con respecto a la otra, así como también a la disminución de la velocidad y la intensidad de sonido cuando el contenido de humedad aumenta (Sharma *et al.*, 2003).

Quast y Karel (1972) encontraron que la a_w crítica para los *chips* de papa fue 0,40, Sharma *et al.* (2003) manifiestan que a una actividad de agua superior a 0,40 - 0,45 las galletas y papas fritas pierden su crocantez. Jackson *et al.* (1996) menciona que a actividad de agua encima de 0,5 la crocantez decrece rápidamente en los chifles de plátano.

Saavedra (2009) encontró en *chips* de yuca, el valor de monocapa de 5g/100g m.s. obtenido por GAB con humedad relativa correspondiente a monocapa de 35 a 45 por ciento, indicando que este valor es mayor que el reportado por Labuza (1992) que es de 3,5g/100g m.s obtenidos por el modelo BET.

La actividad de agua crítica debe ser determinada sensorialmente considerando lo reportado por Kulchan *et al.* (2010), quien encontró que la a_w crítica 0,54 o 6 por ciento humedad en base seca, el cual es mayor que el valor de monocapa ($a_w = 0,12$ o 2,5 por ciento humedad en base seca).

4.4.3 Validación del modelo matemático de ganancia de humedad.

La validación del modelo de ganancia de humedad, se realizó con las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 15. Los resultados obtenidos de los valores experimentales y simulados se muestran en la Tabla 16 y Figura 14.

Tabla 15: Condiciones experimentales usados para validar los modelos matemáticos de predicción de ganancia de humedad.

| Condición experimental | Característica |
|---------------------------|---|
| Empaque | Polipropileno |
| Permeabilidad del empaque | 0,1197 g agua/m ² . día.mmHg |
| Área | 0,0170 m ² |
| Peso del chifle | 22,6792 g |
| Humedad inicial | 2,5 (g agua/100g) |
| Humedad relativa (%) | 74,7 % (Solución saturada de NaCl) |
| Temperatura (°C) | 38 °C |

Tabla 16: Evaluación de la ganancia de humedad durante el almacenamiento, para la validación de modelo matemático.

| M* | a _w ** | Tiempo (días) | |
|--------|-------------------|---------------|------------------------|
| | | Experimental | Predicho |
| 2,5641 | 0,1764 | 0,0000 | -7,7x10 ⁻⁰⁹ |
| 3,4270 | 0,2648 | 4,0833 | 3,6204 |
| 3,8525 | 0,3048 | 6,0625 | 5,6478 |
| 4,1804 | 0,3342 | 8,1042 | 7,3357 |
| 4,7127 | 0,3792 | 11,0625 | 10,3399 |
| 5,0537 | 0,4064 | 13,0625 | 12,4584 |
| 5,7185 | 0,4562 | 18,0625 | 17,1020 |
| 5,9875 | 0,4751 | 20,1042 | 19,2047 |

* % Humedad en base seca (g agua/100 g m.s.)

** Actividad de agua, obtenida con isoterma de sorción, modelo Smith.

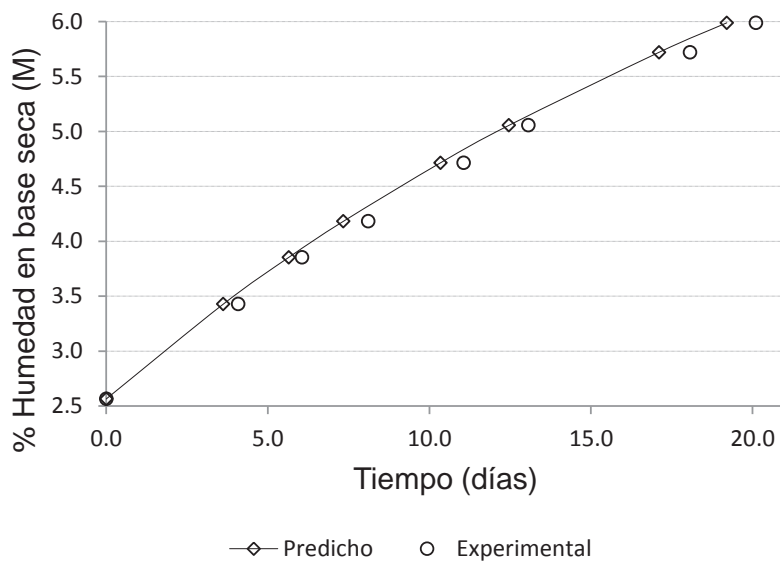


Figura 14: Evaluación de la ganancia de humedad de chifles de plátano en almacenamiento, para la validación del modelo matemático.

De los datos de la Tabla 16 se obtiene que el porcentaje del error medio %RMS es 7,34 por ciento, el cual indica un buen ajuste entre los datos experimentales y los predichos por encontrarse por debajo del 10 por ciento como lo indicado por Jena *et al.* (2012).

La actividad de agua está relacionada con la humedad del alimento mediante la isoterma de sorción que mejor se ajusta a los resultados experimentales. La isoterma de sorción es extremadamente importante para la predicción de vida útil por cambios de humedad durante el almacenamiento (Samapundo *et al.*, 2006 y Chowdhury *et al.*, 2006).

4.4.4 Predicción de la vida útil de chifles de plátano por ganancia de humedad, a diferentes condiciones de almacenamiento y permeabilidad de empaque.

Para la predicción de la vida útil se usó métodos numéricos debido a la no linealidad de la isoterma de sorción (Risbo 2003a), que hace que la solución de ecuación diferencial de ganancia de humedad tenga una solución analítica complicada.

La predicción de vida útil por ganancia de humedad del chifle de plátano, se realizó por integración numérica de la ecuación (34) por el método de Simpson (Nieves y Domínguez, 2003).

Para predecir la ganancia de humedad del chifle de plátano a través del empaque consideramos la isoterma de sorción, la temperatura y humedad relativa de almacenamiento, y la permeabilidad al vapor de agua del empaque (Cardoso y Labuza, 1983 ; Jena *et al.*, 2012).

Las condiciones de empaque, alimento y almacenamiento usadas para la predicción de vida útil fueron las siguientes:

Humedad Inicial en base seca : 2,34%
Peso por empaque : 25 g
Área : 0,0286 m²
Humedad Relativa : HR₁ = 80% ; HR₂=85% ; HR₃=90%
Temperatura : T₁ = 20 °C ; T₁=25 °C ; T₁=30°C
Permeabilidad : E₁ = 0,043 ; E₂=0,023 ; E₃=0,011 (g agua/m².día.mmHg)

El resultado de la predicción de vida útil de chifles de plátano, obtenidos con el *software* elaborado (Anexo 4), se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17: Tiempo de vida útil de chifles de plátano, predicha bajo diferentes condiciones de humedad relativa, temperatura de almacenamiento y permeabilidad de empaque.

| Temperatura 20°C | | | Temperatura 25°C | | | Temperatura 30°C | | |
|------------------|-------|--------|------------------|-------|--------|------------------|-------|--------|
| HR % | E* | Días | HR % | E* | Días | HR % | E* | Días |
| 80 | 0,043 | 98,80 | 80 | 0,043 | 70,59 | 80 | 0,043 | 50,87 |
| 80 | 0,023 | 184,71 | 80 | 0,023 | 131,98 | 80 | 0,023 | 95,10 |
| 80 | 0,011 | 386,22 | 80 | 0,011 | 275,95 | 80 | 0,011 | 198,85 |
| 85 | 0,043 | 88,67 | 85 | 0,043 | 63,38 | 85 | 0,043 | 45,69 |
| 85 | 0,023 | 165,78 | 85 | 0,023 | 118,50 | 85 | 0,023 | 85,42 |
| 85 | 0,011 | 346,63 | 85 | 0,011 | 247,76 | 85 | 0,011 | 178,61 |
| 90 | 0,043 | 80,47 | 90 | 0,043 | 57,63 | 90 | 0,043 | 41,49 |
| 90 | 0,023 | 150,44 | 90 | 0,023 | 107,56 | 90 | 0,023 | 77,57 |
| 90 | 0,011 | 314,56 | 90 | 0,011 | 224,91 | 90 | 0,011 | 162,19 |

* Permeabilidad (g agua/m² . día . mmHg)

En la tabla 17 se puede observar que el tiempo de vida determinado por la ganancia de humedad depende significativamente de la temperatura, humedad relativa y de la permeabilidad del empaque, a mayor temperatura, humedad relativa, y permeabilidad de empaque la ganancia de humedad es mayor por lo tanto el tiempo de vida menor, como lo encontrado por Jena (2012) en polvo de leche de coco y Pua *et al.*, (2008) en polvo de jaca, quien además encontró que en empaque laminados con aluminio tienen menos permeabilidad incrementando el tiempo de vida del alimento.

