

TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA DURANTE EL ESCALDADO DE PAPAS




Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas de la
Universidad Nacional de La Plata, como parte de
los requisitos para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

por

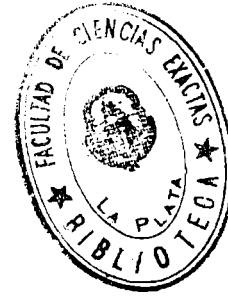
Alicia Noemí Califano

1981

706

<p>(043.2) TESIS 00706</p>	<p>Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas Biblioteca 50 y 115 1º subsuelo biblioteca@exactas.unlp.edu.ar Tel 0221 422-6977/79 int. 129</p>  <p>DEX-56153</p>
------------------------------------	--

s: Dr. Alfredo Calvelo



TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA DURANTE EL ESCALDADO DE PAPAS

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas de la
Universidad Nacional de La Plata, como parte de
los requisitos para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

por

Alicia Noemí Califano

1981

DONACION.....
A.....
Fecha..... 24-6-99
Inv. E..... Inv..... B. 56.153

*Tesis no
206*

Director de Tesis: Dr. Alfredo Calvelo

*A María Emilia, mi hija,
y a mis padres.*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alfredo Calvelo, por su dirección y apoyo en la concreción del mis
mo.

A la Sra. Lucía Cristina Brandi por su colaboración en las tareas de Labora
torio.

A mi esposo, Juan Carlos Muzzio, por su ayuda en el control de las operara
ciones algebraicas y programas de computadora.

A la Sra. Lilian Marta Macías por la tarea de mecanografía.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que otorgó
las becas que permitieron la realización de este trabajo y al Centro de Invesra
tigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos que brindó el lugar de
trabajo. Varios miembros del personal científico de este Instituto hicieron ú
tiles comentarios a la autora.

INDICE

	<u>Página</u>
1. <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1 <u>Producción de la Papa en Argentina</u>	1
1.2 <u>Variedades más Importantes :</u>	2
1.3 <u>Estructura de la Planta de Papa (Solanum Tuberosum L.)</u>	6
1.4 <u>Composición Química</u>	9
1.4.1 Almidón	9
1.4.2 Azúcares	10
1.4.3 Polisacáridos (excepto almidón)	11
1.4.4 Fenoles y Sustancias Relacionadas	12
1.4.5 Nitrógeno	12
1.5 <u>Sistemas Enzimáticos Presentes</u>	13
1.6 <u>Almacenamiento de la Papa. Efecto del Frío</u>	13
1.7 <u>Industrialización de la Papa. Alternativas. Tratamientos</u>	16
1.8 <u>La Operación de Escaldado</u>	24
1.8.1 Objetivos Perseguidos	24
1.8.2 Equipos Industriales	26
1.8.3 Condiciones de la Operación de Escaldado	27
1.9 <u>Propiedades de la Papa</u>	29
1.9.1 Densidad	29
1.9.2 Contenido de Azúcares. Expresión como Azúcares Reductores	30
1.9.3 Termopropiedades: Conductividad Térmica, Calor Específico	30

	<u>Página</u>
1.9.4 Coeficiente de Difusión	31
2. <u>OBJETIVOS</u>	35
3. <u>RESULTADOS PRELIMINARES</u>	38
3.1 <u>Material Utilizado</u>	38
3.2 <u>Técnicas Experimentales</u>	38
3.2.1 Desproteínización de la Muestra	38
3.2.2 Determinación de Glucosa por el Méto- do de la Glucosa Oxidasa (GOD)	38
3.2.3 Determinación de Azúcares Reductores	39
3.3 <u>Tratamientos Térmicos y Resultados</u>	40
3.3.1 Experiencias a Largos Tiempos	40
3.3.2 Experiencias Simulando Condiciones de Escaldado	43
3.4 <u>Análisis y Discusión</u>	44
3.5 <u>Conclusiones</u>	47
4. <u>TRANSFERENCIA DE CALOR CON SIMULTANEA HIDROLISIS ENZIMATICA</u>	48
4.1 <u>Modelo Matemático</u>	48
4.1.1 Ecuaciones	48
4.1.2 Adimensionalización	51
4.1.3 Método de Resolución	52
4.2 <u>Parte Experimental</u>	53
4.2.1 Equipo	53
4.2.2 Material Empleado	53
4.2.3 Procedimiento	55

	<u>Página</u>
4.3 <u>Resultados</u>	55
4.3.1 Determinación Experimental de la Concentración Media en la Papa	55
4.3.2 Determinación del Coeficiente de Transferencia de Calor	57
4.3.3 Resultados Predichos por el Modelo	58
4.4 <u>Discusión</u>	62
5. <u>TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA CON SIMULTANEA HIDROLISIS DURANTE EL ESCALDADO</u>	66
5.1 <u>Modelo Matemático</u>	66
5.1.1 Ecuaciones	66
5.1.2 Adimensionalización	68
5.1.3 Método de Resolución	70
5.2 <u>Parte Experimental</u>	70
5.2.1 Equipo	70
5.2.2 Material Empleado	71
5.2.3 Procedimiento	71
5.3 <u>Resultados</u>	71
5.3.1 Determinación Experimental de la Concentración Media en Papas Escaldadas	71
5.3.2 Determinación del Coeficiente de Transferencia de Calor	73
5.3.3 Resultados Predichos por el Modelo	75
5.4 <u>Discusión</u>	78
6. <u>PREDICCIONES DEL MODELO</u>	82
6.1 <u>Transferencia Calórica con Simultánea Hidrólisis Enzimática</u>	82

	<u>Página</u>
6.2 <u>Transferencia de Calor y Materia durante el Escaldado de Papas</u>	82
6.2.1 Efecto del Grado de Agitación	86
6.2.2 Efecto de la Temperatura del Baño	90
6.3 <u>Modelo con Simultánea Reacción Química vs. Modelo de Difusión</u>	94
6.4 <u>Efecto del Transitorio de Temperatura</u>	98
7. <u>CONCLUSIONES</u>	100
8. <u>NOMENCLATURA</u>	103
9. <u>REFERENCIAS</u>	106
10. <u>APENDICES</u>	111
A. Análisis de Varianza	111
B. Resolución de la Ecuación de Transferencia de Calor en Términos de Incrementos Finitos	113
C. Resolución del Balance Microscópico Parcial de Materia con Generación de Glúcidos Reductores	115
D. Algoritmo de Thomas	116
E. Método de Simpson de Integración Numérica	117
F. Resolución de la Ecuación de Transferencia de Materia con Simultánea Hidrólisis en Términos de Incrementos Finitos	118
G. Coeficientes de Difusión en Alimentos	122
11. <u>PROGRAMAS</u>	125

1. INTRODUCCION

1.1 Producción de la Papa en Argentina

Durante la campaña 1978/79 se sembraron en la Argentina 119.100 hectáreas de papa (*Solanum Tuberosum L.*) cosechándose 1.593.000 toneladas. En nuestro país el consumo al estado fresco es de 50 kg per cápita anual. De acuerdo con la cantidad de hectáreas plantadas, la producción y el consumo, la papa ocupa el primer lugar entre los cultivos hortícolas. Se cultiva en casi todo el país, durante todo el año. (Ordóñez & Limongelli, 1980).

En el país se distinguen siete zonas productoras de papa:

- 1) Región sudeste de la pcia. de Buenos Aires: comprende los partidos de Balcarce, General Alvarado, Lobería, Gral. Pueyrredón, Tandil, Gral. Ma dariaga, Mar Chiquita y Necochea.
- 2) Región Sur de Santa Fe y norte de Buenos Aires: está formada por los de partamentos de San Lorenzo, Iriondo, Rosario y Villa Constitución en la provincia de Santa Fe y los partidos de San Nicolás, Ramallo, San Pedro, Baradero, Zárate y Campana en la de Buenos Aires.
- 3) Región noroeste argentino: comprende las localidades de Chicligasta , Famaillá, Monteros, Río Chico y Trancas en Tucumán; en Salta, las Zonas de Orán, Santa Victoria, Campo Santo, Rosario de Lerma, Metán, Iruya, Guachipas y Capital; en Jujuy se cultiva especialmente en Capital, Ledesma, Humahuaca, Tilcara, San Pedro, El Carmen y Santa Bárbara. En San tiago del Estero se cultiva en La Banda y Robles.
- 4) Región de la provincia de Córdoba: comprende los regadíos de los alrededores de la ciudad de Córdoba, y una zona al oeste de la provincia formada por las localidades de Colón, Río Segundo, Río Cuarto, San Alberto, Santa María, Gral. San Martín, Gral. Belgrano, Totoral, Juárez Celman y San Javier.

- 5) Región de Cuyo: en Mendoza las principales localidades que comprende son : Gral. Alvear, San Rafael, San Carlos, Tunuyán, Tupungato, Luján, Junín, Las Heras, Guaymallén, Maipú, Rivadavia, Santa Rosa y San Martín. En San Juan se cultiva en Pocito, Calingasta, Santa Lucía, Iglesias y Chimbas.
- 6) Región oeste de Buenos Aires: Formada por los partidos de 25 de Mayo, 9 de Julio, Chivilcoy, Mercedes, Alberti, Cañuelas, Monte, Luján y Gral. Rodríguez.
- 7) Región sur de la pcia. de Buenos Aires, Río Negro y Neuquén.

En la Figura 1 se observa la cantidad promedio de bolsas anuales provenientes de las distintas regiones del país comercializadas en el Mercado Nacional de Papas. (período 1956/1970). Se puede ver que la región productora más importante es la del sudeste de la pcia. de Buenos Aires, (Cavia, 1960; Bianchini & Anma, 1973).

1.2 Variedades más Importantes

Las tres más cultivadas son la Huinkul, la Kennebec y la White Rose, las que en el quinquenio 1966/1970 constituyeron el 50, 25 y 20,5 % de la producción respectivamente. Pero a partir del quinquenio siguiente (1971/1975) el cv White Rose tiende a ser reemplazado por Kennebec y/o Spunta.

La Tabla 1 muestra los cultivares más importantes del país, con la distribución porcentual correspondiente.

Las papas se clasifican, además, por su época de producción en temprana, semitemprana, semitardía y tardía (Figura 2). La Figura 3 da una idea de las épocas de producción de las distintas zonas del país, y de las variedades más frecuentes en cada una de ellas.

Las características que se exigen a un cultivar para su uso industrial son: alto rendimiento, resistencia a los virus, mínimo residuo industrial (e. g. tamaño parejo), forma que simplifique su pelado, superficie suave, ojos superficiales, alto peso específico y período de almacenamiento adecuado. Ac-

Figura 1

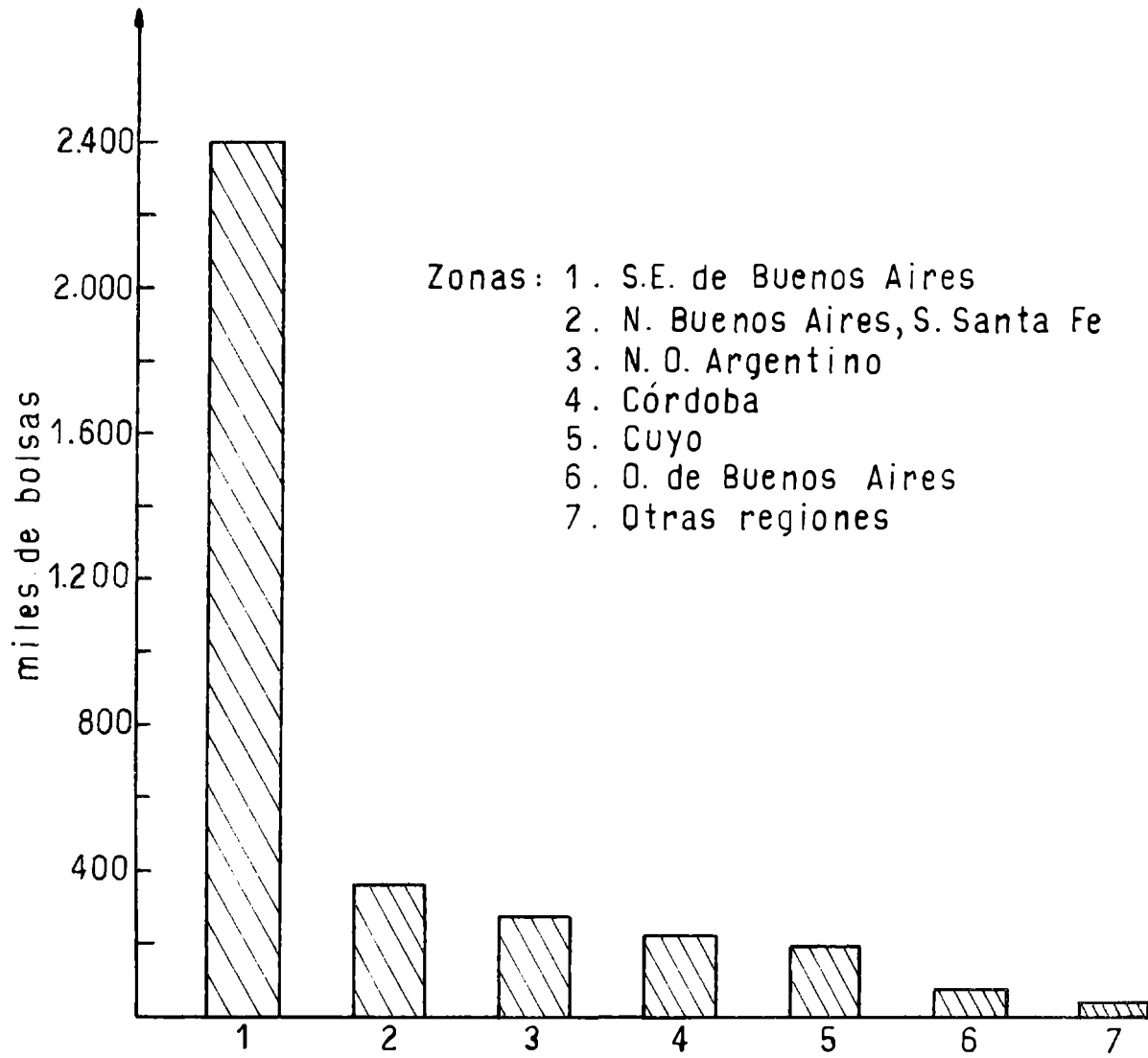



Figura 2

EPOCAS DE PRODUCCION

Epoca	J	A	S	O	N	D	E	F	M	A	M	J
Temprana	plantacion	plantacion		plantacion	plantacion							
Semitemprana		plantacion	plantacion			plantacion	plantacion					
Semitardía				plantacion	plantacion	plantacion			plantacion	plantacion		
Tardía							plantacion	plantacion			plantacion	plantacion
	Invierno			Primavera			Verano			Otoño		

 plantacion


 cosecha

Figura 3

Zonas Product.	épocas de producción				variedades				
	TEMPR.	SEMI TEMPR.	SEMI TARDÍA	TARDÍA	HUINKUL	KENN.	WHITE ROSE	SPUNTA	PONTIAC
						H	K	WR	Sp
Centro (Córdoba)					H	K	WR	Sp	
Cuyo (Mendoza)					-	K	WR	-	P
Rosario					H	K	- Sabago	Sp	P
S.E. de Bs. As.					H	K	Balleñera S. Volcan	Sp	P
O. de Bs. As.					H	K	Balleñera S. Volcan	-	P
S. de Bs. As. R. Negro - Neuquén					H	-	-	-	-

70-80 % del total

tualmente se utiliza el cv. Huinkul para la fabricación de puré deshidratado, y se considera que el cv. Kennebec es el más apto para la obtención de papas fritas para copetín (chips) y papas fritas congeladas. (Ordoñez & Limongelli, 1980).

TABLA 1

CULTIVARES	% ANUAL PROMEDIO DEL QUINQUENIO 1971/75
Huinkul	47,5
Kennebec	37,7
Spunta	2,3
Ballenera	1,1
Sierra Volcán	1,5
Pontiac	2,2
Sebago	1,3
* White Rose	5,2
Otras	1,2
* Actualmente reemplazado por	Kennebec o/y Spunta

1.3 Estructura de la Planta de Papa (Solanum Tuberosum L.)

Es una especie criptófita, cultivada como anual, de raíces delgadas y fibrosas, y tallo subterráneo delgado, rizomatoso, o ensanchado, formando tubérculo. Posee tallos aéreos herbáceos, hojas alternas pinatisectas, o inflorescencia cimosa, terminal. Los tubérculos se forman por ensanchamiento del ápice de los estolones y en consecuencia tienen la misma estructura que estos.

La tuberización se inicia cuando cesa el crecimiento del eje del estolón, y como consecuencia de la proliferación lateral de las células de los tejidos que poseen sustancias de reserva. Morfológicamente la papa es un tallo con hojas escamosas y yemas compuestas en las axilas. Los "ojos" son ra

mas laterales con internodios no desarrollados, en cada "ojo" hay tres yemas.

De afuera hacia adentro se observa: (Figura 4)

- 1) Peridermis
- 2) Parénquima externo
 - a) Corteza externa
 - b) Corteza interna
- 3) Anillo vascular
- 4) Parénquima interior
 - a) Médula externa
 - b) Médula interna

La piel está formada por una capa de 6-14 células peridérmicas. Es casi impermeable a los gases y en ella las lenticelas ocupan el lugar de los estomas. Aparentemente su propósito consiste en retardar la pérdida de humedad y resistir el ataque de los hongos. Puede ser blanca o coloreada (mancha da o uniforme).

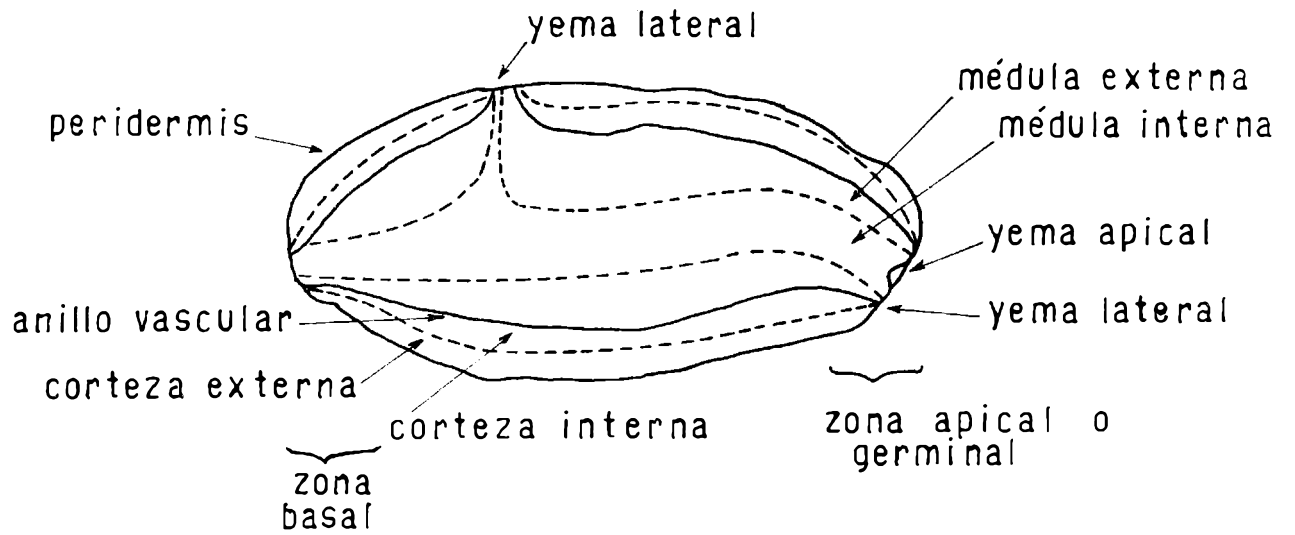
Las células de la corteza son más pequeñas que las de la médula y en consecuencia aquella tiene mayor densidad. La médula externa es más oscura y densa que la interna, y tiene mayor contenido de almidón y materia sólida.

La médula interior es estrellada, los rayos se extienden a través de la médula exterior y llegan hasta los ojos. Cuanto mayor es la zona de médula interior menor es la calidad de la papa porque al ser pobre en almidón, se vuelve harinosa después de cocida.