Se ha encontrado que la vida útil varía con las condiciones de almacenamiento y el empaque como lo señalado por (Labuza, 2000a).

Cuando se incrementa la humedad relativa el tiempo de vida disminuye siempre cuando la permeabilidad del material permanece constante, esto se debe a que la diferencia

de actividades de agua del alimento y el medio ambiente es mayor incrementando la velocidad de ganancia de humedad (Risbo, 2003a), disminuyendo por lo tanto la vida útil.

Cuando la permeabilidad del empaque aumenta el tiempo de vida disminuye, debido a que la humedad se incrementa por las características del empaque (Manikantan *et al.*, 2012). Para los chifles se debe seleccionar empaques considerando la permeabilidad al vapor de agua, el área superficial y el espesor de estos teniendo en cuenta la duración de vida en anaquel que se requiere (Sharma *et al.*, 2003).

El polipropileno de alta y baja densidad es químicamente inerte, muy utilizado por su bajo costo. Manikantan *et al.* (2012) uso en *chips* de plátano, bolsas de polipropileno de 100 μm de espesor con permeabilidad al vapor de agua de $3,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$

La humedad, la actividad de agua y la fuerza de fractura se incrementa y el puntaje sensorial disminuye durante el almacenamiento (Manikantan *et al.*, 2012).

Manikantan *et al.* (2012) en su investigación de chifles de plátano almacenados en condiciones ambientales (20,2-32,5°C y 50,8-71,3 por ciento de humedad relativa) empacados en polipropileno (100 μm de espesor y $\text{WVTR} = 3,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$) con humedad en base seca inicial de 2,6 por ciento, a_w inicial de 0,16 y valor de peróxido inicial de 1,65 meq O_2/kg grasa, encontraron que a 75 días de almacenamiento la humedad en base seca fue 4,7 por ciento y 0,5 de a_w , el contenido de peróxidos fue 10,1 meq oxígeno/kg grasa. Por lo que el tiempo de vida útil en esas condiciones está próximo a 75 días.

Risbo *et al.*, (2003a) encontró en mezclas pasas, maní tostado y *chips* de plátanos que los cálculos numéricos utilizados en la predicción de ganancia de humedad están de acuerdo a los datos experimentales.

Kulchan *et al.* (2010) realizó la simulación de vida útil de productos de panadería en base a harina de yuca usando el modelo de isoterma GAB, la permeabilidad al vapor de agua (WVP en $\text{g mil d}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$) del polietileno de baja densidad (LDPE) y del polietileno orientado (OPP), $\text{WVP}_{\text{LDPE a } 38^\circ\text{C}} = 0,2785$; $\text{WVP}_{\text{LDPE a } 30^\circ\text{C}} = 0,2288$; $\text{WVP}_{\text{OPP a } 38^\circ\text{C}} = 0,0861$ y $\text{WVP}_{\text{OPP a } 30^\circ\text{C}} = 0,0687$, encontrando que las predicciones de vida útil por modelos matemáticos y la energía de activación son rápidas y precisas.

Jena (2012) uso el modelo GAB en la predicción de vida útil por ganancia de humedad de leche de coco en polvo. Predijo que el tiempo de vida por ganancia de humedad es de 30 días y a ese tiempo el valor de peróxido fue de 7 meq de O₂ por kg de grasa, que está por debajo del máximo permitido.

4.5 Predicción de vida útil de chifles de plátano en función de oxidación de lípidos, por pruebas aceleradas.

Para la predicción de la vida útil de chifles de plátano, teniendo como factor de calidad la oxidación de lípidos, se elaboraron chifles de plátano para tener la cinética de oxidación desde el inicio.

Se consideró la determinación de vida útil en función de peróxidos por ser el más representativo del fenómeno de pérdida de calidad sensorial por rancidez.

4.5.1 Elaboración de chifles de plátano.

El balance de materia de la elaboración de chifles de plátano, se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18: Balance de materia del proceso de elaboración de chifles de plátano.

| Operación | Entra (g) | Sale (g) | Continúa (g) | Rendimiento Operación (%) | Rendimiento Proceso (%) |
|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Pesado | 226,6 | 0,0 | 226,6 | 100,00 | 100,00 |
| Pelado y rodajado | 226,6 | 115,9 | 110,7 | 48,85 | 48,85 |
| Fritura | 110,7 | 51,5 | 59,2 | 53,50 | 26,13 |
| Envasado | 59,2 | 0,0 | 59,2 | 100,00 | 26,13 |

Jackson *et al.* (1996) elaboró *chips* de plátano en rodajas de 1,6 mm, y fritos en aceite de soya a 190°C por 2 minutos o hasta que queden crocantes. Ammawath *et al.* (2001) elaboro *chips* de plátano en rodajas de 2mm de espesor, fritos en aceite de palma a 180 ± 5 °C por tres (3) minutos, encontró que la crocantez es mejor en plátanos verdes. Chu *et al.*, (2001) elaboró *chips* de plátano friendo a 180°C por tres (3) minutos luego drenado por 20s y quitando el exceso de aceite con papel.

4.5.2 Evaluación de peróxidos durante el almacenamiento.

La evaluación de peróxidos se realizó por el método espectrofotométrico de oxidación de fierro (FOX). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19 y Figura 15.

Tabla 19: Variación del valor de peróxidos (PV) en chifles de plátano, almacenado a diferentes temperaturas.

| Tiempo (Horas) | Valor de peróxidos (meq O ₂ / kg) | | | |
|-------------------|--|--------------|--------------|--------------|
| | 30 °C | 40 °C | 50 °C | 55 °C |
| 5 | 6,25 ± 0,21 | 6,25 ± 0,73 | 6,25 ± 0,44 | 6,25 ± 0,33 |
| 91 | 6,31 ± 0,20 | 6,55 ± 0,43 | 6,78 ± 0,49 | 6,87 ± 0,50 |
| 187 | 6,65 ± 0,09 | 6,91 ± 0,30 | 7,28 ± 0,58 | 7,44 ± 0,42 |
| 264 | 6,92 ± 0,13 | 7,44 ± 0,49 | 7,88 ± 0,62 | 8,45 ± 0,46 |
| 354 | 7,53 ± 0,23 | 8,20 ± 0,34 | 8,96 ± 0,56 | 9,87 ± 0,41 |
| 433 | 7,85 ± 0,13 | 9,05 ± 0,34 | 10,36 ± 0,38 | 12,62 ± 0,28 |
| 502 | 10,20 ± 0,12 | 13,45 ± 0,39 | 16,80 ± 0,82 | 34,58 ± 0,59 |
| 570 | 21,63 ± 0,25 | 41,59 ± 0,36 | 55,36 ± 0,64 | 96,24 ± 0,47 |
| 594 | 29,01 ± 0,89 | 52,89 ± 0,56 | | |
| 667 | 53,37 ± 0,26 | 87,08 ± 0,99 | | |
| 764 | 78,93 ± 0,92 | | | |

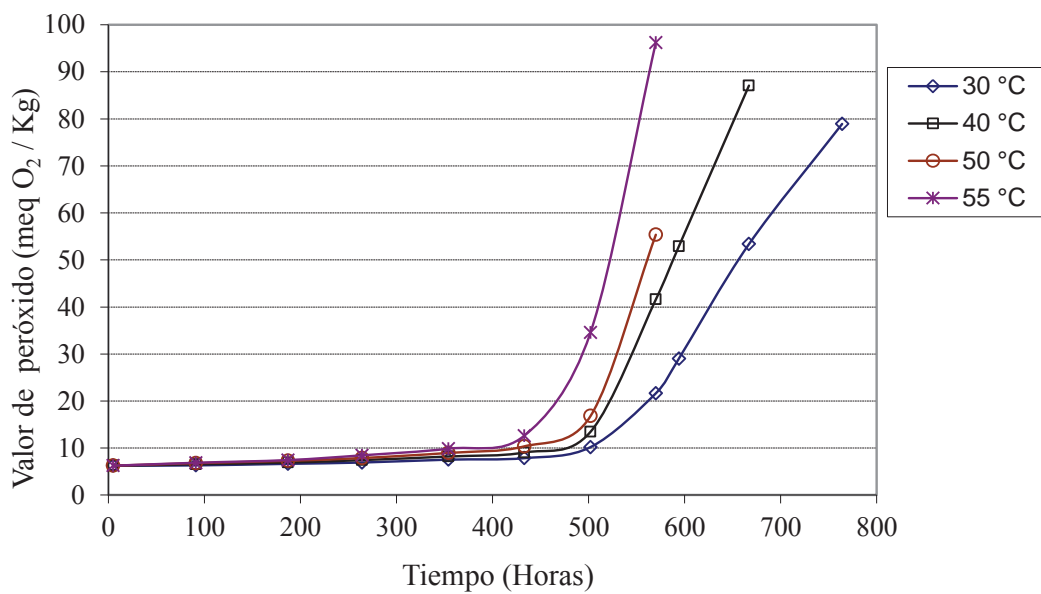


Figura 15: Variación del valor de peróxidos en chifles de plátano, almacenado a diferentes temperaturas.

En la Tabla 19 observamos que durante el almacenamiento el contenido de peróxidos se incrementa, siendo la velocidad de formación de peróxidos mayor cuando se incrementa la temperatura, esto se debe al efecto de la temperatura en la oxidación de lípidos (Fennema, 2000), la oxidación de los lípidos va ocasionar la rancidez organoléptica además de la destrucción de ácidos grasos esenciales y vitaminas liposolubles (Nerin *et al.*, 2008), limitando la vida útil de los chifles de plátano.

Saavedra (2009) encontró en *chips* de yuca que los peróxidos aumentan durante el almacenamiento, en los *chips* almacenados a 50°C después de 42 días el contenido de peróxidos comienza a decrecer.

En la Figura 15 observamos que el comportamiento de la formación de peróxidos es similar al obtenido por Quast and Karel (1972) en *chips* de papa, aproximadamente a partir de 10 de valor de peróxidos la velocidad de formación de peróxidos se incrementa muy rápidamente, Quast and Karel (1972) encontró en *chips* de papa que aproximadamente a 1200 μL de O_2 STP la velocidad se incrementa muy rápidamente, incrementándose la velocidad alrededor de 100 veces la velocidad observado previo a este periodo, este rápido incremento coincide con desarrollo de olor a rancio.

4.5.3 Determinación de la constante de velocidad de reacción (K), y orden de la reacción (n) de formación de peróxidos.

Considerando que el límite permitido para la oxidación de lípidos es 10 meq de O₂/kg de grasa, se consideró los datos hasta 502 horas, porque es el tiempo que se supera el límite para todas las temperaturas, el cual se muestra en la Tabla 20. El ajuste del valor de peróxidos a los diferentes órdenes de reacción se muestra en las Tabla 21, 22 y 23.

Tabla 20: Valor de peróxidos a diferentes temperaturas de almacenamiento, hasta 502 horas de almacenamiento.

| Tiempo (Horas) | Valor de peróxidos (meq O ₂ / kg) | | | |
|----------------|--|--------------|--------------|--------------|
| | 30 °C | 40 °C | 50 °C | 55 °C |
| 5 | 6,25 ± 0,21 | 6,25 ± 0,73 | 6,25 ± 0,44 | 6,25 ± 0,33 |
| 91 | 6,31 ± 0,20 | 6,55 ± 0,43 | 6,78 ± 0,49 | 6,87 ± 0,50 |
| 187 | 6,65 ± 0,09 | 6,91 ± 0,30 | 7,28 ± 0,58 | 7,44 ± 0,42 |
| 264 | 6,92 ± 0,13 | 7,44 ± 0,49 | 7,88 ± 0,62 | 8,45 ± 0,46 |
| 354 | 7,53 ± 0,23 | 8,20 ± 0,34 | 8,96 ± 0,56 | 9,87 ± 0,41 |
| 433 | 7,85 ± 0,13 | 9,05 ± 0,34 | 10,36 ± 0,38 | 12,62 ± 0,28 |
| 502 | 10,20 ± 0,12 | 13,45 ± 0,39 | 16,80 ± 0,82 | 34,58 ± 0,59 |

Tabla 21: Modelo de cinética de deterioro de orden cero: $PV = PV_0 + K \cdot t$

| Temperatura (°C) | Ecuación de regresión | K* | Coefficiente correlación (r) |
|------------------|------------------------------|----------|------------------------------|
| 30 | $PV = 5,652426 + 0,006611 t$ | 0,006611 | 0,87 |
| 40 | $PV = 5,210429 + 0,011644 t$ | 0,011644 | 0,85 |
| 50 | $PV = 4,757100 + 0,016888 t$ | 0,016888 | 0,84 |
| 55 | $PV = 1,579257 + 0,040859 t$ | 0,040859 | 0,73 |

* (meq. O₂/Kg grasa) h⁻¹

Tabla 22: Modelo de cinética de deterioro de primer orden: $\text{Ln}(\text{PV}) = \text{Ln}(\text{PV})_0 + K \cdot t$

| Temperat. °C | Ecuación de regresión | K* | Coefficiente correlación (r) |
|-----------------|--|----------|---------------------------------|
| 30 | $\text{Ln}(\text{PV}) = 1,762945 + 0,000852 t$ | 0,000852 | 0,90 |
| 40 | $\text{Ln}(\text{PV}) = 1,736607 + 0,001308 t$ | 0,001308 | 0,90 |
| 50 | $\text{Ln}(\text{PV}) = 1,721039 + 0,001689 t$ | 0,001689 | 0,91 |
| 55 | $\text{Ln}(\text{PV}) = 1,598094 + 0,002768 t$ | 0,002768 | 0,85 |

* $(\text{Ln}(\text{meq. O}_2/\text{Kg grasa})) \text{ h}^{-1}$

Tabla 23: Modelo de cinética de deterioro de segundo orden: $1 / (\text{PV}) = 1 / (\text{PV})_0 - K \cdot t$

| Temperatura | Ecuación de regresión | K* | Coefficiente correlación (r) |
|-------------|---|----------|---------------------------------|
| 30 | $1 / \text{PV} = 0,168145 - 0,000112 t$ | 0,000112 | 0,93 |
| 40 | $1 / \text{PV} = 0,168646 - 0,000154 t$ | 0,000154 | 0,94 |
| 50 | $1 / \text{PV} = 0,167482 - 0,000181 t$ | 0,000181 | 0,96 |
| 55 | $1 / \text{PV} = 0,171531 - 0,000236 t$ | 0,000236 | 0,95 |

* $(\text{meq. O}_2/\text{Kg grasa})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

De acuerdo al coeficiente de correlación, definimos que la oxidación de lípidos en chifles de plátano evaluados por el valor de peróxidos es de primer orden, Quast y Karel (1972) en *chips* de papa no menciona sobre el orden de reacción pero muestra gráficos típicos de primer orden.

Houhoula (2004) encontró en *chips* de papas fritas con aceite de algodón y almacenados a 63°C, que el valor de peróxidos y dienos conjugados se incrementó linealmente con el tiempo de almacenamiento.

Abdullah y Colakoglu (2007) encontró que la oxidación del aceite de soya tiene una cinética de primer orden, con constante de velocidad de $2,55 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Para predecir las reacciones de oxidación de lípidos es necesario conocer su cinética de oxidación (Thurgood *et al.*, 2007).