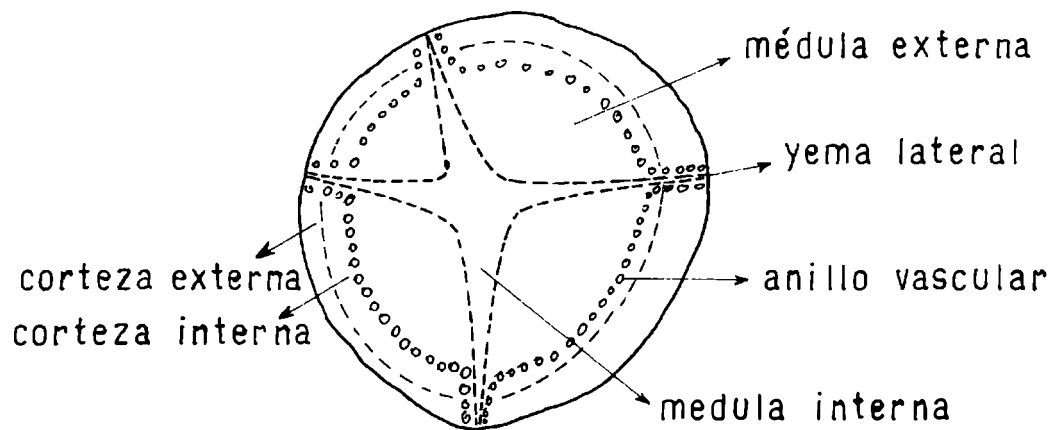
La materia seca aumenta de adentro hacia afuera. El nitrógeno aumenta en proporción con la materia seca pero con respecto al material fresco no hay regularidad, probablemente a causa de la variabilidad del contenido de agua. (Sarli, 1958).

Figura 4

Corte longitudinal del Tubérculo



Corte transversal del Tubérculo



1.4 Composición Química

Si bien hay una extensa literatura sobre la composición química de la papa, es difícil obtener una visión clara de su composición ya que ésta depende no sólo de la variedad, sino del lugar de cultivo, grado de madurez durante la cosecha, clima y fertilizantes, condiciones de almacenamiento y otros factores.

Además, los métodos analíticos empleados difieren, así también como la forma de obtener la muestra, ya que algunos resultados son informados para papa sin pelar, otros para papa pelada y algunos simplemente no aclaran este punto (Se debe recordar que se puede perder hasta un 20 % del peso durante el pelado).

La Tabla 2 nos muestra la composición aproximada de la papa así como el rango en que oscilan sus componentes:

TABLA 2

COMPONENTES	% PROMEDIO	RANGO (%)
Agua	77.5	63.2 - 86.9
Sólidos Totales	22.5	13.1 - 36.8
Proteínas	2.0	0.7 - 4.6
Grasas	0.1	0.02 - 0.96
Carbohidratos		
Totales	19.4	13.3 - 30.53
Fibra Cruda	0.6	0.17 - 3.48
Cenizas	1.0	0.44 - 1.9

(Talburt et al., 1975)

1.4.1 Almidón

El almidón comprende entre el 65 y el 80 % del peso seco de la papa, y es su componente más importante desde el punto de vista calórico. Su concentración disminuye, de afuera hacia dentro de la siguiente forma: en cor

teza 25 % (base húmeda), en médula externa 15 % y en médula interna aproximadamente 7 %.

En el tubérculo crudo, el almidón está presente en forma de microscópicos gránulos en los leucoplastos que tapizan el interior de las paredes de las células. Los gránulos tienen forma elipsoidal, con un tamaño promedio de 100 x 60 micrones. Se asemejan a caparazones de moluscos debido a las aparentes estrías que presentan vistos al microscopio.

Los dos principales componentes del almidón son la amilosa y la amilopectina, las que se encuentran presentes en una proporción de 1:3. La amilosa es un polímero de glucosa formado por uniones α -1,4, cuyo grado de polimerización promedio puede variar entre 1000 y 5000, dependiendo del tubérculo y del método de extracción y de medida. La amilopectina es un polímero de glucosa con uniones α -1-4, pero ramificado con uniones α -1-6 cada 20 unidades glucosídicas aproximadamente.

Se considera que la orientación de la amilosa dentro del gránulo es la responsable de la cristalinidad del mismo.

Cuando la temperatura de la papa es aumentada por encima de los 50°C el agua pasa de las zonas libres de almidón de la célula al gránulo de almidón, el que entonces comienza a hincharse. El almidón comienza a gelatinizarse en el rango de 60 a 72°C. En papas de alto contenido de almidón, las células tienden a separarse y redondearse, principalmente debido al hinchamiento producido en el almidón gelatinizado. Se ha encontrado que el contenido de almidón de una papa hervida es menor que el correspondiente al tejido fresco, y esto puede ser atribuido en parte, al hinchamiento de los gránulos, ruptura de las células y como consecuencia pérdida de almidón al líquido de cocción por lavado del mismo.

1.4.2 Azúcares

El contenido de azúcares puede variar desde trazas hasta tanto como

el 10 % en base seca, siendo sus componentes principales sacarosa, glucosa y fructosa. También se han detectado, aunque en forma de trazas, maltosa, xilosa, rafinosa, melibiosa, heptulosa y algunos azúcares fosfatados y, en cantidades significativas, inositol. (Schwimmer et al., 1954). Ordoñez et al. (1981) informan concentraciones iniciales de glúcidos reductores solubles entre 40 y 60 mg%, en cultivar Kennebec, dependiendo de la procedencia del material analizado.

La distribución de los azúcares reductores solubles es irregular, acumulándose en el extremo apical y zona subyacente al brote.

1.4.3 Polisacáridos (excepto almidón)

Se los puede dividir en a) fibra cruda, b) celulosa, c) sustancias pécticas, d) hemicelulosa, e) otros polisacáridos.

Fibra cruda es el nombre que genéricamente se le da a la porción seca del tubérculo que queda después de haber separado todos los compuestos solubles, y la mayor parte del almidón y componentes nitrogenados. Consiste principalmente en lignina y suberina, y constituye aproximadamente el 1 % del peso seco.

La celulosa está presente en la membrana de soporte de la pared celular, y está químicamente formada por polímeros de glucosa (unión β 1-4) de alto peso molecular.

Las sustancias pécticas, polímeros del ácido galacturónico, se encuentran en concentraciones entre el 0.7 y el 1.5 % del peso seco (Potter & Mc Comb, 1957). Se las suele dividir en tres categorías: protopectinas, pectinas solubles y ácido péctico.

Los polisacáridos mencionados hasta ahora son insolubles en etanol caliente, pero la papa contiene oligosacáridos solubles en etanol que consisten

ten en residuos de fructosa y glucosa. Los que contienen glucosa aparentemente son miembros de la serie de la amilosa, pero de bajo peso molecular y actuarían como sustratos en reacciones de fosforilación (Schwimmer & Weston, 1956).

1.4.4 Fenoles y Sustancias Relacionadas

La tirosina es el principal componente fenólico de la papa, y está presente en la parte más interna del tubérculo, constituyendo entre el 0.1 y 0.3 % de su peso seco. Su mayor concentración se la encuentra en el extremo del tubérculo más cercano a la implantación del tallo (Stem end). Otro componente importante debido a su relación con el ennegrecimiento que presentan algunas papas luego de cocidas es el ácido clorogénico. Este constituye entre el 0.025 y el 0.150 % del peso seco del tubérculo, y está concentrado en una fina capa en el tejido peridérmico adyacente a la piel. La concentración en la piel es 10 veces más grande que en la pulpa de la papa, y a la vez, la concentración en el extremo apical es el doble que en el extremo cercano a la implantación del tallo.

Estudios de cromatografía en papel de los polifenoles extraíbles en alcohol muestran más de diez manchas que reaccionan como polifenoles, pero no han sido identificados.

1.4.5 Nitrógeno

El contenido de nitrógeno total del tubérculo oscila entre un 1 y 2 % del peso seco del mismo. Cerca del 90 % es soluble en los solventes acuosos usuales. el resto está asociado con la piel y la corteza externa.

a) Proteína:

Entre un tercio y la mitad del nitrógeno total está presente como proteínas, siendo la porción mayor en tubérculos inmaduros. Prácticamen

te la mitad de la proteína cruda es extraíble en agua, pero sólo la mitad de esta fracción es soluble en medio ligeramente ácido. La fracción soluble o albúmina parece ser una mucoproteína.

b) Aminoácidos:

El grueso de la fracción no protéica, que puede llegar a ser los dos tercios del nitrógeno total, está presente como aminoácidos libres. Asparagina y glutamina se encuentran presentes en aproximadamente la misma proporción y juntas forman alrededor de la mitad de los aminoácidos libres. La segunda está asociada con las capas más internas del tubérculo, mientras que la asparagina se encuentra en las capas superiores. Análisis cromatográficos han revelado la presencia de casi todos los 20 aminoácidos clásicos, aunque se han detectado los siguientes: ácido γ - amino butírico (5 % del total), ácido α - amino butírico, β - alanina y sulfóxido de metionina. (Ordoñez & Russo, 1966; Dent et al., 1947).

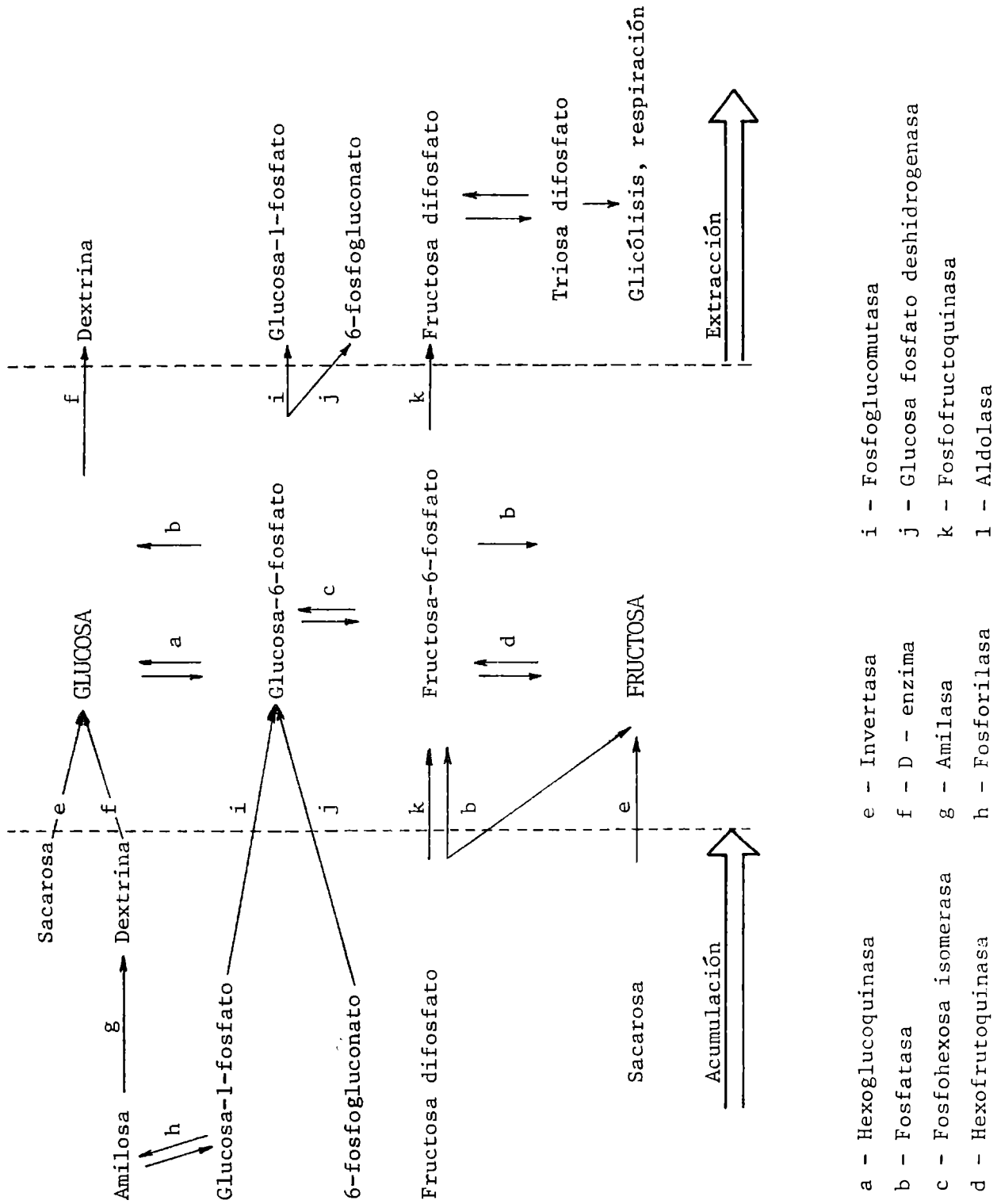
1.5 Sistemas Enzimáticos Presentes

Existe evidencia positiva acerca de la presencia de enzimas involucradas en el catabolismo y anabolismo de hidratos de carbono. El esquema de la Figura 5 muestra las reacciones catalizadas por enzimas que pueden alterar la concentración de azúcares reductores de la papa (Schwimmer, 1953; Pressey, 1969).

1.6 Almacenamiento de la papa. Efecto del Frío

Hay dos factores fundamentales que influyen el contenido de azúcar de la papa durante su almacenamiento, la variedad y la temperatura. Watada y Kunke (1955) encontraron que los tubérculos de 54 variedades almacenados a temperaturas inferiores a 10°C acumulaban azúcares reductores, siendo la cantidad acumulada mayor a temperaturas más bajas. Las variedades difirieron en el

Fig. 5



porcentaje incrementado y en su habilidad para reconvertir los azúcares reductores en almidón. Numerosos autores (Samotus et al. 1974a, 1974b; Burton, 1969; Iritani & Weller, 1976, 1977) han informado sobre el incremento de los azúcares solubles en tubérculos almacenados a menos de 10°C, predominando la concentración de azúcares reductores (glucosa y fructosa).

De acuerdo con Burton (1969) la acumulación de azúcares en tubérculos almacenados a 2°C puede variar de acuerdo a la edad de los mismos. Además, una gradual reducción de la temperatura hasta 2°C resulta en una reducción de la cantidad de sacarosa acumulada, en contraste con un enfriamiento rápido.

Diferentes autores han hecho aportes para explicar este incremento de glucidos reductores por efecto del frío. Pollock & Rees (1975) sostienen que las enzimas fosfofructoquinasa, piruvato quinasa y posiblemente gliceraldehído - fosfato deshidrogenasa contribuyen a la regulación de la glicólisis en papas. Entoces, un descenso de la temperatura podría inhibir la glicólisis inmediatamente y provocar acumulación de hexosas fosfatadas. Dicha acumulación debería estimular la síntesis de sacarosa.

Pressey (1969) encontró un aumento en la invertasa total cuando los tubérculos se almacenan al frío, asociando altos contenidos de azúcares reductores con bajo nivel de inhibidor de invertasa.

Arreguin-Lozano & Bonner (1949) establecieron que durante el almacenamiento en frío no sólo disminuye la concentración de almidón y aumenta la de azúcares reductores y sacarosa, sino que también se incrementa la concentración de hexosas - fosfato, con lo que coincide Pollock & Rees (1975). La actividad fosforilásica es igual a todas las temperaturas, lo que los lleva a suponer la presencia de un inhibidor a altas temperaturas, que desaparece durante el almacenamiento a menos de 10°C, explicando así el hecho que la fosforilasa no ataque al almidón a temperaturas altas. Además el sistema enzimático de interconversión de hexosas es más activo a bajas temperaturas.

Según Pressey (1970) la reacción catalizada por sacarosa sintetasa es reversible, y probablemente es más importante su papel en la ruptura de la sacarosa que en su síntesis. Los azúcares de translocación en papa no han sido identificados, pero sacarosa puede ser uno de los más importantes. Si así, fuera, la sacarosa sintetasa participaría en la ruptura de la sacarosa translocada previo a la incorporación al almidón, durante el desarrollo del tubérculo. La actividad de esta enzima aumenta durante el almacenamiento en frío, pero dicho cambio no se corresponde con la formación de azúcares. La acumulación de azúcares se completa dentro de las cuatro semanas, mientras que los niveles enzimáticos de sacarosa sintetasa continúan aumentando aún después - de treinta semanas. Por otra parte, los cambios en sacarosa fosfato sintetasa concuerdan mucho mejor con la acumulación de azúcares. Estos resultados - parecen indicar, entonces, que la enzima responsable de la formación de sacarosa en papas almacenadas a bajas temperaturas es la sacarosa fosfato sintetasa.

Kennedy & Isherwood (1975) sugieren que el grupo de enzimas fosforilásicas es muy complejo; y que, el hecho de que la actividad global de fosforilasa parece no ser afectada por un descenso de temperatura, lo que implicaría que el control de la interconversión de almidón a azúcar no está localizada en esta enzima, puede llevar a conclusiones falsas. Otros factores podrían impedir el ataque del gránulo de almidón por la enzima, por ejemplo, la enzima podría estar ligada "in vivo" a una membrana y solamente sería liberada ante un estímulo adecuado.

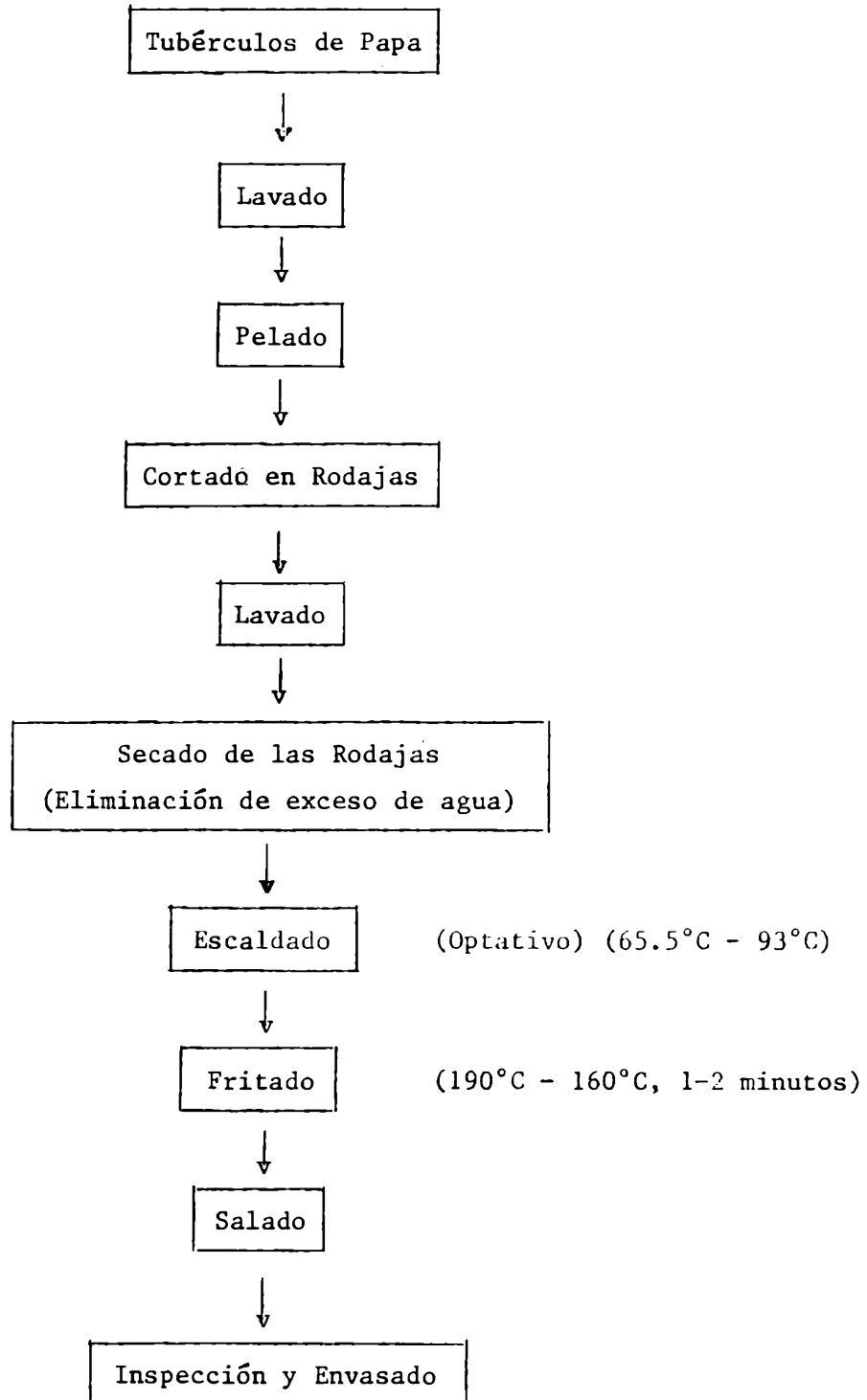
1.7 Industrialización de la Papa. Alternativas. Tratamientos.