4.5.4 Determinación de la energía de activación (Ea) por la ecuación de Arrhenius, para la constante de velocidad de reacción (K) de peróxidos.

La Tabla 24 muestra el valor de la constante de velocidad de reacción a diferentes temperaturas obtenidas por las diferentes órdenes de reacción, podemos observar que la constante de velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la temperatura, esto se debe a la influencia de la temperatura en la oxidación de lípidos (Fennema, 2000).

Tabla 24: Constante de velocidad de reacción (K) de peróxidos del chifle de plátano, para los diferentes órdenes de reacción y diferentes temperaturas.

| | | ORDEN DE REACCIÓN | | |
|------|------|-------------------|-----------|-----------|
| | | Orden Cero | Orden Uno | Orden Dos |
| T °C | T °K | K* | K** | K*** |
| 30 | 303 | 0,006611 | 0,000852 | 0,000112 |
| 40 | 313 | 0,011644 | 0,001308 | 0,000154 |
| 50 | 323 | 0,016888 | 0,001689 | 0,000181 |
| 55 | 328 | 0,040860 | 0,002768 | 0,000236 |

* : (meq. O₂/Kg grasa) h⁻¹

** : (Ln(meq. O₂/Kg grasa)) h⁻¹

*** : (meq. O₂/Kg grasa)⁻¹ . h⁻¹

Los valores de la constante de velocidad de reacción de la formación de peróxidos fueron ajustados al modelo de Arrhenius, para determinar la Energía de activación y poder predecir el valor de K a temperaturas reales de almacenamiento, La energía de activación (E_a) se calculó con R=1,987 Cal / mol-g, los resultados se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25: Ecuaciones de Arrhenius para los diferentes órdenes de reacción de la formación de peróxidos.

| Orden de Reacción | Ecuación de regresión | E _a kcal/mol-g | Coefficiente Correlación (r) |
|-------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Orden Cero | Ln(K) = 16,343107 - 6497,09742 (1/T) | 12,9097 | 0,95 |
| Primer Orden | Ln(K) = 7,0195029 - 4276,79967 (1/T) | 8,4980 | 0,97 |
| Segundo Orden | Ln(K) = -0,021061 - 2750,28199 (1/T) | 5,4648 | 0,98 |

Los valores de la energía de activación disminuyen cuando el orden de reacción aumenta, considerando que la cinética definida en este estudio es de primer orden, el valor de la energía de activación es 8,4980 Kcal/mol-g el cual es ligeramente inferior a 10 kcal/mol-g al obtenido por Quast y Karel (1972) en *chips* de papa, esta diferencia se debería a que la oxidación depende del tipo de aceite usado en la fritura (Fennema, 2000), en el presente estudio se usó aceite de soya y Quast y Karel (1972) usaron aceite de girasol.

Los valores de la constante de velocidad de oxidación (K) a otras temperaturas determinada por la ecuación de Arrhenius se puede utilizar para predecir la estabilidad de la oxidación de lípidos (Thurgood *et al.*, 2007).

4.5.5 Predicción de vida útil de chifles de plátano en función del valor de peróxido (PV).

Para la predicción de la vida útil de los chifles de plátano en función a la formación de peróxidos fueron consideradas las siguientes condiciones:

| | |
|--------------------------------------|---|
| Orden de reacción | : Primer Orden. |
| Relación de K con temperatura | : Arrhenius. |
| Temperatura almacenamiento | : 15, 20, 25 y 30 °C. |
| Nivel inicial de peróxidos | : 6,2482 meq O ₂ /kg de grasa. |
| Nivel máximo de peróxidos | : 10 meq O ₂ / kg. |

Con los valores estimados de K con la ecuación de Arrhenius a las diferentes temperaturas de almacenamiento, y la cinética de primer orden, se realizó la predicción de vida útil del chifle de plátano, el cual se muestra en la Tabla 26.

El tiempo de vida por oxidación de lípidos es relativamente bajo, debido a que los chifles fueron elaborados sin antioxidantes. Este valor podría ser diferente cuando se use antioxidantes como lo manifestado por (Noor y Augustion,1984) quien encontró que el BHT es más efectivo para prolongar la vida útil en función de peróxidos de chifles de plátano almacenado a 65 y 25°C.

Tabla 26. Valores predichos de K y tiempo de vida útil de chifles de plátano a diferentes temperaturas, teniendo como factor de calidad la formación de peróxidos.

| T °C | K [Ln(meq. O ₂ /Kg grasa)] h ⁻¹ | Tiempo de vida estimado | |
|------|--|-------------------------|-------|
| | | Horas | Días |
| 15 | 0,000397 | 1183,34 | 49,31 |
| 20 | 0,000512 | 918,45 | 38,27 |
| 25 | 0,000654 | 718,94 | 29,96 |
| 30 | 0,000829 | 567,33 | 23,64 |

Jena *et al.*, (2012) en leche de coco en polvo, utilizó como límite de oxidación de lípidos 10 meq de O₂ por kg de grasa, y los valores experimentales y predichos tuvieron una desviación por debajo de 10 por ciento. La simulación de vida útil de productos secos con grasa es un proceso complicado que necesita considerar dos factores de deterioro, ganancia de humedad y rancidez oxidativa. Manikantan *et al.* (2012) manifiesta que el límite de valor de peróxidos es 25 meq oxígeno kg⁻¹.

Saavedra (2009) encontró en *chips* de yuca, con respecto a la oxidación de lípidos, una cinética de deterioro de orden cero, a 20°C una constante de velocidad de reacción $K_{20^{\circ}\text{C}} = 0,0697$ meq de O₂/kg grasa.día, obteniendo una vida útil de 66 días considerando el límite de peróxidos de siete (7).

Del Nobile (2001) prolongó sustancialmente la vida útil de *chips* de papas sustituyendo el espacio de cabeza del envase con una mezcla de nitrógeno y vapor de agua con humedad relativa de 0,1 a 32 por ciento, observando que la vida útil desde el punto de vista de oxidación de lípidos se incrementa con el incremento de la humedad relativa. La oxidación lipídica es un fenómeno complejo, depende de la presión parcial de oxígeno y de agua.

Quast and Karel (1972) y Fennema (2000) mencionan que en los productos secos, a a_w alrededor de 0,3 - 0,4 la oxidación con frecuencia es mínima, a a_w inferiores la

oxidación aumenta, el efecto protector de pequeñas cantidades de agua se cree que es debido a la reducción de la actividad catalítica de los catalizadores metálicos, al secuestro de los radicales libres, y/o a dificultades en el acceso del oxígeno al lípido. A actividades de agua ligeramente superiores a 0,55 - 0,85, aumenta de nuevo la velocidad de la oxidación, probablemente debido a una movilización de los catalizadores de oxígeno.

V. CONCLUSIONES

1. Las isotermas de sorción de chifles de plátano de las tres muestras evaluadas, muestran comportamiento similares correspondiendo al tipo de isoterma II de acuerdo a la clasificación de BET, ajustándose bien a los modelos BET ($r^2 > 0,95$) y Smith ($r^2 > 0,99$).
2. La actividad de agua crítica de los chifles de plátano determinada por evaluación sensorial de su crocantez es 0,4676.
3. De la evaluación reológica (textura) de los chifles de plátano se encontró que cuando su a_w aumenta, disminuye la fuerza y la pendiente de la primera fractura.
4. El modelo matemático obtenido para la predicción de ganancia de humedad, tiene un buen ajuste entre los datos experimentales y los predichos con un porcentaje del error medio menor al 10 por ciento (7,34 por ciento).
5. Aplicando el modelo matemático de ganancia de humedad, se determinó el tiempo de vida predicha para los chifles de plátano, oscila entre 41,5 a 386,2 días, disminuyendo el tiempo de vida cuando aumenta la temperatura, la humedad relativa y la permeabilidad del empaque.
6. La cinética de formación de peróxidos de chifles de plátano empacados es de primer orden. La velocidad de formación de peróxidos se incrementa con la temperatura, siendo la energía de activación (E_a) igual a 8,4980 kcal/mol.
7. El tiempo de vida predicha por valor de peróxidos oscila entre 23,6 y 49,3 días, en el rango de temperatura de 15 a 30°C, disminuyendo el tiempo de vida cuando la temperatura aumenta. El tiempo de vida predicho a 25°C es de 29,96 días.

VI. RECOMENDACIONES

- Usar el software desarrollado en el presente estudio para predecir la vida útil de los chifles de plátano.
- Realizar estudios de la influencia de luz en la oxidación de lípidos de los chifles de plátano.
- Desarrollar modelos matemáticos para simular el tiempo de vida a temperatura de almacenamiento variable en función a datos históricos de temperatura en las diferentes ciudades del país

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdullah, S. y Colakoglu. (2007). Oxidation kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron Food Chemistry. 101:724-728.
2. Ammawath, W. , Che Man Y.B. , Yuso, f S. , Rahman, R.A. (2001). Effects of variety and stage of fruit ripeness on the physicochemical and sensory characteristics of deep-fat-fried banana chips. J Sci Food Agric: 81:1166-1171. DOI:10.1002/jsfa.922.
3. AOAC. (1997). Official Methods of analysis of the association of official analytical Chemists. 15 ed. EEUU. Volumen II. Cap 41-53 p.
4. Badui, S. (2006). Química de los Alimentos. 4ª ed. Longman México.
5. Bell, L.N. y Labuza, T.P. (2000). Moisture Sorption: Practical Aspect of Isotherm. 2ª ed. American Association of Cereals Chemist. Inc Minnesota. 122p.
6. Bertolini, R. , Suárez. , Campañone, L.A. , Garcia, M.A. , Zaritzky, N.E. (2008). Comparison of the deep frying process in coated and uncoated dough systems Journal of Food Engineering. 84 (2008): 383-393.
7. Burean, G. y Multon, J.L. (1995). Embalaje de los alimentos de gran consumo. Ed. Acribia. Zaragoza. España 747 pp.
8. Cardoso, G. y Labuza, T.P. (1983). Prediction of moisture gain and loss for packaged pasta subjected to a sine wave temperature/humidity environment. J. Food. Technology. 587-606 pp.g

9. Chowdhury, M.M.I. , Huda, M.D. , Hossain, M.A. , Hassan, M.S. (2006). Moisture sorption isotherms for mungbean (*Vigna radiata* L). *Journal of Food Engineering*. 74:462-467.
10. Chu, B.S. , Ghazali, H.M. , Lai, O.M. , Che Man, Y.B. , Yusof, S. , Yusof, M.S.A. (2001). Performance of a lipase-catalyzed transesterified palm kernel olein and palm stearin blend in frying banana chips. *Food Chemistry*. 74: 21-33.
11. Condezo, L.A. (2002). Predicción de vida útil de galletas Soda mediante modelos matemáticos deterministas. Tesis para optar el grado de Magíster Scientiae. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima - Perú. 139 p.
12. Dethmers, A. (1979). Utilizing sensory evaluation to determine product shelf life. *Food Technology*. 33 (9): 40.
13. Del Nobile, M.A. (2001). Packaging design for potato chips. *J. Food Engineering*. 47: 211-215.
14. Fennema, O. (2000). *Química de los alimentos*. 3ª ed. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. Impreso en España.
15. Garayo, J. , Moreira, R. (2002). Vacuum frying of potato chips. *J Food Engineering*. 55: 181-191.
16. Heldman D.R., Lund D.B. (2007). *Handbook of Food Engineering*. Segunda edición. CRC Press. Boca Raton – London - New York.
17. Houhoul, D.P. , Oreopoulou, V. (2004). Predictive study for the extent of deterioration of potato chips during storage. *J. of Food Engineering*. 65: 427-432.
18. Jackson, J.C., Bourne, M. and Barnard, J. (1996). Optimization of Blanching for Crispness of Banana Chips Using Response Surface Methodology *J. Food Science*. 61: 165-166.

19. Jena, S., Das, H. (2012). Shelf life prediction of aluminum foil laminated polyethylene packed vacuum dried coconut milk powder *Journal of Food Engineering*. 108: 135-142.
20. Kawas, M.L., Rosana, G. , Moreira, B. (2001). Characterization of product quality attributes of tortilla chips during the frying process. *J Food Engineering*. 47: 97-107.
21. Kilcast, D. y Subramanian, P. (2000). *The Stability and Shelf Life of Food*. Woodhead Publishing Limited. England.
22. Krokida, M.K. , Oreopoulou, V. , Maroulis, Z.B. (2000). Water loss and oil uptake as a function of frying time *Journal of Food Engineering*. 44:39-46.
23. Kulchan, R. , Boonsupthip, Waporn. , Suppakul, P. (2010). Shelf life prediction of packaged cassava-flour-based baked product by using empirical models and activation energy for water vapor permeability of polyolefin films. *J. Food Engineering*. 100:461-467.
24. Labuza, T.P. (1968). Isotherm Sorption of Food. *J. Food Technology*. 80-90.
25. Labuza, T.P. (1982). Moisture gain and loss in packaged foods. *J. Food Technology*. 92-97 pp.
26. Labuza, T.P. , Riboh, D. (1982). Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrients losses in food. *J. Food Technology*.
27. Labuza, T.P. , Katz, E.E. (1981). Effect of Water Activity on the Sensory Crispness and Mechanical Deformation of Crispness and Mechanical Deformation of Snack Food Products. *J. Of Food Science*. 46:4003-409.
28. Labuza, T.P. , Kaanane, A. y Chen, J. Y. (1985). Effect of temperatura on the moisture sorption isotherm and wáter activity shift of two dehydrated. *J. Food Sci*. 50:50-55.

29. Labuza, T.P. y Schmidl, M. K.. (1985). Accelerated Shelf-Life testing of Food. J. Food Technology. 57-64.
30. Labuza, T.P. (1999). Determination of the Shelf Life of Food. [Http://fscn.che.umn.edu/Ted-Labuza/tpl.html](http://fscn.che.umn.edu/Ted-Labuza/tpl.html). 31.
31. Lawson, H. (1999). Aceites y grasas alimentario. Tecnología; utilización y nutrición. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. Impreso en España.
32. Manikantan, M.R. , Sharma, R. , Kasturi, R. , Varadharaju, N. (2012). Storage stability of banana chips in polypropylene based nanocomposite packaging films. J Food Sci Technol. DOI 10.1007/s13197-012-0839-0.
33. McMinn, W.A.M. , David, J. , McKee, T. , Ronald, A. (2007). Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes J. Food Engineering. 79:481-493.
34. Nieves, A. y Domínguez, F.C. (2003). Métodos Numéricos aplicados a la Ingeniería. Ed. Continental S.A. México.
35. Noor, N. , Augustion, M.A. (1984). Effectiveness of Antioxidants on the satability of Banana Chips. J. Sci Food Agric. 35: 805-812.
36. Nerin, C. , Tovar, L. , Salafranca, J. (2008). Behaviour of a new antioxidant active film versus oxidizable model compounds. J. Food Engineering. 84:313-320.
37. Pérez, A. , Beristain, C.I. , Lobato, C. , M.E. , Rodriguez, H. , Vernon, C. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers, J. Food Engineering. 77: 753–760.
38. Pua, C.K.. , Sheikh, N. , Hamid, A. , Tan. C.P. , Mirhosseini, H. , Rahman, R. *et al.* (2008). Storage stability of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder packaged in aluminium laminated polyethylene and metallized co-extruded biaxially oriented polypropylene during storage. J. Food Engineering. 89:419–428.