Existen numerosos productos y subproductos provenientes de la industrialización de la papa:

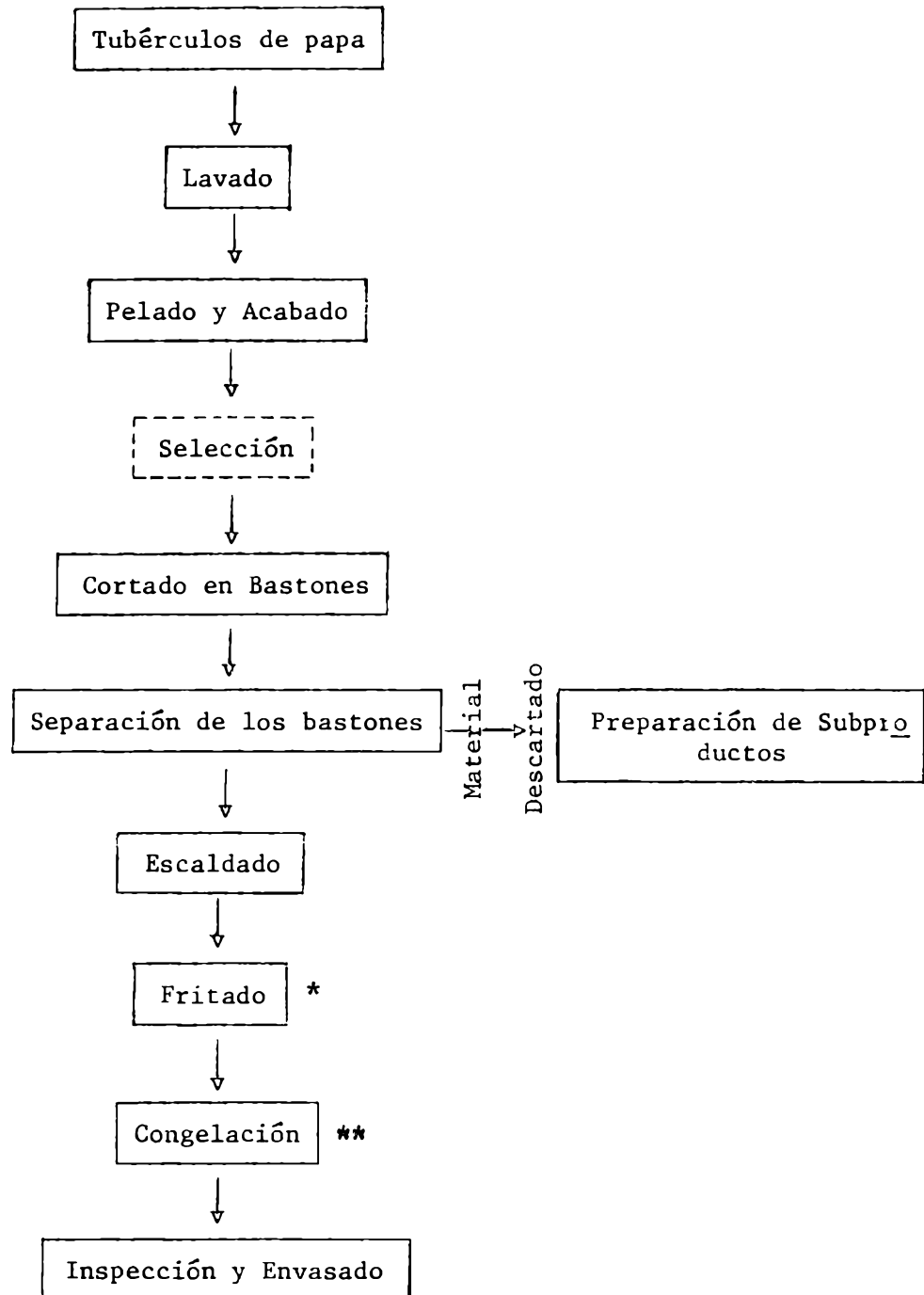
- 1) papas fritas para copetín (chips)
- 2) papas fritas congeladas en bastones
- 3) cubos de papas escaldados y congelados
- 4) puré de papas deshidratado
- 5) otros productos congelados: papas al gratin, "hash brown", hamburgues de papa, comidas precocidas congeladas, etc.
- 6) papas peladas y refrigeradas
- 7) harina de papa
- 8) almidón de papa
- 9) papas enlatadas
- 10) alimento para el ganado

A continuación se presenta un esquema de los pasos seguidos en la industrialización de los principales productos.

1.7.1 Papas Fritas para Copetín



1.7.2 Papas Fritas en Bastones, Congeladas



* Las condiciones de fritado dependen del tipo de uso al que esté destinado el producto. Existe un fritado corto ("par fried"), (entre 60 y 90 segundos a 160 - 185°C (Nonaka et al., 1977)) que se utiliza para preparar papas fritas congeladas para restaurantes, donde se las vuelve a freír momentos

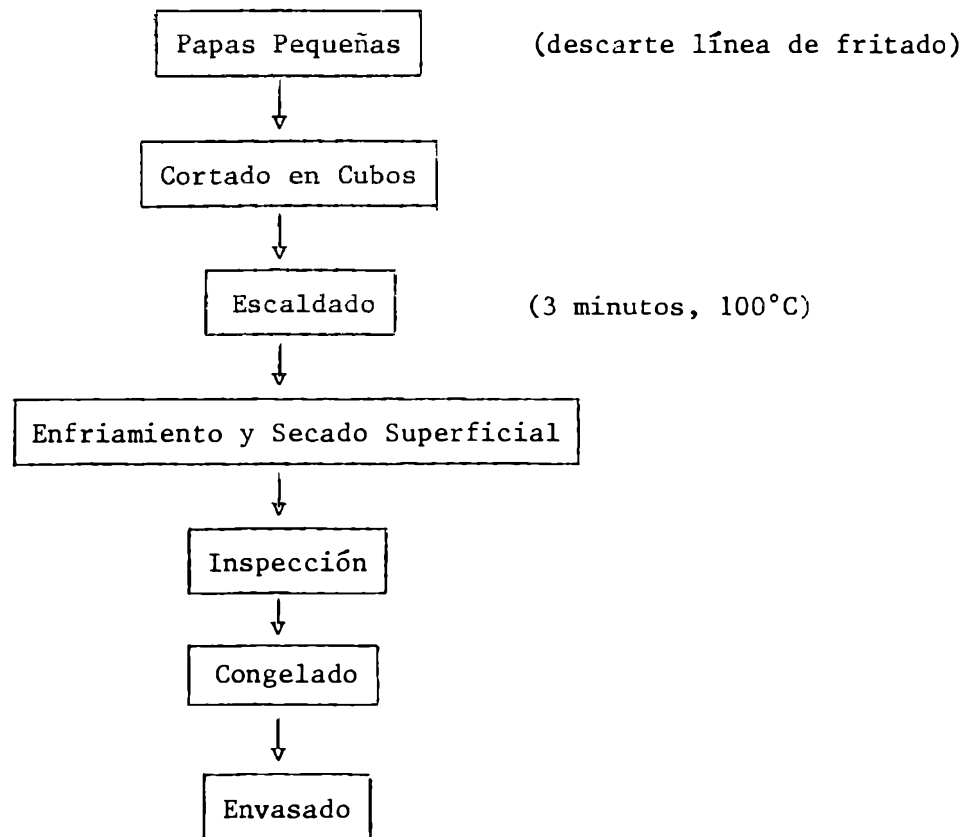
antes de servir.

Mientras que para el producto de uso doméstico se prefiere un frito más prolongado, de manera que sólo se necesite descongelarlo en el horno caliente.

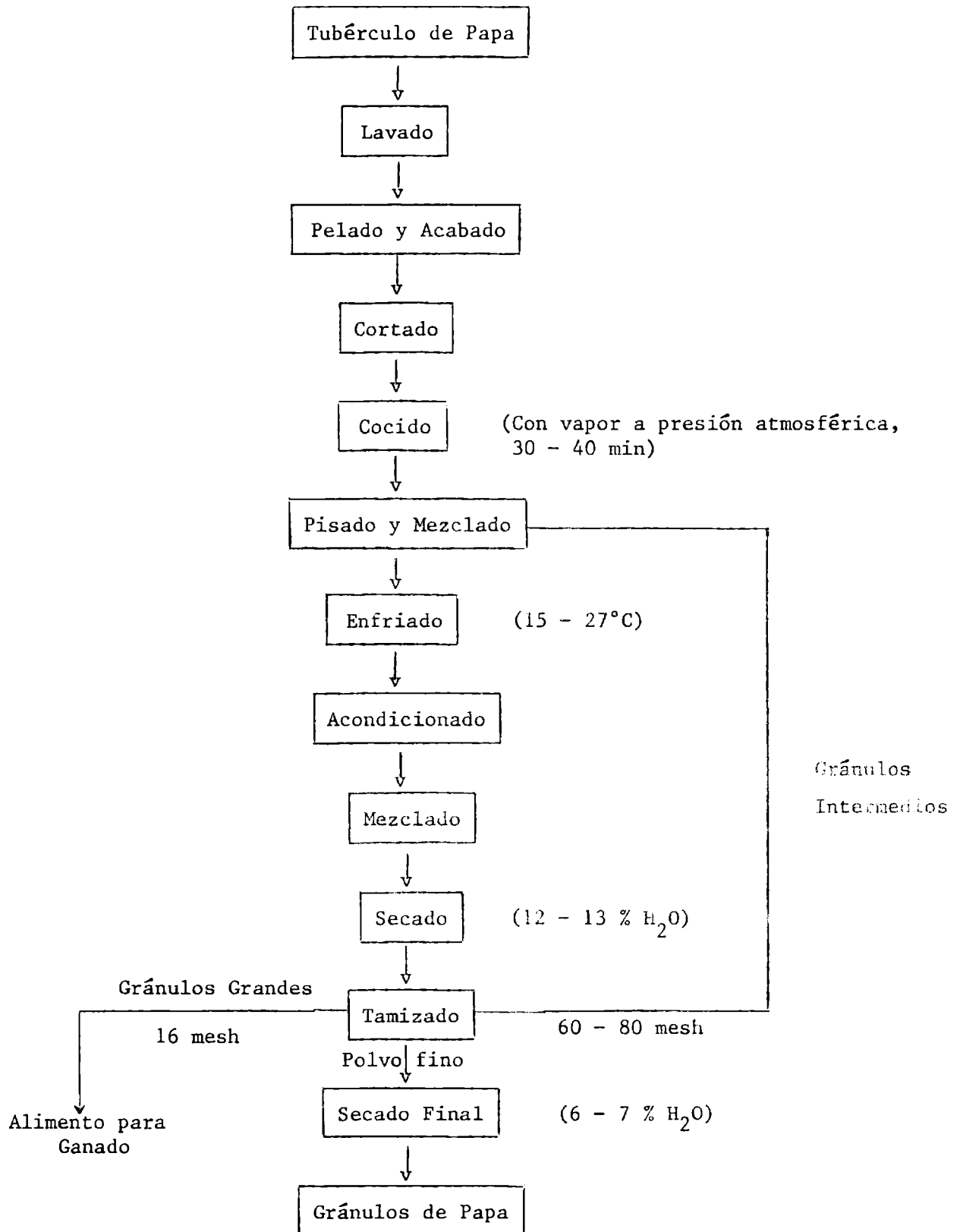
La temperatura de frito no debe exceder los 220°C, aconsejándose combinaciones como: 2 minutos a 195°C seguidos de 4,5 minutos a 210°C (Kirkpatrick et al., 1956), 3-4 minutos a 180°C (Ordoñez, 1977), 5 minutos a 185°C (Ross & Potter, 1968).

** La congelación de papas fritas se puede realizar de dos formas: a) en lecho fluidizado, (Anon., 1963) b) en túnel de congelación (12 minutos a - 40°C) (Schaal, 1955).

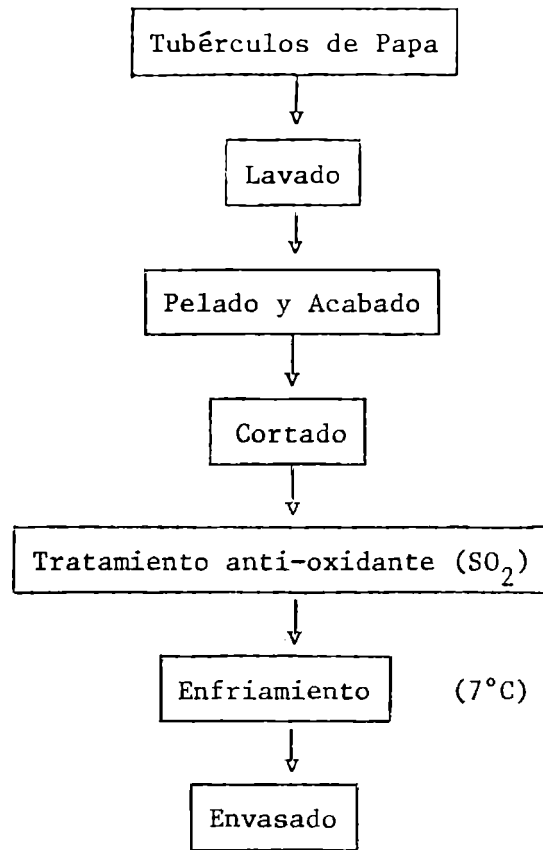
1.7.3 Cubos Escaldados y Congelados



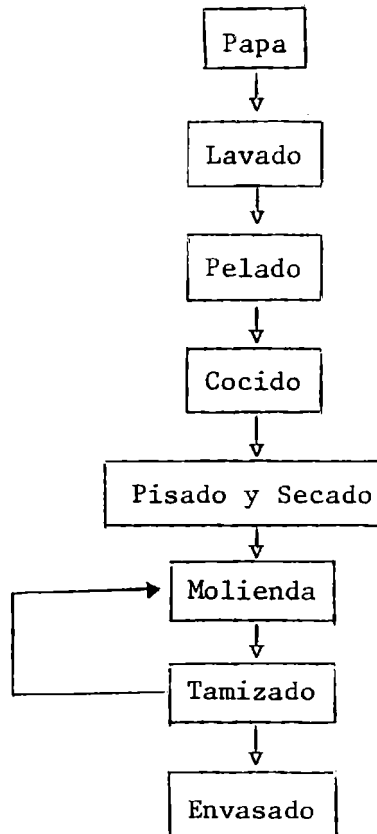
1.7.4 Puré de Papas Deshidratado



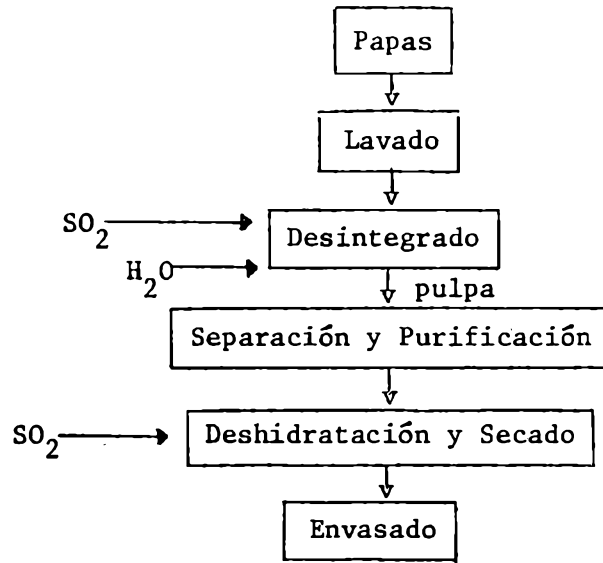
1.7.6 Papas Peladas y Refrigeradas



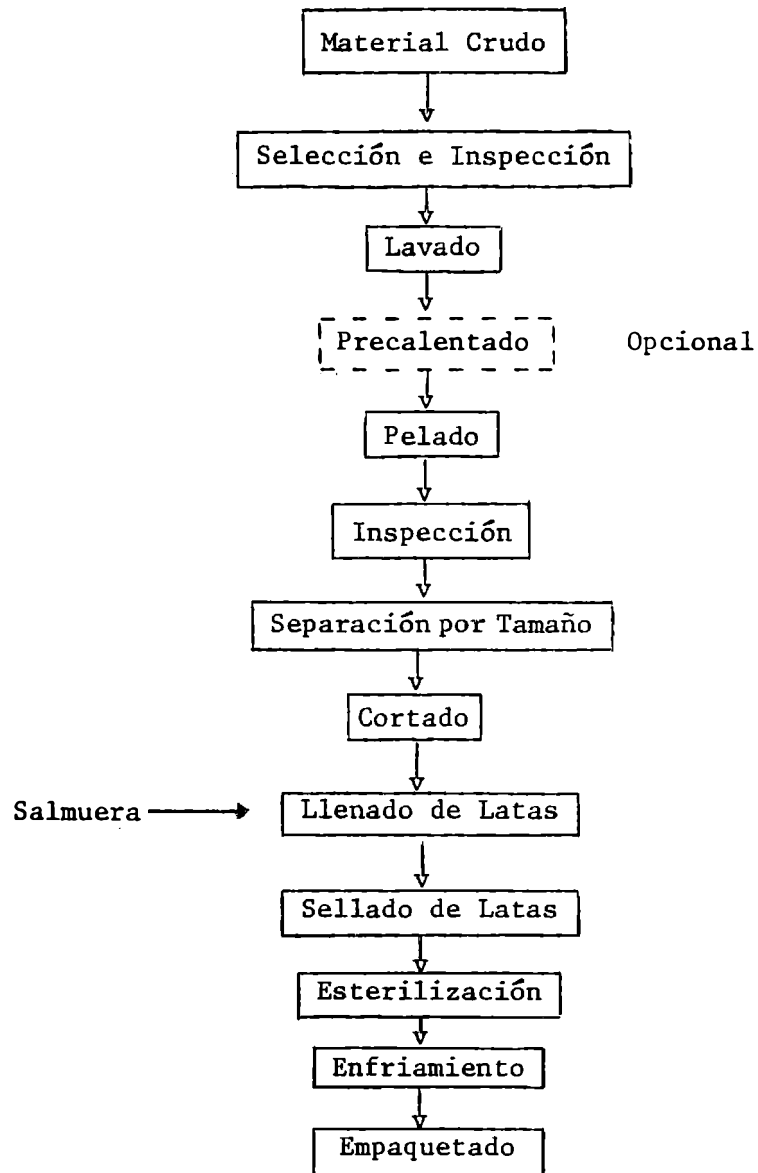
1.7.7 Harina de Papa



1.7.8 Almidón de Papa



1.7.9 Papas Enlatadas



1.8 La Operación de Escaldado

1.8.1 Objetivos Perseguidos

Los bastones de papa son, en general, escaldados con anterioridad al fritado. Esto permite: a) mejorar el color del producto terminado.

b) reducir la absorción de aceite debido a la gelatinización del almidón superficial.

c) reducir el tiempo de fritado ya que la papa es parcialmente cocida durante el escaldado.