39. Quast, D.G. , Karel, M. (1972). Effect of environmental factors on the oxidation of potato chips, *J. Food Sci.* 37:584.
40. Risbo, J. (2003a). The dynamics of moisture migration in packaged multi-component food systems I: shelf life predictions for a cereal–raisin system. *J. Food Engineering.* 58:239–246.
41. Risbo, J. (2003b). The dynamics of moisture migration in packaged multi-component food systems II: analytical solutions and comparison to experimental moisture transfer rate results. *J. Food Engineering.* 58: 247–252.
42. Rungsinee, S. (2011). Edible coating and post-frying centrifuge step effect on quality of vacuum-fried banana chips. *J. Food Engineering.* 107: 319–325.
43. Saavedra, M.N. (2009). Elaboración de Chips de yuca (*Manihot esculenta*) y determinación de su vida en anaquel. Tesis para optar el grado de Magíster Scientiae. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima - Perú.
44. Samapundo, S. , Devlieghere, F. , De Meulenaer, B. , Atukwase, A. , Lamboni, Y. , Debevere, J. (2006). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn *J. Food Engineering.* 79:168–175.
45. Segnini, S. and Oste, R. (1999). Reproducible Texture Analysis of Potato Chip. *J. Of Food Science.* 64:3009-312.
46. Siripatrawan U., Jantawat P. (2008). A novel method for shelf life prediction of a packaged moisture sensitive snack using multilayer perceptron neural network. *Expert Systems with Applications.* 34 (2008) 1562–1567.
47. Sharma, S.K., Mulvaney, S.J., Rizui, S.S. (2003). *Ingeniería de alimentos: Operaciones unitarias y prácticas de laboratorio.* Edit. Limusa. México.

48. Thurgood, J. , Ward, R. , Martini, S. (2007). Oxidation kinetics of soybean oil/anhydrous milk fat blends: A differential scanning calorimetry study Food Research International. 40:1030-1037.
49. Valentas K.J., Rostein E., Singh R.P. (1997) Handbook of Food Engineering Practice. CRC Press. Boca Raton - New York.
50. Vergara, R. (2006). Determinación del tiempo de vida en anaquel del aceite virgen de semilla de ajonjolí (*Sesamun indicum L.*) a temperatura ambiente y mediante pruebas aceleradas. Tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima-Peru.
51. Vickers, Z. y Boume, M.C. (1976). Crispness in Food – A Review. J. Food Sci. 41: 1153-1157.
52. Vitrac, O. , Dufour, D. , Trystram, G. , Raoult, Wack, A. (2002). Characterization of heat and mass transfer during deep-fat frying and its effect on cassava chip quality J. Food Engineering. 53: 161–176.
53. Wrolstad, R. *et al.* (2005). Handbook of food Analytical Chemistry. Ed. Wiley-Interscience. United States of America.

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: Determinación de valor de peróxido (PV), por método de oxidación de hierro

Materiales

Extracto de aceite o lípido

7:3 (v/v) solución cloroformo/metanol

10 mM 3,3'-bis (N,N-di[carboxymethyl]aminomethyl)-o-cresolsulfonephthalein (Xilenol naranja)

Hierro (II) solución clórica

Hierro (III) solución estándar clórica (10ug/ml FeCl₃)

Tubos e vidrio borosilicato de 16 x 125 mm

Espectrofotómetro UV visible

Cubetas de vidrio, 1,00 ± 0,01 cm longitud de paso

Procedimiento.

1. Pesar exactamente (y apuntar el peso de) de 0,01 a 0,30 g de muestra del extracto de aceite o lípido dentro del tubo de vidrio de borosilicato.
2. Adicionar 9,9 ml de solución de cloroformo/metanol (7/3), agitar en vortrex de 2 a 4 segundos
3. Encender el espectrofotómetro y seleccionar la longitud de onda de 560 nm.
4. Poner a cero el espectrofotómetro con el solvente como blanco (solución de cloroformo/metanol) usando la cubeta de vidrio.
5. Adicionar 50 uL de 10mM xilenol naranja a la muestra, agitar con el vortrex de 2 – 4 segundos y adicionar 50 uL de hierro (II) solución clorhídrica y agitar nuevamente en el vortrex.
6. El volumen final de toda la solución en el tubo debe ser 10 ml, realizar la lectura de la absorbancia a 560 nm exactamente a 5 minutos. Por seguridad el periodo de incubación debe ser estrictamente 5 minutos.
7. Construir la curva estándar repitiendo del paso 1 al 6 sin usar el extracto de aceite o lípido. En lugar de la muestra, adicionar en varias alícuotas de hierro (III) de solución

estándar clorhídrica (10uL/ml), 50 uL de 10 mM xilenol naranja, y suficiente solución 7:3 (v/v) solución cloroformo/metanol para llegar al volumen de 10 mL.

8. Plotear la absorbancia (A_{560}) de los estándares en el eje Y versus $\mu\text{g Fe}^{+3}$ en el eje X y ajustar con una regresión lineal de $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la línea y b es el intercepto.

9. Calcular el PV, expresado como meq de oxígeno activo/kg de muestra usando la siguiente ecuación: $PV = [(A_S - A_B) \times m_i] / (W \times 55,84 \times 2)$

Donde A_S es la absorbancia de la muestra, A_B es la absorbancia del blanco, m_i es la inversa de la pendiente (1/pendiente) obtenido en el paso 8 (un valor típico es 25,5). W es el peso de la muestra en (g) y 55,84 es el peso atómico del hierro ($\mu\text{g}/\mu\text{mol}$). El factor para convertir g a Kg y μmol a mmol se cancela, pero el valor de 2 es necesario en el denominador de la ecuación para expresar el valor de peróxido en meq de oxígeno activo (i.e peróxido)

ANEXO 2 : Resultado de la evaluación sensorial de la crocantez de chifles de plátano a diferentes niveles de actividad de agua.

| a_w | 0,299 | 0,464 | 0,471 | 0,681 | |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----|
| Código | 342 | 458 | 864 | 234 | |
| Juez | 1 | 8,6 | 4,2 | 5,0 | 2,0 |
| | 2 | 8,4 | 4,3 | 5,9 | 2,1 |
| | 3 | 6,9 | 3,4 | 6,4 | 0,2 |
| | 4 | 9,9 | 4,9 | 8,2 | 3,1 |
| | 5 | 7,7 | 8,6 | 4,6 | 0,1 |
| | 6 | 7,5 | 3,9 | 5 | 1,6 |
| | 7 | 9,4 | 6,9 | 5,2 | 0 |
| | 8 | 5,9 | 1,4 | 5 | 2,3 |
| | 9 | 4,9 | 4,6 | 3,4 | 0,7 |
| | 10 | 7,2 | 5,5 | 5,2 | 0,2 |
| | 11 | 8,7 | 5,8 | 4,4 | 0,6 |
| | 12 | 8,2 | 4,1 | 5,8 | 1,8 |
| | 13 | 9,4 | 7,4 | 8,3 | 5,0 |
| | 14 | 10 | 3,8 | 7,8 | 0,0 |
| | 15 | 4,6 | 5,9 | 4,8 | 0,1 |
| | 16 | 5,1 | 8,8 | 1,1 | 0,0 |
| | 17 | 5 | 10 | 4,2 | 0,0 |
| | 18 | 5 | 10 | 2,4 | 0,0 |
| | 19 | 6,1 | 4,5 | 2,5 | 0,9 |
| | 20 | 7 | 8,6 | 5,5 | 1,5 |
| | 21 | 8,5 | 1,1 | 5,5 | 0,0 |
| | 22 | 8,6 | 4,1 | 7,2 | 3,5 |
| Promedio | 7,3909 | 5,5364 | 5,1545 | 1,1682 | |
| Desviación estándar | 1,7433 | 2,5038 | 1,816 | 1,3861 | |

ANEXO 3: Resultado del análisis de varianza (ANVA), de la evaluación sensorial.

| Fuentes de variación | Suma de cuadrados | G.L | Cuadrado medio | F_{calculado} | P_{Valor} |
|-----------------------------|--------------------------|------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
| a _w | 452.545 | 3 | 150.848 | 43.81 | 0.0000 |
| Juez | 88.1687 | 21 | 4.19851 | 1.22 | 0.2671 |
| Residual | 216.903 | 63 | 3.4429 | | |
| Total | 757.903 | 87 | | | |

ANEXO 4: *Software* de predicción de vida útil, para el factor de calidad de humedad y oxidación de lípidos.