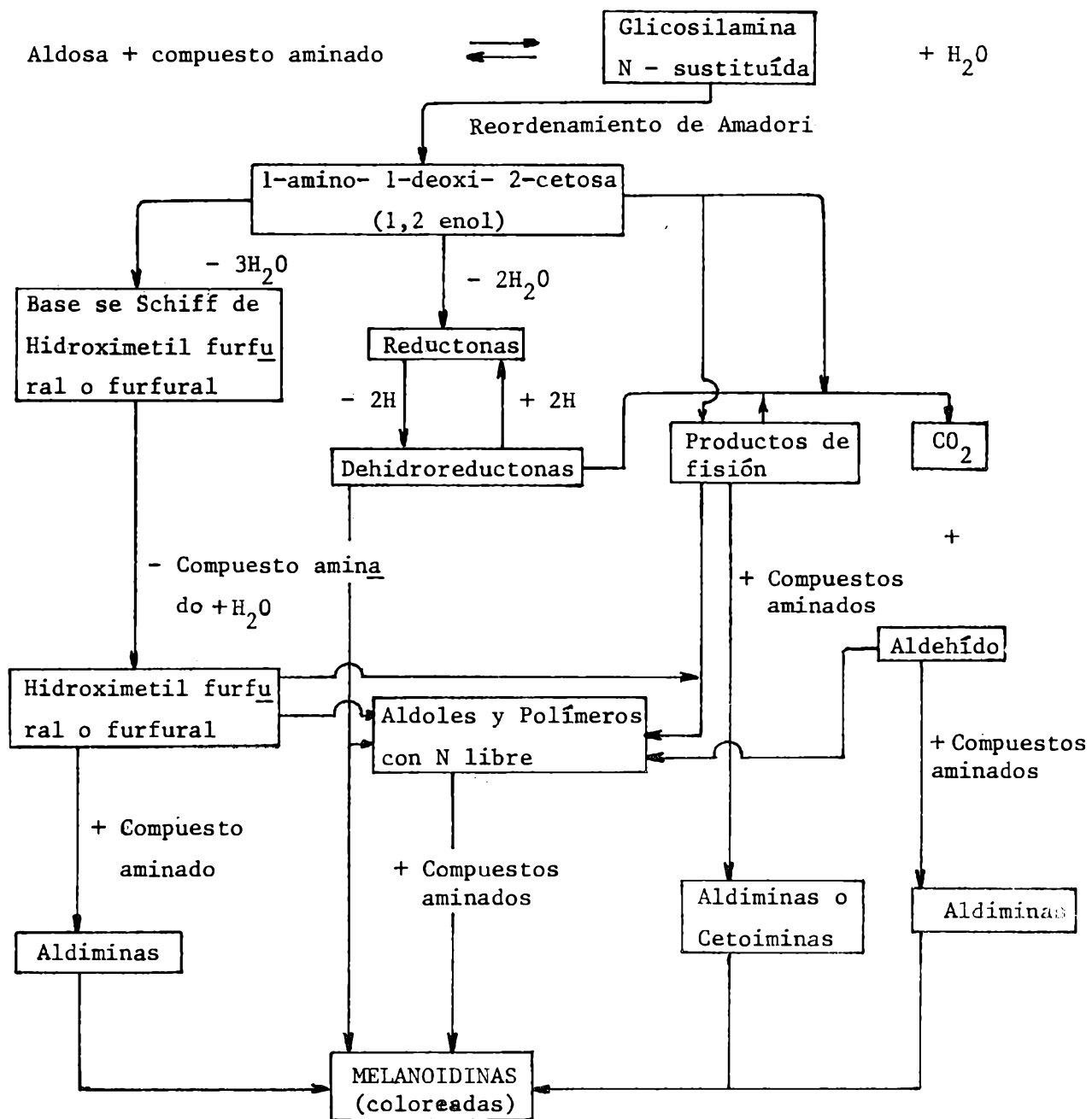
d) mejorar la textura del producto final. (Lee, 1958; Weaver et al., 1975).

El color del producto terminado depende de la temperatura y tiempo de fritado, aceite utilizado, variedad, así también como de la concentración de aminoácidos libres y de azúcares, (especialmente reductores) en la papa (Ordoñez y Villeta, 1969).

La literatura más antigua considera que el color se debe a una caramelización de los azúcares, mientras que actualmente se supone que dicho color es el resultado de una reacción de pardeamiento no enzimático o reacción de Maillard (Figura 6). (Smith, 1975; Shallenberger, 1959; Schiwimmer et al., 1957; Rodgers & Binsted, 1972; Hoover & Xander, 1963; Birch, 1977).

Es evidente que deben estar presentes otros constituyentes químicos, además de azúcares reductores, para que se produzca la formación de color durante el fritado. Alguno de estos constituyentes son aminoácidos y ácido ascórbico. Ordoñez (1971) ha hecho pruebas en sistemas sintéticos, sobre papel de filtro, relacionando el color obtenido con las concentraciones relativas de glúcidos reductores (GR) y aminoácidos, encontrando una correlación positiva entre GR y el color obtenido. Evidentemente la papa contiene prácticamente siempre, suficiente cantidad de aminoácidos y ácido ascórbico.

Figura 6: Integración del reordenamiento de Amadori con reacciones conocidas que producirían pardeamiento en sistemas azúcares-aminoácidos.



co, y solamente cuando aumenta la concentración de GR se aprecia un incremento de color.

Diferentes autores citan distintos límites máximos de contenido de GR, para obtener un color aceptable luego del frito:

Cita	mg/100g
Burton (1962)	75-250
Burton (1968)	250
Burton (1969)	100
Burtea-Mírea (1977)	300-400
Gould (1969)	130-340
Wisler (1968)	< 500

Cuando las papas llegan a planta para ser procesadas, se suele almacenar una parte de éstas a temperaturas inferiores a los 4°C para prevenir la brotación, pero este almacenamiento provoca un aumento en los GR, como ya se discutió en la sección 1.6. Se aprovecha entonces que durante el escaldado se produce una pérdida de GR de la papa hacia el líquido, evitándose, así, la necesidad de reacondicionar las papas con alto contenido de azúcares.

1.8.2 Equipos industriales

El escaldado se realiza en baños de agua caliente, que consisten en tanques horizontales preferentemente de acero inoxidable, calefaccionados con camisas de vapor o en los que se inyecta vapor. (Duckworth, 1979). El transporte de papas se lleva a cabo mediante cintas transportadoras en forma continua (Weaver et al., 1975). El tiempo de escaldado se controla mediante la velocidad de desplazamiento de la cinta. La práctica más común es operar dos escaldadores en serie para tener más flexibilidad y un control más efectivo del color del producto. El primer baño se lo puede usar para ba

jar la concentración de GR y el segundo puede contener una solución azucarada diluida que ayude a obtener la coloración deseada. Bajo ciertas condiciones puede ser deseable usar los dos escaldadores para disminuir la concentración de azúcares. Dos escaldadores también pueden aumentar la capacidad operativa de la planta. En varias plantas se usan en la actualidad más de dos escaldadores, y, empleando distintas combinaciones de temperaturas altas y bajas, se puede obtener la textura y color final deseados.

Ziembra (1950) propuso un método de operación usando canastitas de metal, perforadas, para trasladar los bastones de papa durante las distintas etapas del proceso.

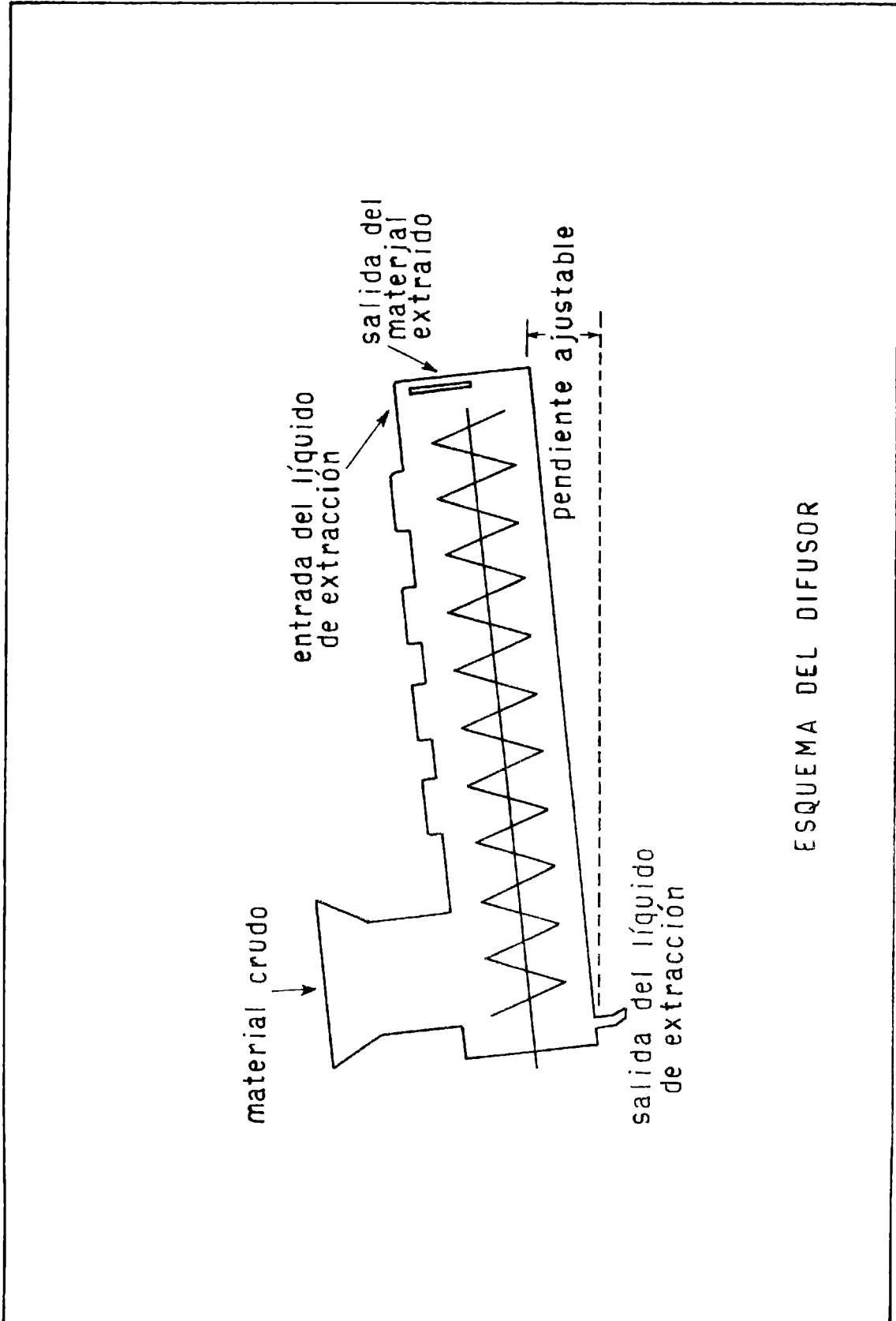
Hannigan (1979) describe un sistema desarrollado en la Universidad de Maryland, U.S.A., para extraer el 90 % de los azúcares de tajadas de batata antes de freírlas. También se lo puede aplicar para papas. El método es dominado "difusión - extracción". Consiste en un difusor de acero inoxidable que emplea un sistema de extracción en contracorriente en forma continua. Durante su operación se introducen las tajadas de batata por el extremo más bajo del difusor a una dada velocidad. Una hélice de siete vueltas mueve el material en contracorriente con el líquido de extracción. Este se retira por el extremo más bajo, mientras que las tajadas lo hacen por el superior. Las variables del proceso son: pendiente del difusor, velocidad de la hélice, temperatura de las tres camisas calefactoras (a vapor), flujo y temperatura del solvente de extracción, velocidad de carga del material, espesor del mismo y atmósfera dentro del difusor. (Figura 7).

1.8.3 Condiciones de la Operación de Escaldado

Nonaka et al. (1977) indican temperaturas de escaldado entre 60 y 82,2°C durante 15 minutos.

Brown & Morales (1970) sugieren temperaturas más altas, entre 75 y

Figura 7



ESQUEMA DEL DIFUSOR

85°C, y tiempos entre 5 y 20 minutos. En su estudio comprobaron también que la textura cambia considerablemente durante los primeros 20 minutos de escaldado. No obtuvieron diferencias significativas en el contenido de azúcares para distintas temperaturas de escaldado, pero, en cambio, el color observado después del fritado dependía de la temperatura de escaldado, concluyendo que el análisis de azúcar en todo el bastón de papa no era representativo del color final.

Weaver et al. (1975) indican que los cambios en los parámetros de escaldado se realizan en planta basándose en su experiencia previa, no conociéndose un método sistemático para predecir las condiciones de trabajo.

1.9 Propiedades de la Papa

1.9.1 Densidad

Al elegir las papas para procesar es muy importante elegir tubérculos con alta densidad o contenido de materia seca, ya que esto permite conseguir mejores rendimientos y menor absorción de aceite. (Lulai & Orr, 1979). La densidad de las papas varía entre las distintas variedades cultivadas bajo iguales condiciones y dentro de una misma variedad, cuando se trata de distintas condiciones de suelo, clima y prácticas de cultivo.

Numerosos autores han presentado correlaciones entre la densidad y el contenido de materia seca, y entre aquella y el contenido de almidón (Porter et al., 1964; Schippers, 1976; Wilson & Lindsay, 1969, Fitzpatrick et al., 1969), pero no es posible extrapolar directamente estos resultados a los tubérculos nacionales, ya que factores como variedad, composición interna del tubérculo, lugar de cultivo, etc., pueden producir variaciones en los factores de regresión.

La densidad de los tubérculos del cv. Kennebec varía entre 1.060 y 1.100 Kg/dm³ (Kirpatrick et al., 1956).

1.9.2 Contenido de Azúcares. Expresión como Azúcares Reductores

Como ya se dijo en la sección 1.4.2 los principales azúcares en papa son glucosa, fructosa y sacarosa, dependiendo sus concentraciones de la variedad de papa, madurez del tubérculo, condiciones de cultivo y almacenamiento, y de la zona del tubérculo de la que se sacó la muestra. Iritiani & Weller (1976) informan los siguientes resultados: 5.0 % de azúcares reductores expresados en base seca, en el extremo basal y 2.3 % en el extremo apical; mientras que encuentran 0.7 % de sacarosa en el extremo basal y 1.2 % en el apical.

Glucosa y fructosa constituyen los más importantes azúcares reductores, pero también maltosa, xilosa, rafinosa y algunos azúcares fosfatados presentan poder reductor, aunque su aporte es mínimo ya que se encuentra en forma de trazas. Por otra parte, el tipo de extracción empleado permite dosar únicamente los monosacáridos reductores.

Debido a que lo dosado es una mezcla de glúcidos, se suele expresar el poder reductor como concentración de glucosa, ya que se emplea este último azúcar para construir la curva de calibración del método analítico.

1.9.3 Termopropiedades: Conductividad Térmica, Calor Específico

En nuestros modelos se usó para la papa una conductividad térmica de 0.549 W/mK (Rao et al., 1975) y un calor específico de 3579 J/kg K (Misener & Shove, 1976), considerando a ambas propiedades independientes de la temperatura en el rango de 15 a 75°C.

1.9.4 Coeficiente de Difusión

El valor del coeficiente de difusión D depende de la sustancia que se transporta y del medio donde tiene lugar la transición. Para la difusión de líquidos, Nernst (1888) ha deducido las ecuaciones referentes al cálculo de D en el caso de electrolitos, y Wilke & Chang (1955) para no electrolitos. Sin embargo, con respecto a los alimentos de forma sólida, estas relaciones son inaplicables, ya que la transferencia de sustancias a través de las paredes y membranas de células obedece a otras leyes. En general los procesos de transferencia de esta índole pueden desarrollarse de acuerdo con las tres posibilidades siguientes: (Stahl, 1977)

- a) Transporte en el espacio extracelular. No tiene lugar ningún intercambio de sustancia a través de las paredes y membranas de las células.
- b) Intercambio de sustancias que se manifiesta entre las células a través de las paredes y membranas de las mismas.
- c) Combinación de ambos transportes.

Existen numerosas dificultades para predecir cuáles de estas tres formas de transporte tienen lugar en cada caso particular, o qué parámetros son determinantes para la velocidad de transporte de sustancias en cada uno de los alimentos. Por esta razón, normalmente se asume un coeficiente de difusión "efectivo", que se determina experimentalmente. Dicho coeficiente suele ser para el caso de vegetales con alto contenido de agua del orden del coeficiente de difusión de la sustancia en cuestión, en agua. (Stahl & Loncin, 1979).

En el presente trabajo, debido a que la concentración de glúcidos reductores se expresa como concentración de glucosa (ver sección 1.9.2) se

utilizó un coeficiente de difusión aparente de glucosa en papa, que se supone es del orden del de glucosa en agua, dicho coeficiente de difusión en agua es, a 25°C, $6.73 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. (Weast, 1976a).

Se supuso que la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión aparente es de la forma predicha por la ecuación de Stokes-Einstein (Skelland, 1974).

$$\frac{D_G \mu_w}{T} = K' \quad (1)$$

donde D_G es el coeficiente de difusión aparente de glucosa en papa, μ_w es la viscosidad del agua y T la temperatura absoluta.

La viscosidad del agua a 20°C es 1.002 cp (Weast, 1976b) y la viscosidad a otra temperatura (°K) es:

$$\log \mu(\text{cp}) = \log \mu_{20^\circ\text{C}} + \frac{1.3272 (293,16 - T) - 0.001053 (293,16 - T)^2}{T - 168.16} \quad (2)$$

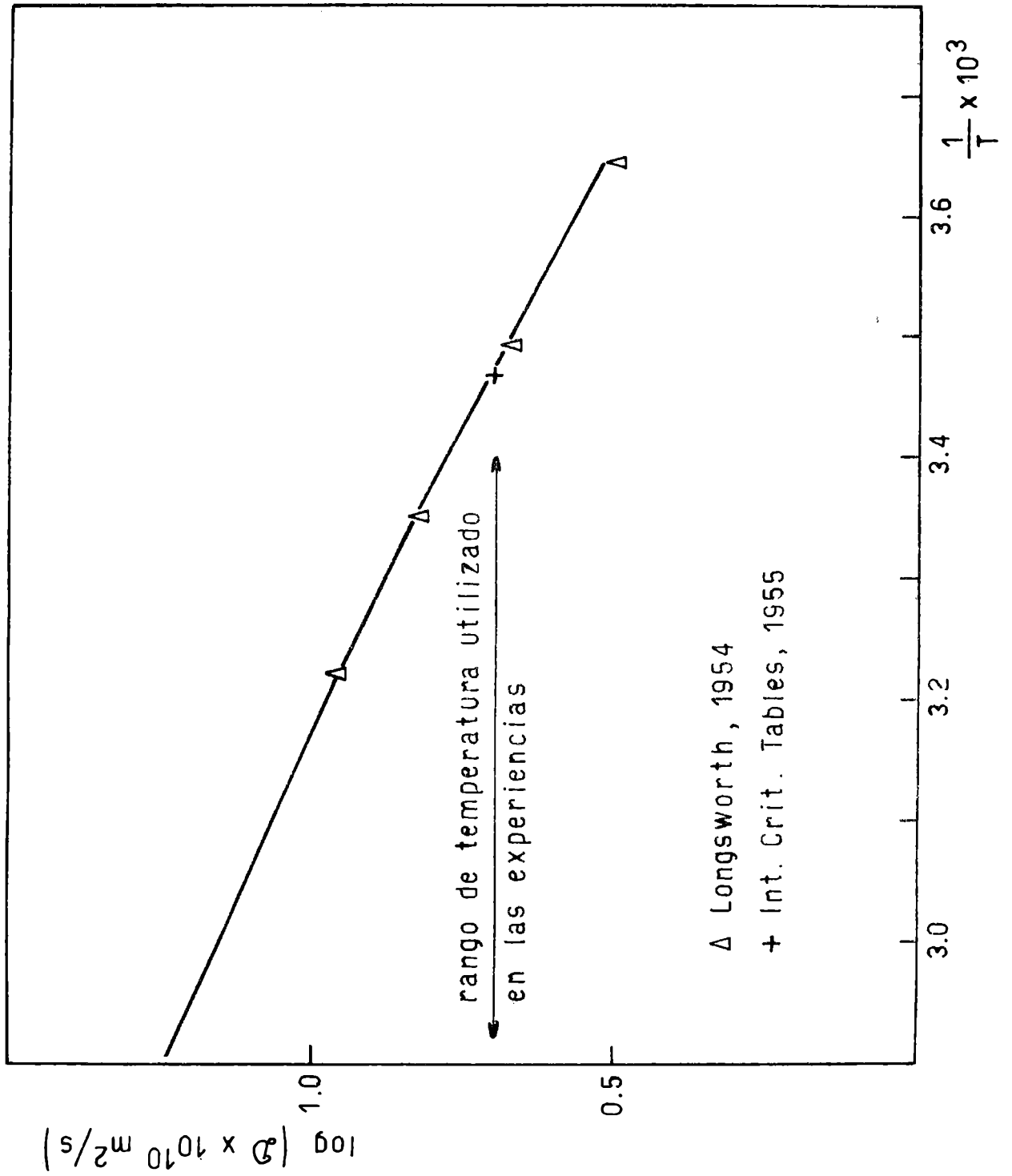
(Perry & Chilton, 1973a).