FORMULARIO VIDA ÚTIL.



CÓDIGO FORMULARIO VIDA ÚTIL.

```
Private Sub mnuSalir_Click()  
Unload Me  
End Sub
```

```

-----
Private Sub subArrhenius_Click()
Arrhenius.Show
End Sub
-----
Private Sub SubAutores_Click()
Autores.Show
End Sub
-----
Private Sub SubExponencial_Click()
Exponencial.Show
End Sub
-----
Private Sub SubGanaHumedad_Click()
GanaHumedad.Show
End Sub
-----
Private Sub subLineal_Click()
Lineal.Show
End Sub
-----
Private Sub SubModelos_Click()
Modelos.Show
End Sub
-----
Private Sub SubOxiLipid_Click()
OxiLipid.Show
End Sub

```

FORMULARIO ARRHENIUS.

ARRHENIUS

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Para la obtención de parámetros de Arrhenius, es necesario introducir los valores de la Constante de Velocidad de Reacción (K) a diferentes temperaturas en °K

NUMERO DE DATOS: 4

SALIR INTRODUCIR DATOS Y CALCULAR LIMPIAR

RESULTADOS

Parametros Arrhenius

| | | | |
|-------------------|----------------|--------------------|------------------------------|
| Ln K ₀ | 7.022118628465 | K ₀ | 1121.159423 |
| E _a /R | -4277.61194323 | R=1.987 Cal/mol-gr | E _a (Kcal/mol-gr) |
| | | | 8.499614931 |

Ecuación de Arrhenius Regresionada

Ln K = 7.02211862846598 - 4277.61194323254 (1/T)

| DATOS INTRODUCIDOS | |
|--------------------|----------|
| T °K | K |
| 303 | 0.000852 |
| 313 | 0.001308 |
| 323 | 0.001689 |
| 328 | 0.002768 |

CODIGO FORMULARIO ARRHENIUS.

```
Private Sub Arrhenius_Click()
```



```

Dim T(10)
Dim K(10)
Dim Suma(10)
Dim Su(10)
M = Text1

Picture1.Print ; "DATOS INTRODUCIDOS"
Picture1.Print ; "T °K", " K "
For i = 1 To M
    Temperatura = InputBox("T en °K", i)
    Constante = InputBox("K en Horas", i)
    Picture1.Print ; Temperatura; " "; Constante
    T(i) = 1 / Temperatura
    K(i) = Log(Constante)
Next i

For j = 1 To 2
    For i = 1 To M
        Suma(j) = Suma(j) + T(i) ^ j
    Next i
Next j

For l = 0 To 1
    For i = 1 To M
        Su(l) = Su(l) + K(i) * T(i) ^ l
    Next i
Next l

Dim b(2, 3)
b(1, 1) = M
b(1, 2) = Suma(1)
b(1, 3) = Su(0)
b(2, 1) = Suma(1)
b(2, 2) = Suma(2)
b(2, 3) = Su(1)
For l = 1 To 2
    Pivot = b(l, 1)
    For j = 1 To 3
        b(l, j) = b(l, j) / Pivot
    Next j

    For i = 1 To 2
        If i <> l Then
            Pivot = b(i, 1)
            For j = 1 To 3
                b(i, j) = b(i, j) - Pivot * b(l, j)
            Next j
        End If
    Next i
Next l

```

```

Text2 = b(1, 3)
Text3 = b(2, 3)
Text5 = Exp(Text2)
Text6 = -(Text3 * 1.987 / 1000)
Text4 = "Ln K =" & Text2 & Text3 & "(1/T)"
End Sub

```

```

-----
Private Sub Salir_Click()
Unload Me
End Sub

```

```

-----
Private Sub Limpiar_Click()
Text2 = ""
Text3 = ""
Text4 = ""
Text5 = ""
Text6 = ""
End Sub

```

FORMULARIO LINEAL

LINEAL

$$K = a + b.T$$

Para la obtencion de los parametros Lineales, es necesario Introducir los valores de la Constante de Velocidad de Reacción (K) a diferentes temperaturas en °K

NUMERO DE DATOS

INTRODUCIR DATOS Y CALCULAR SALIR LIMPIAR

RESULTADOS

Parametros Lineal

| | |
|---|-----------------------|
| a | -1.98858237288137E-02 |
| b | 6.80033898305088E-05 |

Ecuación LINEAL Regresionada

$$K = -1.98858237288137E-02 + 6.80033898305088E-05 (T)$$

| DATOS INTRODUCIDOS | |
|--------------------|----------|
| T °K | K |
| 303 | 0.000852 |
| 313 | 0.001308 |
| 323 | 0.001689 |
| 328 | 0.002768 |

CODIGO FORMULARIO LINEAL

```

Private Sub Lineal_Click()
Dim T(10)
Dim K(10)
Dim Suma(10)
Dim Su(10)

M = Text1

Picture1.Print ; "DATOS INTRODUCIDOS"
Picture1.Print ; "T °K", " K "

```

```

For i = 1 To M
    T(i) = InputBox("T en °K", i)
    K(i) = InputBox("K en Horas", i)
    Picture1.Print ; T(i); "    "; K(i)
Next i

For j = 1 To 2
    For i = 1 To M
        Suma(j) = Suma(j) + T(i) ^ j
    Next i
Next j

For l = 0 To 1
    For i = 1 To M
        Su(l) = Su(l) + K(i) * T(i) ^ l
    Next i
Next l

Dim b(2, 3)
b(1, 1) = M
b(1, 2) = Suma(1)
b(1, 3) = Su(0)
b(2, 1) = Suma(1)
b(2, 2) = Suma(2)
b(2, 3) = Su(1)

For l = 1 To 2
    Pivot = b(l, 1)
    For j = 1 To 3
        b(l, j) = b(l, j) / Pivot
    Next j

    For i = 1 To 2
        If i <> l Then
            Pivot = b(i, l)
            For j = 1 To 3
                b(i, j) = b(i, j) - Pivot * b(l, j)
            Next j
        End If
    Next i
Next l

Text2 = b(1, 3)
Text3 = b(2, 3)
Text4 = "K =" & Text2 & " + " & Text3 & "(T)"
End Sub

-----
Private Sub Salir_Click()
Unload Me
End Sub

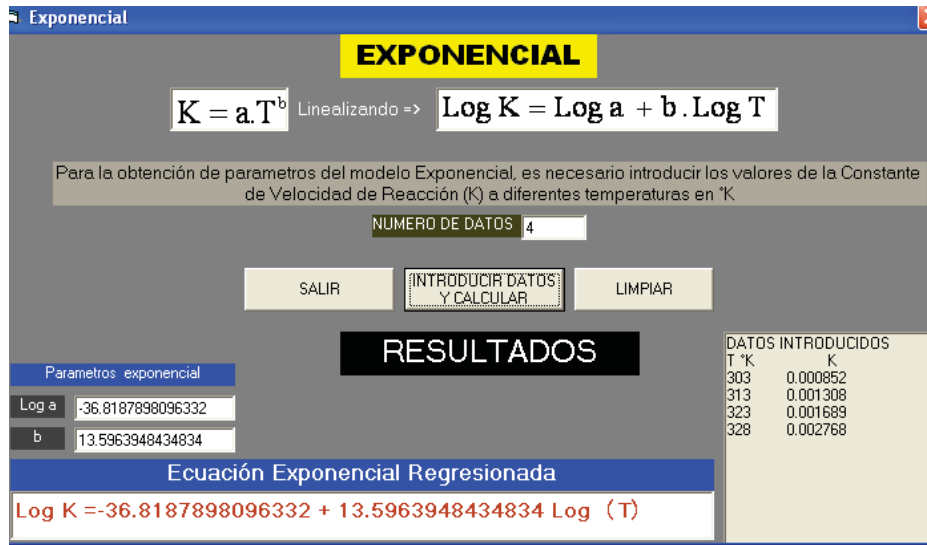
```

```

-----
Private Sub Limpiar_Click()
Text2 = ""
Text3 = ""
Text4 = ""
End Sub