La constante K' de la ecuación (1) se calculó en base a la ec. (2) y a los datos experimentales de Longsworth, (1954) y de las International Critical Tables (1955) obteniéndose un valor medio $\bar{K}' = 0.0198$ con una desviación típica $S_{\bar{K}'}$, 2.45×10^{-4} .

A través de este procedimiento y con el valor obtenido de la constante K' se puede predecir el coeficiente de difusión a cualquier temperatura.

La Figura 8 muestra la correlación que existe entre los valores del coeficiente de difusión de glucosa en agua así calculados, en línea llena,

Figura 8



y los datos experimentales (Longworth, 1954; International Critical Tables, 1955), para distintas temperaturas. Se indica, también el ámbito en que se aplicó la predicción en el presente trabajo.

Se graficó $\log (D \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s})$ vs $1/T$ para mostrar que los datos calculados según Stokes-Einstein también cumplen la ecuación que proponen Crank y Parker (1968).

$$D = D_{\infty} \exp (-E_a/R_g T) \quad (3)$$

Se eligió la ecuación (1) para calcular la dependencia del coeficiente aparente ya que de esa forma bastará con ajustar un sólo parámetro del modelo mientras que si se utilizara la ecuación (3) deberían estimarse el coeficiente pre-exponencial (D_{∞}) y la energía de activación (E_a).

El coeficiente de difusión aparente corresponde al caso en que las concentraciones se definan por unidad de volumen de alimento, en este caso papa; mientras que para el coeficiente de difusión efectivo las concentraciones se calculan por unidad de volumen de jugo de papa (ver Apéndice G)

2. OBJETIVOS

Como ya se ha mencionado, el escaldado de la papa constituye una de las etapas del proceso de industrialización de la misma, tanto en el caso de bastones fritos congelados como en el de cubos escaldados y congelados.

Sin embargo, las temperaturas y tiempos sugeridos resultan distintos ya que también lo son las finalidades perseguidas con la operación. Así, para el caso de cubos escaldados y congelados se proponen temperaturas cercanas a los 100°C durante 3 minutos mientras que en el caso de los bastones fritos congelados suelen utilizarse temperaturas menores (65.5 - 93°C) durante tiempos más largos.

La razón de dicha diferencia estriba en que los bastones escaldados y congelados deben ser enzimáticamente pasivados a efectos de evitar el posterior pardeamiento del producto, mientras que en el caso de los bastones fritos, lo que principalmente se pretende con la operación de escaldado es regular el color de la papa frita ya que este depende del contenido de azúcares reductores en su superficie. (También este proceso, tal como se ha mencionado en 1.8.1 reduce la absorción de aceite, el tiempo de fritado y mejora la textura del producto final).

También se mencionó en 1.8.1 que el máximo contenido de glúcidos reductores para lograr un color aceptable en el producto fritado está en el orden de los 300 mg/100 gr de papa. Enfocando entonces el estudio hacia el escaldado para producir bastones fritos y teniendo en cuenta que durante dicha operación la papa se calienta a la vez que transfiere azúcares reductores al baño y eventualmente los genera por hidrólisis enzimática, cabe preguntarse cómo influyen las variables de operación (temperatura, agitación del baño, tiempo) sobre la concentración de azúcares reductores en la superficie de la papa.

Por consiguiente, se establecieron para el presente trabajo los siguientes objetivos:

- 1) Estudiar la operación de escaldado para el caso de la industrialización de la papa como bastones fritos.
- 2) Centralizar dicho estudio sobre la influencia de las condiciones de operación sobre el contenido de azúcares reductores en la superficie de la papa.
- 3) Analizar la susceptibilidad del sistema al modelado matemático y determinar los valores de los parámetros intervinientes.
- 4) Verificar hasta qué punto la eventual hidrólisis del almidón que puede tener lugar a las temperaturas de operación resulta un mecanismo importante durante el proceso.

Los objetivos precedentes fueron perseguidos a través de las siguientes acciones:

- a) Realización de experiencias preliminares a efectos de evaluar la importancia del fenómeno de generación de azúcares por hidrólisis en relación a la transferencia al baño de escaldado.
- b) Elaboración de un modelo matemático de transferencia de calor y materia y en caso de ser necesario incluir la simultánea reacción química adoptando geometría esférica a los efectos de una mayor simplicidad teórica y experimental.
- c) Diseño de experiencias complementarias que permitan desacoplar los diversos mecanismos que interaccionan en la operación de escaldado a fin de evaluar por vías independientes la mayoría de los parámetros intervinientes en el modelo descrito en (b).
- d) Realización de experiencias de escaldado de papas que permitan comprobar el modelo matemático propuesto alimentando los parámetros obtenidos según (c) y regresionando en caso de ser necesario los parámetros no evaluados

en las experiencias independientes.

- e) Evaluación a través del modelo y con los parámetros obtenidos, de la influencia relativa de los mecanismos intervinientes (transferencia calórica, transferencia de materia y reacción química).
- f) Análisis de la influencia de las condiciones de operación (tiempos de residencia, temperatura, grado de agitación del baño, etc.) sobre el contenido de azúcares reductores en la superficie de las esferas de papa.

3. RESULTADOS PRELIMINARES

3.1 Material Utilizado

En esta primera etapa se trabajó con tubérculos de cv. Kennebec comprado en los comercios de la zona.

3.2 Técnicas Experimentales

3.2.1 Desproteínización de la Muestra

a) Sobre el Material Fresco

Pesar aproximadamente 10 gr de papa, añadir alcohol 96 % en cantidad suficiente para que la concentración final sea del 80 %, y triturar en Omnimixer durante 3 minutos en el punto 6 de velocidad. Filtrar y llevar a 100 ml con alcohol 80 %. Extraer durante 2 horas, agitando las muestras en un baño termostatzado a 40°C. Pipetear 1-2 ml del filtrado y agregarle 1 ml de $(\text{HO})_2\text{Ba}$ solución saturada y 1 ml de SO_4Zn (en concentración equimolar con el hidróxido), completar con agua destilada hasta 10 ml (23).

Centrifugar. Tomar el sobrenadante para la determinación de azúcares reductores y/o glucosa.

b) En el Líquido de Escaldado

Tomar aproximadamente 2 ml de líquido de escaldado y adicionar 1 ml de $(\text{OH})_2\text{Ba}$ solución saturada y 1 ml de la solución SO_4Zn . Completar a 10 ml con agua destilada. Centrifugar y separar el sobrenadante para la determinación de azúcares reductores y/o glucosa.

3.2.2 Determinación de Glucosa por el Método de la Glucosa Oxidasa (GOD)

Reactivos:

Glucosa standard 0.505 $\mu\text{mol/ml}$.

Tampón - enzimas - cromógeno: tampón de fosfato 100 $\mu\text{mol/ml}$,
pH 7.0

POD = 0.8 U/ml

GOD = 10 U/ml

ABTS = 1.0 mg/ml

Tomar 0.2 ml del sobrenadante de 3.2.1 a) ó b) y añadir 5.0 ml de la solución enzimática. Agitar e incubar a 20-25°C evitando la luz solar directa. El mismo procedimiento se lleva a cabo con la muestra standard. Al cabo de 25-50 minutos se mide la absorbancia de las muestras a 578 nm usando como blanco 0.2 ml de agua destilada en 5.0 ml de solución enzimática.

3.2.3 Determinación de Azúcares Reductores (Somogyi, 1945)

Reactivo Cuprotartárico: A - Pesar 20 gr de SO_4Cu crist. y 120 gr de

SO_4Na_2 anh., llevar a 1 litro con agua destilada.

B - Pesar 30 gr de CO_3Na_2 anh., 20 gr de CO_3HNa , 15 gr de tartrato de sodio y potasio y 120 gr de SO_4Na anh.. Disolver en agua destilada y llevar a 1 litro.

En el momento de usar mezclar un volumen de A con cuatro volúmenes de B.

Nota: agregar el SO_4Na_2 sobre el agua poco a poco, con casi todo el volumen de agua.

Reactivo Arsenomolibdico:

A - Disolver en agua, calentando, 50 gr de molibdato de amonio (900 ml de agua), luego agregar 42 ml de SO_4H_2 concentrado.

B - Disolver 6 gr de $\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua destilada.

Mezclar A con B y mantener a 37°C por 24 horas. Guardar en frasco oscuro.

Tomar 1 ml del sobrenadante de 3.2.1 a) ó b) y agregarle 1.5 ml de reactivo cuprotartárico, tapar y poner en baño maría a 100°C durante 10 minutos. Enfriar y agregar 1.5 ml de reactivo arsenomolibdico, llevar a 10 ml con agua destilada. Leer la absorbancia en un espectrofotómetro a 520 nm.

La curva de calibración se realiza utilizando soluciones standard de glucosa de concentraciones entre 0.3 y 0.03 $\mu\text{mol/ml}$.

3.3 Tratamientos Térmicos y Resultados

3.3.1 Experiencias a Largos Tiempos

En un principio, se pensó que durante el escaldado de papas se estaba en presencia de un proceso exclusivamente difusivo, y, por lo tanto, para poder plantear el modelo correspondiente se intentó conocer la concentración de equilibrio de GR a la temperatura del proceso.

Se realizaron experiencias de escaldado según el siguiente procedimiento:

- 1) Se toma una papa y se prepara una porción para analizar contenido de azúcares reductores.
- 2) Se cortan cilindros de 0.5 cm de diámetro y 4 cm de alto, que se colocan en frascos con volúmenes conocidos.
- 3) Se colocan los frascos en un baño termostatzado a 60°C con agitación, por un lapso determinado.
- 4) Se extraen los frascos y se analiza el contenido de azúcares reductores tanto en el líquido como en la papa escaldada.

La Tabla I muestra que los azúcares reductores obtenidos en el líquido

eran extremadamente altos, ya que al multiplicar la concentración por el volumen total se obtiene una cantidad de azúcares mayor que la que tenía originalmente la papa.

TABLA 3

t escaldado (hs)	A.R. _{ip}	A.R. _{fl}	Δ%
23.75	213	486	128
24.0	188.6	540	186
24.0	353	470	33
24.0	446	667	49.6
24.5	181	594	293
25.0	370	439	18.6
25.0	407	596	46.4
25.5	211	475	125
25.75	141	702	398

Nota:

A.R._{ip} = μmoles totales de azúcares reductores presentes inicialmente en la porción de papa a escaldar.

A.R._{fl} = μmoles totales de azúcares reductores presentes en el líquido al finalizar el escaldado.

Δ% = incremento porcentual entre los GR totales en el líquido de escaldado y los GR totales en las porciones de papa inicialmente.

El problema podía deberse a dos causas : a) que se estuvieran leyendo como reductores, oligosacáridos solubles en agua y no en la solución alcohólica que se empleaba para la extracción sobre papa; b) que se estuviera en presencia de un aumento real de azúcares reductores debido a una o más reac

ciones enzimáticas. Para rechazar la primera posibilidad se repitieron las experiencias analizando exclusivamente glucosa, por medio del test con glu cosa oxidasa, que es específico para este azúcar. (Tabla 4).

TABLA 4

t escaldado (hs)	G _{ip}	G _{fl}	Δ%
18.0	37.8	53.2	40.7
19.0	36.7	45.1	22.9
19.0	40.5	56.6	39.8
20.0	29.4	32.4	10.2
24.0	24.2	25.7	6.2
24.0	29.7	36.0	21.2
25.0	24.7	24.2	- 2.0
25.0	27.1	29.7	9.6

Nota:

G_{ip} = μmoles totales de glucosa presentes inicialmente en la porción de papa escaldada.

G_{fl} = μmoles totales de glucosa presentes en el líquido al finalizar el escal dado.

$$\Delta\% = (G_{fl} - G_{ip})/G_{ip} = \text{incremento porcentual}$$

Comparando los incrementos porcentuales de las Tablas 3 y 4 se concluyó que en el primer caso se dosaban, en el líquido, además de glucosa y fructosa, polisacáridos reductores solubles en agua u otras reductonas solubles, lo que explicaría los valores finales de GR exageradamente altos de la Tabla 3.

Por lo tanto, en adelante se extrajo únicamente en alcohol 80 % para do sar glúcidos reductores solubles (GR), es decir, para determinar en forma con

junta la concentración de glucosa y fructosa.

Los resultados de la Tabla 4 indicarían un aumento en el contenido de glucosa cuando se calienta la papa durante tiempos largos. Se planteó, entonces la necesidad de conocer sítambién a tiempos cortos, similares a los de operación, se producía un incremento significativo de la concentración de glucosa por aumento de la temperatura de la papa.

3.3.2 Experiencias Simulando Condiciones de Escaldado

Para evitar el error que se puede cometer debido a la diferencia de concentración entre un extremo y otro de la papa (Iritiani & Weller, 1976; Califano & Calvelo, 1979) se trabajó con rodajas de 1 cm de espesor, cortadas perpendicularmente al eje longitudinal de la papa, a distintas distancias del extremo apical de la misma, divididas en cuartos. Un cuarto se reservó como testigo para determinar la concentración de glucosa inicial (C_o), otro fue escaldado en 60 ml de agua destilada termostaticada a 60°C con agitación (E). Un tercero fue colocado en una bolsita de polietileno y calentado en seco sumergiendo la bolsa en un baño a 60°C (H), en ambos casos el tiempo de calentamiento fue de diez minutos. La cuarta porción de cada rodaja fue calentada en seco durante diez minutos y luego escaldada por el mismo lapso (H + E). En todos los casos se determinó la concentración de glucosa por unidad de masa de papa. Los resultados se muestran en la Tabla 5 como diferencias porcentuales entre los valores finales (C_f) e iniciales (C_o).

Tabla 5

Nota:

$$\Delta\% = 100 \times (C_f - C_o) / C_o$$

TABLA 5

C_0 ($\mu\text{mol/gr}$ papa)	$E(\Delta\%)$	$H + E$ ($\Delta\%$)	$H(\Delta\%)$
1.15	- 17.39	- 14.78	18.26
1.20	- 30.0	- 26.67	0.0
2.25	- 5.33	- 3.41	21.22
2.80	- 1.78	5.74	55.71
2.83	- 26.86	- 19.69	34.88
4.31	- 18.79	- 11.14	31.79
5.99	- 30.38	- 8.51	19.53
9.64	- 12.86	- 12.55	28.01
11.73	- 17.90	- 9.04	8.01
19.05	- 6.46	- 11.18	10.03
26.47	- 28.03	- 22.74	4.84
15.68	+ 1.66	- 3.95	4.27

3.4 Análisis y Discusión

Se realizó un análisis de varianza (Apéndice A) tomando los distintos tratamientos y la concentración inicial de glucosa, C_0 , como fuentes de la variación porcentual de dicha concentración. (Kendall, 1948).

Se obtuvo el siguiente resultado:

Fuente de Variación	Σ de cuadrados	ϕ (grados de libertad)	Cuadrado Medio	F
Tratamientos	6402.81	2	3201.40	13.63**
Concentración Inicial	2953.57	11	268.51	1.14
Error	4696.27	20	234.81	
Total	14.052.65	33	425.84	

Encontrando que es muy significativa la variación porcentual atribuible a los distintos tratamientos pero no lo es la correspondiente a la concentración inicial.

Los valores medios correspondientes son:

$$\Delta\%_E = - 16.18 \% \quad ; \quad S_E = 11.31$$

$$\Delta\%_{E+H} = - 13.06 \% \quad ; \quad S_{H+E} = 7.39$$

$$\Delta\%_H = - 26.13 \% \quad ; \quad S_H = 16.8$$

En todos los casos dichos promedios son estadísticamente diferentes de cero, pero el valor obtenido para el tratamiento de escaldado (E) no difiere significativamente del valor obtenido para calentamiento en seco y posterior escaldado (H + E). En cambio, sí existen diferencias de escaldado y del tratamiento de calentamiento en seco.

Se observó, además, que no existe correlación entre el incremento de la concentración de glucosa ($C_f - C_o$) por calentamiento y la concentración inicial de dicho azúcar. Tampoco se encontró, si se trabaja en diferencias de concentraciones respecto al inicial, ningún tipo de efecto atribuible a la distancia entre la porción de papa usada y el extremo apical del tubérculo.

Se está, entonces, en presencia de un aumento de glucosa provocado por el calentamiento de la papa, que puede ser explicado por un incremento de ciertas reacciones enzimáticas y cuya cinética global no sufriría inhibición por producto.

Se puede producir a través de la fosforilación de la amilosa para dar glucosa-1 fosfato (Figura 5); por una hidrólisis del almidón catalizada por las enzimas amilásicas (α y β); a través de una inversión de la sacarosa; o por más de una de estas vías simultáneamente.

Según Reed & Underkofler (1966) los gránulos de almidón no son inmunes a la acción de las amilasas, en particular, su susceptibilidad aumenta al incrementar la temperatura, esto se debe a que al elevarse la temperatura el almidón se gelatiniza y se vuelve menos resistente al ataque enzimático. Hoover (1967) mostró que en puré de batatas el almidón se degradaba aún en los casos en que la temperatura no superaba la de gelatinización.

Sistrunk (1977) menciona que se produce un aumento en la concentración de azúcares reductores en batatas horneadas durante 30 minutos a 177°C. Otros autores han hecho estudios sobre el mismo problema; Walter et al. (1975), por ejemplo, han estudiado los cambios de textura asociados al aumento de carbohidratos durante el horneado de batatas. Ikemiya & Deobald (1966) establecieron que el rango correspondiente a la actividad máxima de una α -amilasa extraída de batatas está entre los 70 y 75°C.

Es decir que el fenómeno observado por nosotros concuerda con lo que se ha encontrado en especies similares a la papa.

Por otra parte, la disminución de glucosa durante los 10 minutos de es caldado depende linealmente de la concentración de glucosa inicial en la forma : $C_f - C_o = a C_o + b$; donde C_f es un valor promedio en todo el trozo de papa escaldado.

$$a = - 18 (\mu\text{mol}/\text{gr})^{-1}$$

$$b = 0.25 (\mu\text{mol}/\text{gr})$$

$$r = - 0.72; N = 12,8 \leq 99.9 \%$$

Esto nos indicaría la presencia de un fenómeno difusivo que ocasiona la pérdida de glucosa al líquido de escaldado, donde, como es esperable, la fuerza impulsora es función de la concentración de glucosa en la papa.

3.5 Conclusiones

Estos resultados nos indujeron a pensar que durante el escaldado de papas se producen dos fenómenos simultáneos y opuestos, un incremento en la concentración de GR debido, posiblemente, a la hidrólisis del almidón y una disminución de los mismos por difusión al líquido de escaldado.

4. TRANSFERENCIA DE CALOR CON SIMULTANEA HIDROLISIS ENZIMATICA

4.1 Modelo Matemático

4.1.1 Ecuaciones:

Suponiendo que una esfera de papa, inicialmente a una temperatura T_0 , se calienta por medio de una corriente de aire de temperatura T_f , y considerando que el calor de la reacción es despreciable, la ecuación de transferencia calórica es:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (4)$$

donde $\alpha = k/\rho C_p$ = difusividad térmica de la papa.

A efectos de resolver la ecuación diferencial es necesario plantear condiciones de contorno e iniciales (valores de las variables dependientes para ciertos valores de las independientes).

Condición inicial: Todo el volumen de la esfera se encuentra inicialmente a temperatura T_0 .

$$t \leq 0; \quad T = T_0; \quad 0 \leq r \leq R \quad (5)$$

siendo R = radio de la esfera.

Condiciones de contorno:

Cuando existe una interfase sólido - fluido toda la complejidad del movimiento convectivo suele incorporarse en el llamado coeficiente de transferencia calórica h , que obviamente dependerá de las condiciones fluidodinámicas de la interfase además de las propiedades físicas del fluido involucrado. La condición de contorno correspondiente resulta entonces:

$$t > 0; \quad r = R; \quad h(T_f - T) = k \frac{\partial T}{\partial r} \quad (6)$$

Debido a la geometría del sistema se puede expresar la condición de simetría como:

$$t > 0; \quad r = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (7)$$

Debido a que en la sección 3 se mostró que un aumento de temperatura provoca un incremento en la concentración de glucosa, un modelo del calentamiento de una esfera de papa debe tener en cuenta la reacción global involucrada.

Como dicho incremento es independiente de la concentración de glucosa se propone una ecuación del tipo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k_0 [E] = k' \quad \text{con} \quad C = C_0 \quad \text{a} \quad t = 0, \forall r \quad (8)$$

para la velocidad de aparición de glucosa

$[E]$ es la concentración de enzimas hidrolíticas total, que se considera constante, en tanto la concentración del sustrato (en este caso almidón) está en exceso en relación con la concentración de enzimas total y por lo tanto no afecta la cinética global.

Esta ecuación cinética, válida para glucosa, se ha supuesto válida, en general, para explicar la aparición global de glúcidos reductores (glucosa y fructosa); ya que resulta poco probable que la fructosa pueda jugar un papel inhibitor sobre la reacción. Además, la concentración de enzimas hidrolíticas total también en este caso puede ser considerada constante, y el sustrato, en exceso no afecta la cinética global.

La constante cinética k' depende de la temperatura según Arrhenius:

$$k' = A \exp(-E_a/R_g T) \quad (9)$$

Por consiguiente, la concentración de azúcares reductores, durante el calentamiento de la esfera estará gobernada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = A \exp(-E_a/R_g T) \quad (10)$$

Siendo : A = factor pre-exponencial

E_a = energía de activación

R_g = constante de gases ideales

La ecuación (10) representa el balance microscópico de materia con generación de glúcidos reductores, existiendo para cada tiempo un perfil de concentración que se corresponde con el de temperatura. La magnitud medible experimentalmente es la concentración media (\bar{C}) de la esfera de papa, que se puede expresar para un dado tiempo, como:

$$\bar{C} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C(r) r^2 dr \quad (11)$$

En rigor, el balance microscópico parcial de materia debería incluir el término difusivo, lo que alteraría el perfil de concentraciones final; pero como la cinética es de orden cero respecto a los productos la concentración media no cambiaría. Se prefirió no incluir en este modelo el término difusivo para que los parámetros a determinar por comparación con los resultados de las experiencias fueran sólo dos, la energía de activación

y el factor pre-exponencial. La evaluación del coeficiente de difusión efectivo se realizó mediante el modelo de escaldado y las experiencias correspondientes que se explicarán en la sección 5.

4.1.2 Adimensionalización

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$\tau = \alpha t / R^2 = \text{tiempo}$$

$$Z = r/R = \text{variable de posición}$$

$$\eta = (T_o - T) / (T_o - T_f) = \text{temperatura}$$

$$\xi = C/C_o = \text{concentración}$$

La ecuación (4) de transferencia de calor se convierte en:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{2}{Z} \frac{\partial \eta}{\partial Z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial Z^2} \quad (12)$$

Siendo su condición inicial:

$$Z \leq 0 ; \quad \eta = 0 ; \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (13)$$

y las condiciones de contorno correspondientes:

$$Z > 0 ; \quad Bi_c (1 - \eta) = \frac{\partial \eta}{\partial Z} ; \quad Z = 1 \quad (14)$$

$$Z > 0 ; \quad \frac{\partial \eta}{\partial Z} = 0 ; \quad Z = 0 \quad (15)$$

donde $Bi_c = hR/k$

Por su parte, la ecuación cinética de producción de azúcares reductores queda en su forma adimensional como:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \frac{R^2 A}{C_o \alpha} \exp \left[\frac{-E_a}{R_g} \frac{1}{[T_o + \eta (T_f - T_o)]} \right] \quad (16)$$

con $\tau = 0$; $\xi = 1$; $0 \leq z \leq 1$

La concentración media adimensional ($\bar{\xi}$) se puede expresar entonces:

$$\bar{\xi} = \frac{\bar{C}}{C_o} = 3 \int_0^1 \xi(z) z^2 dz$$

4.1.3 Método de Resolución

El sistema de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales (12), (13), (14) y (15) se reescribió en términos de incrementos finitos aplicando el método de Crank-Nicholson (Apéndice B). La matriz tridiagonal formada en cada incremento de tiempo se resolvió mediante el algoritmo de Thomas (Apéndice D), obteniéndose el perfil de temperatura para cada incremento de tiempo.

La ecuación (16) de generación de GR se resolvió numéricamente en forma explícita (Apéndice C), alimentando, en cada incremento de tiempo, el perfil de temperaturas correspondiente, calculándose, así, el perfil de concentraciones de GR.

El perfil de concentraciones final fue integrado mediante el método de Simpson para obtener la concentración media final adimensional de GR en la esfera de papa (Apéndice E).

Luego la concentración media final (\bar{C}_f) se calculó como:

$$\bar{C}_f = \bar{\xi} \times C_o \quad (19)$$

La Figura 9 muestra un diagrama de bloques del programa utilizado.

4.2 Parte Experimental

Se realizaron una serie de experiencias de calentamiento de esferas de papa en condiciones controladas para poder comparar los resultados con los predichos por el modelo.

4.2.1 Equipo

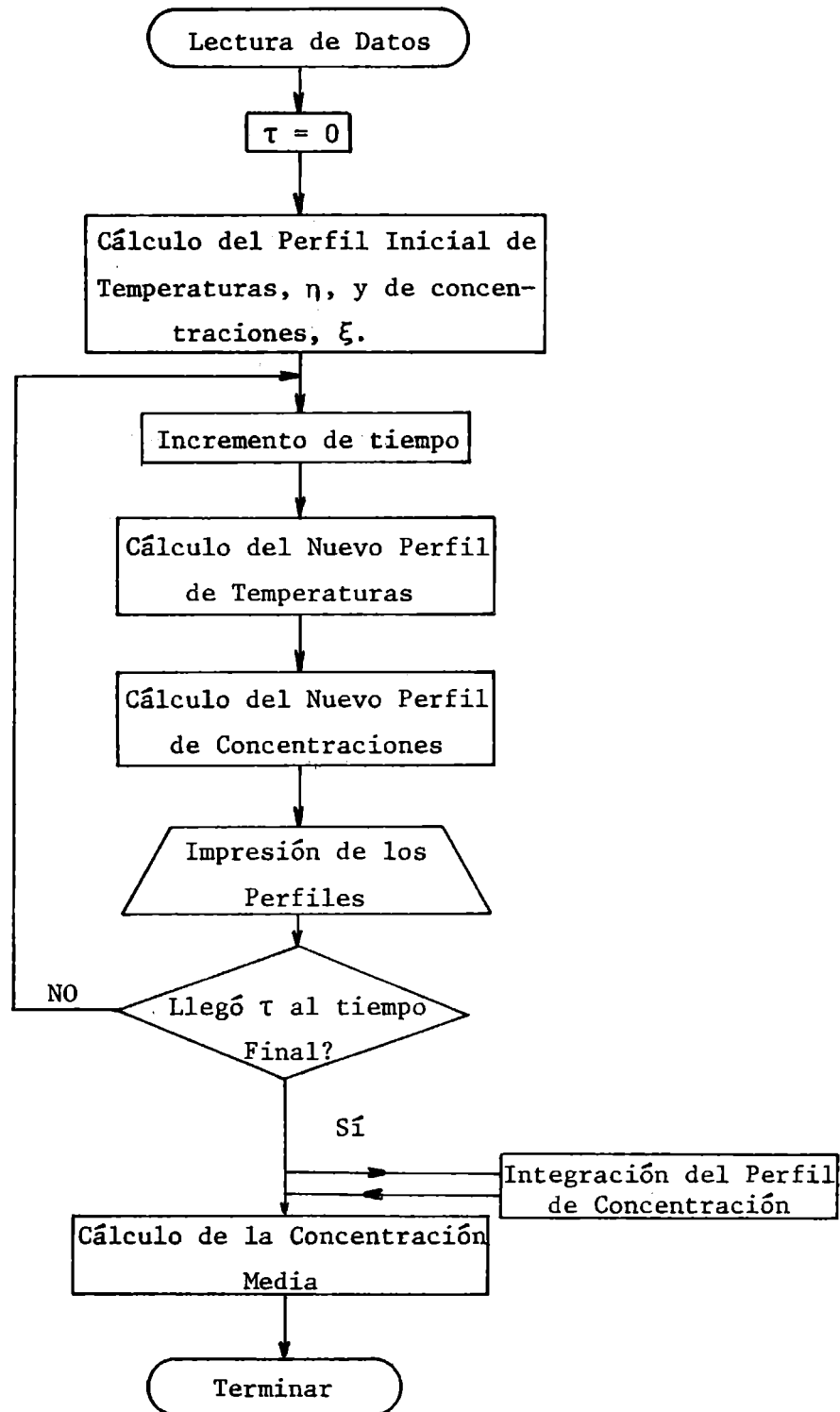
El aire proveniente de un soplador se circulaba a través de un calefactor en cuyo interior se habían instalado dos resistencias de cuarzo, controladas electrónicamente para obtener la temperatura deseada a la salida del mismo. Dicha salida estaba conectada a una caja de madera, con tapa de acrílico, donde también se instalaron cuatro ventiladores ubicados en los vértices de un tetrahedro imaginario, en cuyo centro se ubicaba la esfera de papa a calentar. Este tipo de diseño responde a la necesidad de asegurar una temperatura constante en todos los puntos de la superficie de la esfera, a través de la constancia del coeficiente de transferencia calórica local.

Para las mediciones de temperatura se emplearon termocuplas de cobre constantan conectadas a una llave electrónica secuencial adosada a un registrador Sargent (Sensibilidad a fondo de escala: 5 mv).

4.2.2 Material Empleado

Las experiencias se realizaron con papas Kennebec, provistas por la estación experimental del INTA de Balcarce, cultivadas en la estancia La Pere

Figura 9: Diagrama de bloques del programa que simula la transferencia de calor con simultánea reacción química en una esfera de papa.



grina, de la zona, y cosechadas en mayo de 1980.

Los tubérculos se almacenaron en una cámara frigorífica del CIDCA, a 4°C, simulando las condiciones industriales, con lo que se obtuvo material de alto contenido de azúcares reductores inicial.;

4.2.3 Procedimiento

Consistió en calentar una esfera de papa de 1.36 cm de radio durante un tiempo t , por medio de una corriente de aire termostatzado, registrando la temperatura en el centro y en la superficie de la esfera, así también como la temperatura del aire. La esfera se envolvió en "Parafilm" para impedir la deshidratación.

En cada caso se determinó la concentración inicial de glúcidos reductores, en una esfera testigo sacada de la misma zona, que no fue tratada, y la concentración final de GR de la esfera calentada.

La técnica de análisis químico fue explicada en 3.2, sólo se modificó, por razones de practicidad operativa, la desproteínización de la muestra. En este caso se calentó, llevando a ebullición repetidas veces, la muestra triturada con 200 ml de etanol (de manera de obtener una concentración de etanol de 80 %). Se filtra, enrasa en 250 ml y luego se diluye con agua (generalmente 5:50) para adecuar las muestras al rango de concentraciones de la curva.

También se determinó el peso específico de cada tubérculo utilizando un picnómetro de boca ancha, tomando muestras de la médula externa.

4.3 Resultados

4.3.1 Determinación Experimental de la Concentración Media en la Papa

La Tabla 6 muestra las condiciones experimentales y los resultados ob

tenidos en 16 corridas distintas.

El peso específico medio fue 1070 kg/m^3 con una desviación típica de 1.88 kg/m^3 (S_x).

TABLA 6

Experiencia	t_o (°C)	T_f (°C)	t	$C_o \times 10^3$ (mol/kg papa)	$C_f \times 10^3$ (mol/kg papa)	ρ (kg/m^3)
1	22.8	61.9	30'06"	100.6	112.4	1069
2	20.3	61.6	30'09"	128.9	142.7	1077
3	17.8	59.6	30'12"	71.2	85.0	1069
4	19.0	60.0	30'12"	61.0	73.7	1073
5	23.0	60.7	20'33"	80.0	87.4	1062
6	22.8	60.7	20'11"	83.7	91.1	1074
7	18.3	60.7	40'48"	91.6	108.0	1065
8	20.3	62.1	40'21"	93.9	114.1	1064
9	15.6	66.4	20'06"	88.6	97.0	1076
10	20.2	68.2	40'06"	62.0	88.1	1066
11	20.3	66.2	40'16"	86.8	111.8	1069
12	21.8	61.7	30'05"	81.1	96.7	1073
13	21.3	63.7	30'07"	90.5	105.7	1075
14	21.5	67.8	20'03"	95.2	103.3	1062
15	21.8	59.6	40'11"	103.3	119.2	1071
16	22.8	60.7	40'10"	87.6	101.6	1070

Las concentraciones informadas son valores medios de duplicados dosados en cada extracto. La desviación típica estimada es 0.45×10^{-3} mol/kg papa calculada según:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2k}}$$

donde "d" es la diferencia entre los valores duplicados y k el número de duplicados. El error analítico de cada promedio se puede estimar entonces

$\epsilon = \pm \frac{t S_d}{2}$ que para una significación de $\alpha = 0.05$ resulta $\epsilon = \pm 0.5 \times 10^{-3}$ mol/kg papa.

4.3.2 Determinación del Coeficiente de Transferencia Calor

Para poder comparar los resultados experimentales con los del modelo es necesario alimentar al mismo cierto datos, entre ellos, el coeficiente de transferencia de calor (h). Para determinarlo se sustituyó la esfera de papa por otra de acrílico, de 1.52 cm de radio, envuelta en "Parafilm", y con termocuplas insertadas en su centro, a 0.97 cm del centro y sobre la superficie.

Se realizaron cuatro corridas, a distintas temperaturas de la forma indicada en 4.2.2. Las condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7

Experiencia	T _o (°C)	T _f (°C)
1	20.0	60.3
2	21.0	60.5
3	20.5	68.0
4	20.7	68.4

Se simuló con un programa de computación el calentamiento de la esfera de acrílico, empleando en los cálculos los siguientes parámetros (Perry, 1973)

$$C_p = 1.464 \times 10^3 \text{ J/kg K}$$

$$\rho = 1.18 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$k = 2.075 \times 10^{-1} \text{ J/smK}$$

$$\alpha = k/\rho C_p = 1.201 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

Comparando las temperaturas experimentales con las predichas por el modelo se determinó el coeficiente de transferencia óptimo, probando distintos valores para dicho coeficiente y eligiendo aquél que minimiza la varianza , calculando ésta como:

$$S^2 = \frac{N}{\sum_{i=1}^N} (T_{\text{exp}} - T_{\text{modelo}})^2 / (N - 1)$$

La figura 10 muestra en línea llena la evolución de la temperatura adiimensional, en el borde y en el centro de la esfera, a lo largo del tiempo, obtenida mediante el programa empleando un $h = 55 \text{ W/m}^2\text{K}$, habiéndose también incluido los valores experimentales obtenidos. Obsérvese que el uso de la temperatura adimensional permite incluir en la Fig. 10 datos obtenidos para distintas condiciones de operación.

La dispersión entre los valores experimentales y los calculados mediante dicho coeficiente presenta una desviación típica $S = 0.021$ en el borde y $S = 0.01$ en el centro, calculada con los datos de las cuatro corridas.

4.3.3 Resultados Predichos por el Modelo

Mediante el programa de computadora que corresponde al modelo matemático presentado en la sección 4.1 se predijo la concentración media final de una esfera de papa, empleando como parámetros de operación la condiciones de temperatura y tiempo de las experiencias de la Tabla 6.

Los parámetros utilizados fueron:

$$k = 0.549 \text{ W/mK}$$

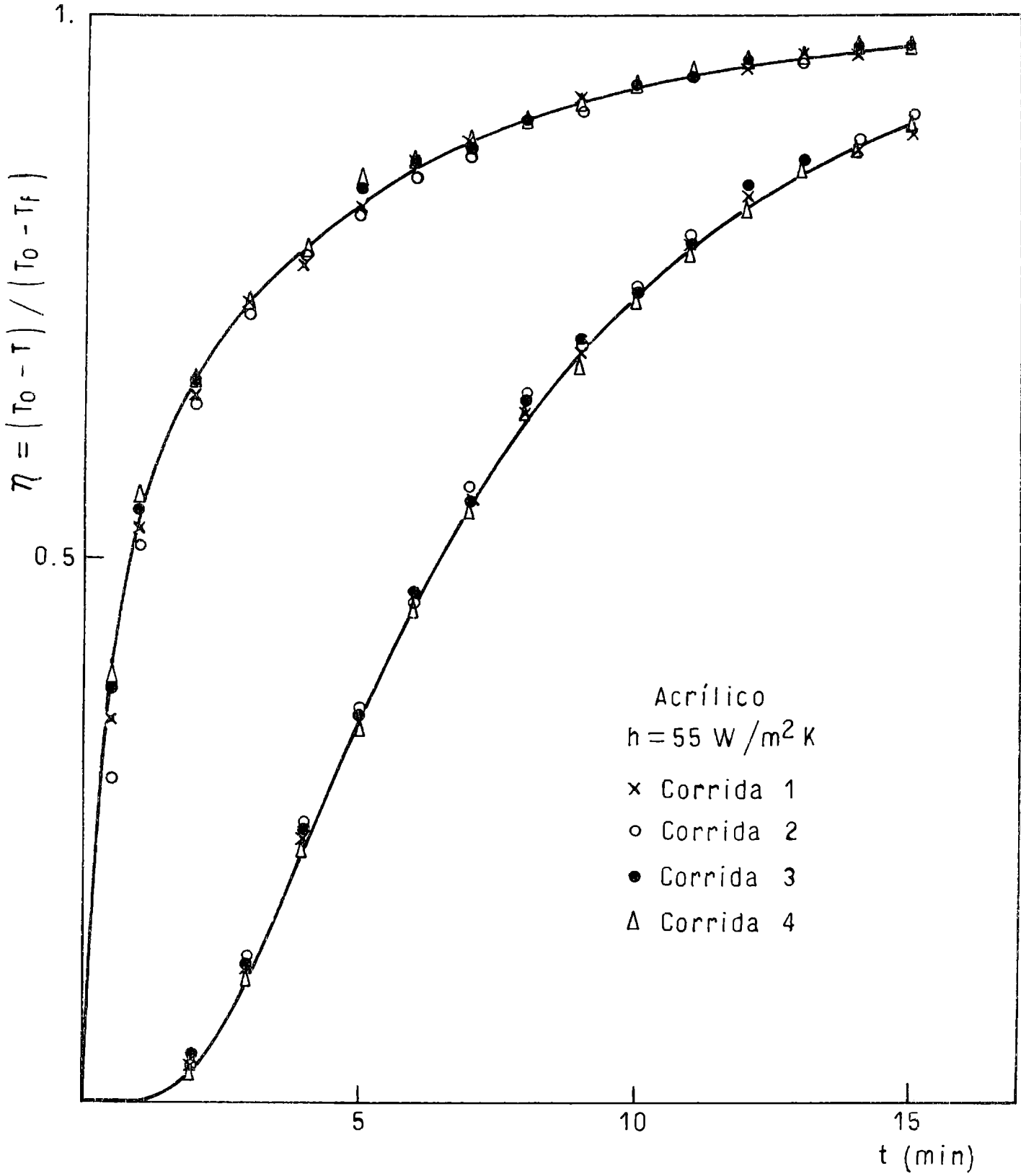
$$\alpha = 0.146 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$h = 55 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$R = 0.0136 \text{ m}$$

$$\rho = 1070 \text{ kg/m}^3$$

Figura 10



La figura 11 muestra en línea llena la temperatura en la superficie, a lo largo del tiempo predicha por el modelo, así también como los valores experimentales de varias corridas. También se presenta el perfil calculado a 0.1 cm del centro y los valores correspondientes de la experiencia N°1. No se incluyen las temperaturas en el centro, de otras experiencias, porque la termocupla no se hallaba instalada exactamente en ese punto. En cada caso se determinó su posición y evaluó la historia térmica comparándola con el modelo para cada experiencia.