```

FORMULARIO EXPONENCIAL:



EXPONENCIAL

$K = a.T^b$ Linealizando => $\text{Log } K = \text{Log } a + b . \text{Log } T$

Para la obtención de parametros del modelo Exponencial, es necesario introducir los valores de la Constante de Velocidad de Reacción (K) a diferentes temperaturas en °K

NUMERO DE DATOS: 4

SALIR INTRODUCIR DATOS Y CALCULAR LIMPIAR

RESULTADOS

Parametros exponencial

| | |
|-------|-------------------|
| Log a | -36.8187898096332 |
| b | 13.5963948434834 |

Ecuación Exponencial Regresionada

$\text{Log } K = -36.8187898096332 + 13.5963948434834 \text{ Log } (T)$

| DATOS INTRODUCIDOS | |
|--------------------|----------|
| T °K | K |
| 303 | 0.000852 |
| 313 | 0.001308 |
| 323 | 0.001689 |
| 328 | 0.002768 |

CODIGO FORMULARIO EXPONENCIAL:

```

Private Sub Arrhenius_Click()
Dim T(10)
Dim K(10)
Dim Suma(10)
Dim Su(10)

M = Text1

Picture1.Print ; "DATOS INTRODUCIDOS"
Picture1.Print ; "T °K", " K "

For i = 1 To M
    Temperatura = InputBox("T en °K", i)
    Constante = InputBox("K en Horas", i)
    Picture1.Print ; Temperatura; " "; Constante
    T(i) = Log(Temperatura) / Log(10)
    K(i) = Log(Constante) / Log(10)
Next i

For j = 1 To 2
    For i = 1 To M
        Suma(j) = Suma(j) + T(i) ^ j
    
```

```

    Next i
Next j

For l = 0 To 1
    For i = 1 To M
        Su(l) = Su(l) + K(i) * T(i) ^ l
    Next i
Next l

Dim b(2, 3)
b(1, 1) = M
b(1, 2) = Suma(1)
b(1, 3) = Su(0)
b(2, 1) = Suma(1)
b(2, 2) = Suma(2)
b(2, 3) = Su(1)

For l = 1 To 2
    Pivot = b(l, 1)
    For j = 1 To 3
        b(l, j) = b(l, j) / Pivot
    Next j

    For i = 1 To 2
        If i <> l Then
            Pivot = b(i, 1)
            For j = 1 To 3
                b(i, j) = b(i, j) - Pivot * b(l, j)
            Next j
        End If
    Next i
Next l

Text2 = b(1, 3)
Text3 = b(2, 3)
Text4 = "Log K =" & Text2 & " + " & Text3 & " Log (T)"
End Sub

-----
Private Sub Salir_Click()
Unload Me
End Sub

-----
Private Sub Limpiar_Click()
Text2 = ""
Text3 = ""
Text4 = ""
End Sub

```

FORMULARIO OXILIPID

PREDICCIÓN DE VIDA UTIL EN FUNCION DEL CONTENIDO DE PEROXIDOS

DATOS

| Orden de la Reaccion | Parametros Arrhenius | Temperatura Almacenamiento °C | Contenido Peroxidos (meq O2/Kg) |
|---|----------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| <input type="radio"/> Orden "Cero" | Ln Ko: 7.0195 | 20 | Inicial: 6.2482 |
| <input checked="" type="radio"/> Primer Orden | Ea/R: -4276.8 | | Limite: 10 |

SALIR CALCULAR LIMPIAR

RESULTADOS

| Constante Velocidad Reaccion (K) a Temperatura Almacenamiento | Vida Util Predecida |
|---|------------------------|
| 5.12050640434701E-04 a 20 °C | 918.447578400545 Horas |
| | 38.2686491000227 Dias |

CODIGO FORMULARIO OXILIPID

```
Private Sub Command1_Click()
```

```
LnK = Text1 + Text2 * (1 / (Text3 + 273))
```

```
K = Exp(LnK)
```

```
Text6 = K & " a " & Text3 & " °C "
```

```
    If Option1.Value = True Then t = (Text5 - Text4) / K
```

```
    If Option2.Value = True Then t = (Log(Text5) - Log(Text4)) / K
```

```
Text7 = t
```

```
Text8 = t / 24
```

```
End Sub
```

```
-----
```

```
Private Sub Command2_Click()
```

```
Unload Me
```

```
End Sub
```

```
-----
```

```
Private Sub Command3_Click()
```

```
Text6 = ""
```

```
Text7 = ""
```

```
Text8 = ""
```

```
End Sub
```

OBJETO GANA HUMEDAD

PREDICCIÓN DE VIDA UTIL POR GANANCIA DE HUMEDAD

| DATOS DEL ALIMENTO | | DATOS DEL EMPAQUE | | CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO | |
|---|--------|---|--------|-------------------------------|----|
| Humedad en base húmeda (gr agua/100 gr muestra) | 2.34 | Permeabilidad al vapor de agua (g agua/m ² . día.mmHg) | 0.023 | Temperatura °C | 32 |
| Peso (gr) | 25 | Area m ² | 0.0286 | % HR | 80 |
| Aw Critica | 0.4676 | | | | |

| Tem °C | HR | Kw | Vida util (Días) |
|--------|----|-------|------------------|
| 32 | 80 | 0.023 | 85.6105970464346 |

MODELO DE SORCION DE SMITH

Parametros Smith

A: 0.913143427 Estimación Parametros Smith

B: 8.107371686

SALIR PREDICCIÓN DE VIDA UTIL

VIDA UTIL PREDECIDA (Días)
85.6105970464346

CODIGO FORMULARIO GANA HUMEDAD

Private Sub Calcula_Click()

```

hbh = Cdbl(Text1.Text)
peso = Cdbl(Text2.Text)
kw = Cdbl(Text3.Text)
area = Cdbl(Text4.Text)
temp = Cdbl(Text5.Text)
hr = Cdbl(Text6.Text)
awc = Cdbl(Text9.Text)

```

```

ms = peso - (hbh / 100) * peso
p = Exp(20.77905 - (5250.31) / (temp + 273))
awe = hr / 100
Mi = ((hbh) / (100 - hbh)) * 100
fi = (kw * area * p * 100) / (ms)

```

```

Asm = Cdbl(Text7.Text)
Bsm = Cdbl(Text8.Text)
Me = Asm - Bsm * Log(1 - awe)
beta = Exp((Asm - Me) / (Bsm))
Mc = Asm - Bsm * Log(1 - awc)

```

PROCEDIMIENTO PARA INTEGRACION POR SIMPSON

```

Dim Array_fun(6000)
h = (Mc - Mi) / 5000
M = Mi

```

```

For i = 1 To 5000
    Array_fun(i) = 1 / (fi * (Exp((Asm - M) / (Bsm)) - beta))
    M = M + h
Next

```

'Suma de posición par

```

i = 2
sumapar = 0
Do
    sumapar = Abs(4 * Array_fun(i)) + sumapar
    i = i + 2
Loop Until i >= 5000

```

'Suma de posición impar

```

i = 3
sumaimpar = 0
Do
    sumaimpar = Abs(2 * Array_fun(i)) + sumaimpar
    i = i + 2
Loop Until i >= 5000

```

'Cálculo de tiempo de vida

```

tiempo = (h / 3) * (sumapar + sumaimpar + Abs(Array_fun(1)) +
Abs(Array_fun(5000)))
Text10.Text = Str(tiempo)

```

```

Picture1.Print ; "Tem °C "; " HR "; " Kw "; " Vida útil (Dias)"
Picture1.Print ; " "; temp; " "; hr; " "; kw; " "; tiempo
End Sub

```

```

Private Sub ParamSmith_Click()
'Estimación de parámetros a y b de Smith
Text7 = -0.025922813 + 0.02934582 * Text5
Text8 = -(-10.81174071 + 0.084511532 * Text5)
End Sub

```

```

Private Sub Salir_Click()
Unload Me
End Sub

```