Para evaluar el factor pre-exponencial (A) y la energía de activación (E_a) de la cinética de generación de azúcares reductores se ensayaron distintos pares de valores, calculando la varianza y la suma de residuos (S.R) en cada caso como:

$$S^2 = \sum_{i=1}^N (C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}})^2 / (N - 2)$$

$$\text{S.R.} = \sum_{i=1}^N (C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}})$$

(Box et al., 1978)

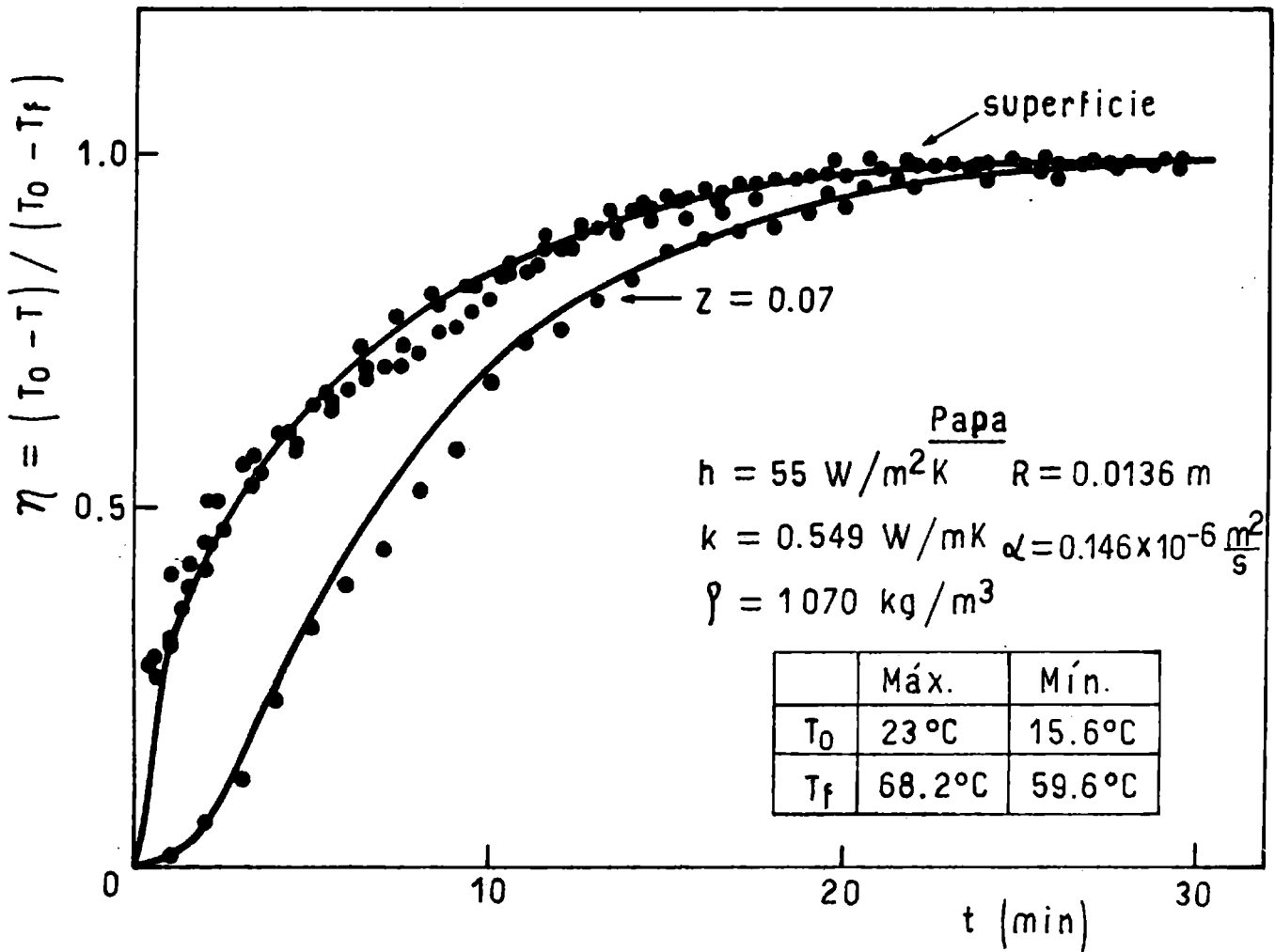
Se eligió primero aquellos pares que minimizaban la varianza, y, ya que el cambio en ésta no es muy marcado, entre ellos se prefirió aquél cuya suma de residuos fuera más cercana a cero, para eliminar errores de tipo sistemático, resultando que:

$$E_a = 4.184 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$A = 33.7 \text{ mol/(kg papa x s)}$$

La Tabla 8 muestra los valores de concentración media final calculados con estos parámetros optimizados ($C_{f\text{calc}}$) y las concentraciones iniciales

Figura 11



(C_o) y finales experimentales (C_{fexp}) correspondientes.

Tabla 8

Experiencia	$C_o \times 10^3$ (mol/kg)	$C_{fexp} \times 10^3$ (mol/kg)	$C_{fcalc} \times 10^3$ (mol/kg)
1	100.6	112.4	114.2
2	128.9	142.7	141.8
3	71.2	85.0	83.0
4	61.0	73.7	73.1
5	80.0	87.4	87.4
6	83.7	91.1	90.9
7	91.6	108.0	109.9
8	93.9	114.1	113.3
9	88.6	97.0	96.9
10	62.0	88.1	86.7
11	86.8	111.8	109.7
12	81.1	96.7	94.2
13	90.5	105.7	104.5
14	95.2	103.3	104.4
15	103.3	119.2	120.8
16	87.6	101.6	106.0

4.4 Discusión

Como se observa en la Figura 11 la concordancia entre las historias térmicas experimentales y calculadas mediante el modelo es buena, de lo que se deduce que los parámetros de la papa asociados a la transferencia calórica usados son adecuados, y que el modelo permite simular el calen-

tamiento de la esfera de papa.

La predicción de los parámetros cinéticos se llevó a cabo en forma no estacionaria, por lo que sólo se pueden comparar las concentraciones medias finales experimentales y calculadas. En la Figura 12 se presentan los valores experimentales y los calculados mediante el modelo suponiendo una energía de activación de 4.184 J/mol y un factor pre-exponencial de 33.7 mol / s (kg papas) . Si la concordancia fuera exacta estos deberían coincidir con la recta de 45°, se puede ver que existe una buena correlación entre ambos.

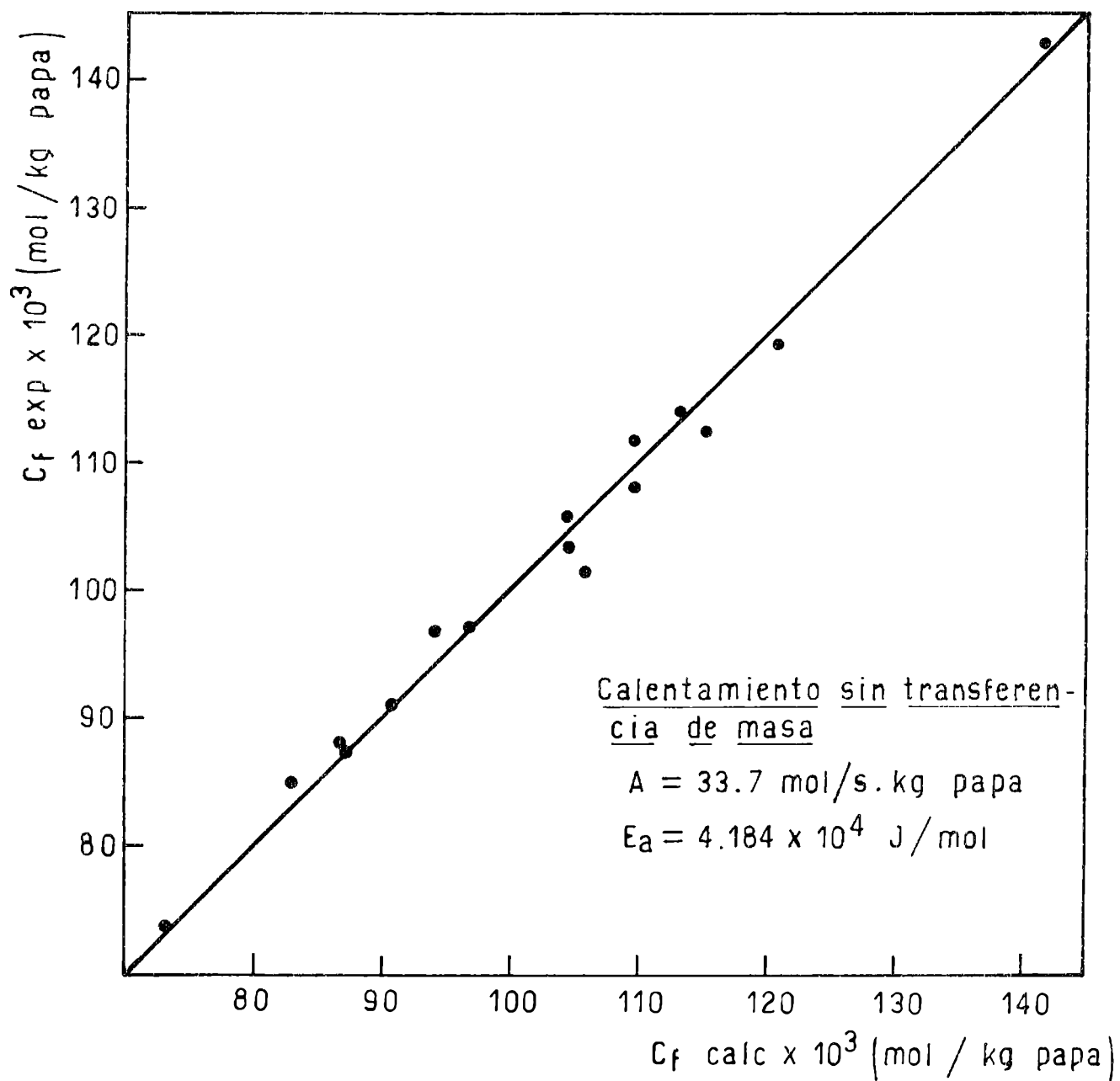
La dispersión entre las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo con los parámetros adoptados es: $S = 1.89 \times 10^{-3}$ mol/kg papa.

El objeto de determinar las constantes cinéticas no es dilucidar el mecanismo por el que se produce el incremento de glúcidos reductores sino poseer un medio adecuado para modelar los fenómenos que ocurren durante el escaldado. Todo ocurre como si existiera una única reacción que incrementa la concentración de GR debido al aumento de temperatura, para los rangos de tiempo y temperatura de trabajo. Sin embargo, se puede comparar la energía de activación obtenida en el presente trabajo con algunos valores informados en la literatura para distintas enzimas capaces de producir aumento de GR en varios sistemas biológicos (Tabla 9).

TABLA 9

AUTORES	ORIGEN	ENZIMA	E_a (J/mol)	RANGO DE TEMPERATURA
Ikemiya & Deobald (1966)	Batata (Jugo crudo)	α -amilasa	3.09×10^4	30-70 °C
	Batata (Jugo crudo)	α -amilasa	3.03×10^4	30-70 °C
	Batata (Extracto)	α -amilasa	2.88×10^4	30-70 °C
Poulsen et al. (1980)	—	Glucoamilasa	1.3×10^4	45-65 °C

Figura 12



Se puede ver que las energías de activación informadas coinciden en el orden de magnitud de la obtenida en el presente trabajo ($E_a = 4.18 \times 10^4$ J/mol).

5. TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA CON SIMULTANEA HIDROLISIS DURANTE EL ESCALDADO

5.1 Modelo Matemático

5.1.1 Ecuaciones

Considerando una esfera de papa que se encuentra inicialmente a una temperatura T_o , en contacto con un fluido a temperatura T_f , y aceptando que el calor de reacción es despreciable, la ecuación de transferencia calórica es la misma del modelo presentado en la sección 4.1.1:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (4)$$

Siendo la condición inicial:

$$t \leq 0; \quad T = T_o; \quad 0 \leq r \leq R \quad (5)$$

y las condiciones de contorno:

$$t > 0; \quad r = R; \quad h (T_f - T) = k \frac{\partial T}{\partial r} \quad (6)$$

$$t > 0; \quad r = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (7)$$

Si la esfera posee inicialmente una concentración de GR C_o y el fluido una concentración C_f , la ecuación de transferencia de materia se puede escribir como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 D_G \frac{\partial C}{\partial r} \right) + k'$$

o alternativamente como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\mathcal{D}_G \frac{\partial C}{\partial r} 2r + r^2 \mathcal{D}_G \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \frac{\partial \mathcal{D}_G}{\partial r} \right] + k' \quad (20)$$

donde \mathcal{D}_G es el coeficiente de difusión de glúcidos reductores en papa, dependiente de la temperatura según lo visto en la sección 1.9.4,

Siendo la condición inicial:

$$t \leq 0 \quad C = C_0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (21)$$

y las condiciones de contorno:

$$t > 0 \quad ; \quad k_L(C_f - C) = \mathcal{D}_G \frac{\partial C}{\partial r} \quad ; \quad r = R \quad (22)$$

$$t > 0 \quad ; \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad ; \quad r = 0 \quad (23)$$

Para calcular la concentración de equilibrio en la interfase se considera que la concentración de interfase en el líquido de escaldado es igual a la concentración de interfase en la papa, considerando que en ésta los glúcidos se encuentran disueltos en el agua intra y extracelular. Por lo tanto debe tenerse en cuenta el contenido de humedad de la papa, en nuestro caso un 80 %. Si la concentración de la papa en la interfase expresada en mol/m³ papa es C_L , entonces $C|_{r=R} = C_i = C_L/0.80$, por lo tanto la ecuación (22) se puede reescribir como:

$$t > 0 \quad ; \quad k_L(C_f - C_L)/0.80 = \mathcal{D}_G \frac{\partial C}{\partial r} \quad ; \quad r = R \quad (24)$$

La cinética de producción de glúcidos reductores se expresa, según lo visto en la sección 4 como:

$$k' = A \exp\left[-\frac{E_a}{kgT}\right] \quad (9)$$

La magnitud medible experimentalmente es la concentración media de la esfera que se puede expresar según la ecuación (11) (Sección 4.1.1)

$$\bar{C} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C(r) r^2 dr \quad (11)$$

5.1.2 Adimensionalización

La adimensionalización de la ecuación de transferencia de calor y las correspondientes condiciones iniciales y de contorno se realizó según 4.1.2 obteniéndose:

$$\frac{\partial \eta}{\partial Z} = \frac{2}{Z} \frac{\partial \eta}{\partial Z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial Z^2} \quad (12)$$

C.I:

$$\tau \leq 0 ; \quad \eta = 0 ; \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (13)$$

$$\tau > 0 ; \quad Bi_c (1 - \eta) = \frac{\partial \eta}{\partial Z} ; \quad Z = 1 \quad (14)$$

$$\tau > 0 ; \quad \frac{\partial \eta}{\partial Z} = 0 ; \quad Z = 0 \quad (15)$$

Se definen, además, las siguientes variables y parámetros adimensionales:

$$\omega = (C_o - C) / (C_o - C_f)$$

$$D^* = \frac{D_G}{D_o} ; \quad D_o = \text{coeficiente de difusión aparente de glucosa en papa a } 60^\circ\text{C}$$

$$Le_o = \frac{D_o}{\alpha}$$

$$Z = \frac{r}{R}$$

$$\tau = \alpha t / R^2$$

$$Bi_m = R k_L / \mathcal{D}_o$$

Siendo en nuestro caso $C_f = 0$ ya que el fluido es agua destilada.

La ecuación (20) de transferencia de materia se convierte en:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{2 Le_o}{Z} \mathcal{D}^* \frac{\partial \omega}{\partial Z} + Le_o \mathcal{D}^* \frac{\partial^2 \omega}{\partial Z^2} + Le_o \frac{\partial \omega}{\partial Z} \frac{\partial \mathcal{D}^*}{\partial Z} +$$

$$- Le_o Da_{II} \exp \left[- \frac{A_r}{1 - \beta \eta} \right] \quad (25)$$

donde:

$$Da_{II} = \frac{R^2 A}{C_o \mathcal{D}_o} ; \quad A_r = E_a T_o / R_g ; \quad \beta = 1 - T_f / T_o$$

con la condición inicial:

$$\tau \leq 0 ; \quad \omega = 0 ; \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (26)$$

Las condiciones de contorno (21) y (22) se pueden reescribir:

$$\tau > 0 ; \quad \frac{\partial \omega}{\partial Z} = 0 ; \quad Z = 0 \quad (27)$$

$$\tau > 0 ; \quad \frac{Bi_m}{0.8 \mathcal{D}^*} (1 - \omega_L) = \frac{\partial \omega}{\partial Z} \quad (28)$$

La concentración media adimensional ($\bar{\omega}$) se puede expresar como:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{3} \int_0^1 \omega(Z) Z^2 dZ \quad (29)$$

5.1.3 Método de Resolución

El sistema de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales (12), (13), (14) y (15) se reescribió, al igual que en la sección 4.1.3, en términos de incrementos finitos aplicando el método de Crank-Nicholson (Apéndice B). La matriz tridiagonal formada a cada tiempo se resolvió mediante el algoritmo de Thomas (Apéndice D), obteniéndose el perfil de temperatura para cada incremento de tiempo.

La solución del sistema de ecuaciones (25), (26), (27) y (28) se obtuvo según el método de Crank-Nicholson (Apéndice F), alimentando, en cada incremento de tiempo el perfil de temperatura correspondiente. Resolviéndose cada matriz tridiagonal mediante el algoritmo de Thomas (Apéndice D).

El perfil de concentraciones final fue integrado numéricamente mediante el método de Simpson para obtener la concentración media final adimensional de GR en la esfera de papa (Apéndice E).

Luego la concentración media final se calculó como:

$$\bar{C}_f = \bar{\omega} C_o + C_o \quad (30)$$

5.2 Parte Experimental

Se realizaron una serie de experiencias de escaldado de esferas de papa en condiciones controladas para poder comparar los resultados con los predichos por el modelo.

5.2.1 Equipo

Las experiencias de escaldado se realizaron en un recipiente con agua destilada mantenida a temperatura constante mediante un serpentín por el que circulaba agua termostatzada. Para asegurar la uniformidad del coeficiente

de transferencia calórica se colocó un agitador dentro del recipiente.

Para las mediciones de temperatura se utilizaron termocuplas de cobre constantan conectadas a un equipo de adquisición de datos (Data Logger) Fluke.

5.2.2 Material Empleado

Se utilizó el mismo material descrito en 4.2.2, es decir, papas Kennebec, cosecha 1980, almacenadas en cámara frigorífica a 4°C.

5.2.3 Procedimiento

Consistió en sumergir en agua destilada a temperatura T_f una esfera de papa de 1.125 cm de radio durante un tiempo t , registrando la temperatura en el centro de la esfera, así también como la temperatura del agua.

En cada caso se determinó la concentración inicial de glúcidos reductores, en una esfera testigo sacada de la misma zona, que no fue tratada, y la concentración final de GR de la esfera escaldada.

Se realizaron duplicados de las experiencias, determinando en estos la humedad inicial y final.

La técnica de análisis químico fue explicada en 3.2 y la desproteinización de la muestra en 4.2.3.

Se determinó el peso específico según 4.2.3.

La humedad relativa se obtuvo por diferencia de pesos entre la muestra inicial y la muestra secada a 70 °C y 100 mm Hg de vacío hasta peso constante.

5.3 Resultados

5.3.1 Determinación Experimental de la Concentración Media en Papas Escaldadas

La Tabla 10 muestra las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en 22 corridas distintas.

El peso específico medio fue 1090 kg/m^3 con una desviación típica de 2.8 kg/m^3 ($\frac{S}{\bar{X}}$).

La humedad relativa media inicial fue 79.8 y la final 80.0 con una varianza combinada $\bar{S} = 1.98 \%$, por lo que no existen diferencias significativas entre ambas medias.

TABLA 10

EXPERIENCIA	T_o (°C)	T_f (°C)	t	$C_o \times 10^3$ (mol/kg)	HR _o (%)	HR _f (%)	ρ (kg/m ³)	$C_f \times 10^3$ (mol/kg)
1	24.4	60.0	10'01"	104.4	80.6	79.4	1112	87.7
2	25.1	60.6	10'00"	92.0	80.6	81.6	1077	77.8
3	23.6	59.7	5'00"	109.3	80.3	77.3	1096	98.4
4	25.0	60.3	5'01"	110.5	83.0	85.6	1079	98.3
5	25.8	60.2	15'01"	90.6	81.4	76.5	1074	78.6
6	27.8	59.4	10'00"	87.9	83.4	83.4	1079	77.8
7	26.3	60.3	15'00"	101.3	79.2	80.7	1076	84.5
8	25.4	60.2	20'00"	102.8	77.6	80.5	1074	79.9
9	27.1	60.1	20'00"	96.3	77.9	78.0	1092	77.8
10	28.1	65.5	5'07"	112.9	79.6	82.4	1095	102.6
11	24.6	65.6	5'00"	80.4	78.5	80.4	1091	70.9
12	26.9	64.5	8'00"	111.1	79.3	78.1	1079	95.0
13	26.2	65.4	3'10"	115.0	81.8	80.5	1093	102.7
14	18.4	66.1	8'00"	79.0	77.4	79.0	1103	70.3
15	28.5	70.2	3'01"	97.3	78.1	82.7	1110	88.4
16	26.0	70.2	3'00"	102.7	80.5	79.5	1103	95.9
17	26.0	70.4	3'00"	84.4	78.7	78.9	1097	76.7
18	28.8	60.7	10'00"	118.6	78.2	78.0	1104	98.4
19	25.6	69.1	1'00"	105.2	81.7	81.0	1101	97.8
20	24.5	69.3	1'02"	102.6	78.1	78.8	1103	100.5
21	26.2	69.3	2'00"	119.6	79.4	79.7	1075	113.9
22	25.3	69.3	2'00"	100.4	79.7	78.1	1064	94.7

Las concentraciones informadas son valores medios de duplicados dosados en cada extracto. La desviación típica estimada es 0.5×10^{-3} mol/kg papa calculada según lo explicado en 4.3.1, resultando un error analítico de ca

da promedio de $\varepsilon = \pm 0.6 \times 10^{-3}$ mol/kg papa ($\alpha = 0.05$).

5.3.2 Determinación del Coeficiente de Transferencia de Calor

Al igual que en la sección 4.3.2 se debió determinar el coeficiente de transferencia para el nuevo sistema. Para ello se sustituyó la esfera de papa por otra de acrílico de 0.92 cm de radio y con termocuplas colocadas en tres puntos de la superficie, y otras dos a 0.782 cm y a 0.09 cm del centro.

Se realizaron 6 corridas, a distintas temperaturas iniciales y del aire y a dos velocidades del agitador, midiendo las temperaturas de la forma indicada en 5.2.2. Las condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 11.

TABLA 11

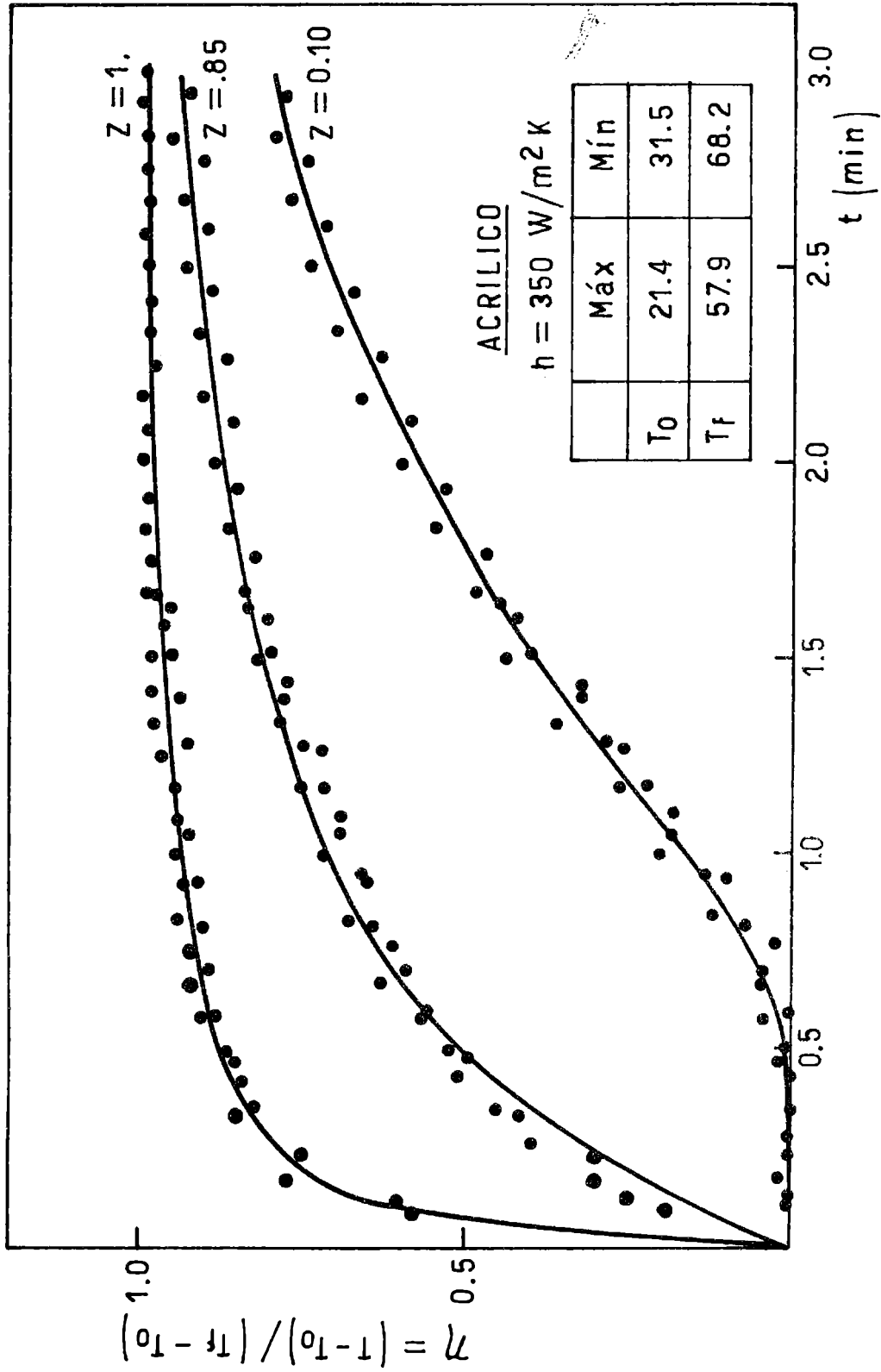
EXPERIENCIA	T _o (°C)	T _f (°C)	VELOCIDAD
1	24.0	68.2	2
2	24.8	58.0	2
3	21.4	57.9	2
4	27.9	63.7	4
5	26.8	60.8	4
6	31.5	63.7	2

Se simuló con un programa de computación el calentamiento de la esfera de acrílico, empleando en los cálculos los mismos parámetros que en 4.3.2.

Para elegir el coeficiente de transferencia óptimo se procedió a minimizar la varianza entre las temperaturas experimentales y las predichas por el modelo.

La Figura 13 muestra en línea llena la evolución de la temperatura adimensional en la superficie, a 0.78 y a 0.09 cm del centro ($Z = 0,85$ y $0,10$ respectivamente), a lo largo del tiempo, obtenida mediante el programa usando $h = 350 \text{ W/m}^2\text{K}$, habiéndose también incluido algunos valores experimentales.

Figura 13



La dispersión entre los valores experimentales y los calculados mediante dicho coeficiente presenta una desviación típica $S = 0.03$ calculada con los datos de las seis corridas. No encontrándose dependencia del coeficiente de transferencia de calor con la velocidad de agitación en el rango de velocidades usado.

5.3.3 Resultados Predichos por el Modelo

Utilizando el programa de computadora correspondiente al modelo de escaldado de una esfera de papa explicado en la sección 5.1 se calcularon las concentraciones medias finales de esferas de papas escaldadas, empleando como parámetros de operación las condiciones de temperatura y tiempo de las experiencias descritas en la Tabla 10.

Los parámetros utilizados fueron:

$$\begin{array}{ll} k = 0.549 \text{ W/mK} & h = 350 \text{ W/m}^2\text{K} \\ \alpha = 0.1407 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} & R = 1.125 \times 10^{-2} \text{ m} \\ A = 33.7 \text{ mol/s kg papa} & \rho = 1090 \text{ kg/m}^3 \\ E_a = 4.184 \times 10^4 \text{ J/mol} & \end{array}$$

El coeficiente de transferencia de materia en base a la fracción molar, k_L se evaluó a la temperatura de interfase. Para ello se calculó primero el coeficiente de transferencia de materia en base a la concentración, k_X , mediante la analogía entre calor y materia siendo:

$$\frac{h}{k_X} = C_{P_w} \left(\frac{S_c}{Pr} \right)^{2/3}$$

donde $S_c = \mu/\rho D$ y $Pr = C_p \mu/k$, evaluando todas las propiedades para el fluj

do, en este caso agua, a la temperatura de la interfase.

Reescribiendo entonces la ecuación 29 como:

$$k_X = \frac{h}{C_p} \left(\frac{\rho D C_p}{k} \right)^{2/3}$$

se calculó k_X .

Además: $k_L = k_X / \bar{C}_T$ siendo \bar{C}_T la concentración total media de la papa, expresada en mol/m³ que se calculó como:

$$\bar{C}_T = \frac{\text{mol}_T}{\text{Volumen}_T} = \frac{\text{moles H}_2\text{O} + \text{moles GR}}{V_T}$$

Por lo tanto \bar{C}_T es, prácticamente, la concentración molar del agua a la temperatura correspondiente.

$$\bar{C}_T(60^\circ\text{C}) = 5.46 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$$

$$\bar{C}_T(65^\circ\text{C}) = 5.45 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$$

$$\bar{C}_T(70^\circ\text{C}) = 5.43 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$$

Resultando, entonces, los siguientes k_L :

$$k_L(60^\circ\text{C}) = 3.692 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

$$k_L(65^\circ\text{C}) = 3.897 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

$$k_L(70^\circ\text{C}) = 4.105 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

Para estimar el coeficiente de difusión aparente de glucosa en papa, D_G , se alimentaron al programa distintos valores del mismo, se calcularon las concentraciones medias finales, eligiendo aquel coeficiente que minimizara la varianza y la suma de residuos, calculadas como:

$$S^2 = \sum_{i=1}^N (C_{f \text{ exp}} - C_{f \text{ calc}})^2 / (N - 1)$$

$$\text{S.R.} = \sum_{i=1}^N (C_{f \text{ exp}} - C_{f \text{ calc}})$$

El coeficiente de difusión efectivo así evaluado resulta ser, a 60°C, $11.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. La dependencia del mismo con la temperatura se computó según lo explicado en la sección 1.9.4.

La Tabla 12 muestra los valores de concentración media final calculados ($C_{f \text{ calc}}$) mediante el modelo con $D_G(60^\circ\text{C}) = 11.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, su correspondiente dependencia con la temperatura y los parámetros informados en esta sección, y las concentraciones iniciales (C_o) y finales experimentales ($C_{f \text{ exp}}$) correspondientes.

TABLA 12

EXPERIENCIA N°	$C_o \times 10^3$ (mol/kg papa)	$C_{f \text{ exp}} \times 10^3$ (mol/kg papa)	$C_{f \text{ calc}} \times 10^3$ (mol/kg papa)
1	104.4	87.7	89.3
2	92.0	77.8	79.2
3	109.3	98.4	98.0
4	110.5	98.3	99.1
5	90.6	78.6	75.9
6	87.9	77.8	75.8
7	101.3	84.5	84.1
8	102.8	79.9	83.2
9	96.3	77.8	78.5
10	112.9	102.6	100.8
11	80.4	70.9	72.5
12	111.1	95.0	96.3
13	115.0	102.7	105.6
14	79.0	70.3	69.5
15	97.3	83.8	89.6
16	102.7	95.9	94.4
17	84.4	76.7	77.8
18	118.6	98.4	100.9
19	105.2	97.8	101.1
20	102.6	100.5	98.5
21	119.6	113.9	112.0
22	100.4	94.7	94.1

En la Figura 14 se presentan en línea llena la historia térmica para $Z = 0.80$, simulada mediante el modelo, así también como los valores experimentales correspondientes de varias corridas.

En todas las experiencias realizadas se registran las historias térmicas y la posición de la termocupla, evaluando luego dichas historias térmicas mediante su comparación con las predichas por el modelo.

5.4 Discusión

La Figura 14 muestra que existe una buena concordancia entre las historias térmicas experimentales y calculadas mediante el modelo, por lo que se puede concluir que éste permite simular en forma adecuada la transferencia de calor que se produce durante el escaldado de esferas de papa.

En la Figura 15 se presentan los valores de concentración media final experimentales y los calculados mediante el modelo descrito en 5.1, empleando las constantes cinéticas evaluadas en la sección 4.3.3 y el coeficiente de difusión aparente, $11.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 60°C .

La dispersión entre las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo con los parámetros adoptados es: $S = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ papa. Se observa que el modelo simula en forma adecuada las experiencias de escaldado.

El coeficiente de difusión así determinado resulta ser un 20 % menor que el coeficiente de difusión de glucosa en agua ($14.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 60°C).

Debe hacerse notar que las experiencias involucraban un período de calentamiento de la muestra hasta la temperatura de escaldado, consiguientemente, se tomó en cuenta, según se ha descrito en 1.9.4, la dependencia de la difusividad con la temperatura. Sin embargo, la predicción del coeficiente de difusión aparente es más exacta para las temperaturas de escaldado ($60\text{-}70^\circ\text{C}$) que para las temperaturas cercanas a la inicial, ya que el ajuste de las ex-

periencias con el modelo se realizó mediante la comparación de concentraciones medias a diferentes tiempos de escaldado, y la influencia de la difusión a baja temperatura sobre dichos valores medios es mínima. A bajas temperaturas la difusividad es muy pequeña y por ende contribuye poco a la concentración media alcanzada, por otra parte, la esfera de papa se calienta rápidamente, siendo, entonces, poco el tiempo de difusión a baja temperatura respecto al tiempo total de escaldado.

De acuerdo a la definición del coeficiente de difusión aparente (Apéndice G), y comparando el valor determinado experimentalmente con el coeficiente de difusión de glucosa en agua a la misma temperatura, el factor de tortuosidad de la papa (Ω) resulta ser de 1.26.

Stahl y Loncin (1979) informan un coeficiente de difusión efectivo de ciclohexanol en papa, a 20°C, de $6.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ siendo la difusividad en agua a la misma temperatura de $8.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para contenidos de agua de hasta un 86 %. Si se considera la papa como constituida por una matriz insoluble (almidón, celulosa, sustancias pécticas, algunas proteínas, etc.) y una solución, aceptando que dicha matriz no interacciona con el soluto, la porosidad de la papa (ϵ') estaría vinculada al contenido de humedad de la misma, por lo tanto, en el caso del trabajo de Stahl y Loncin $\epsilon' = 0.86$, con lo que el factor de tortuosidad de la papa resulta ser igual a 1.23.

Por lo tanto, el factor de tortuosidad calculado en este trabajo coincide con el de Stahl y Loncin dentro del error esperado.

Figura 14

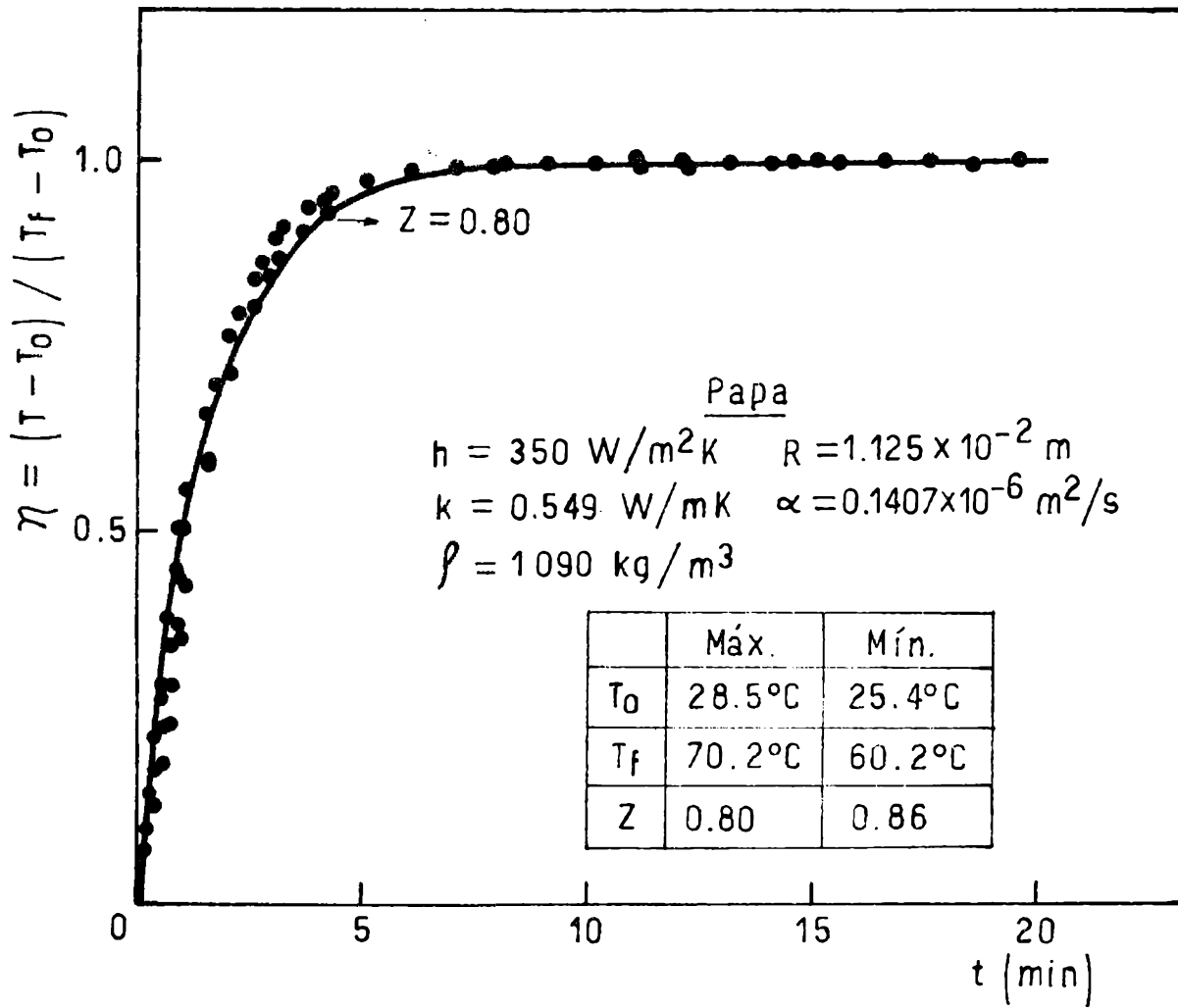
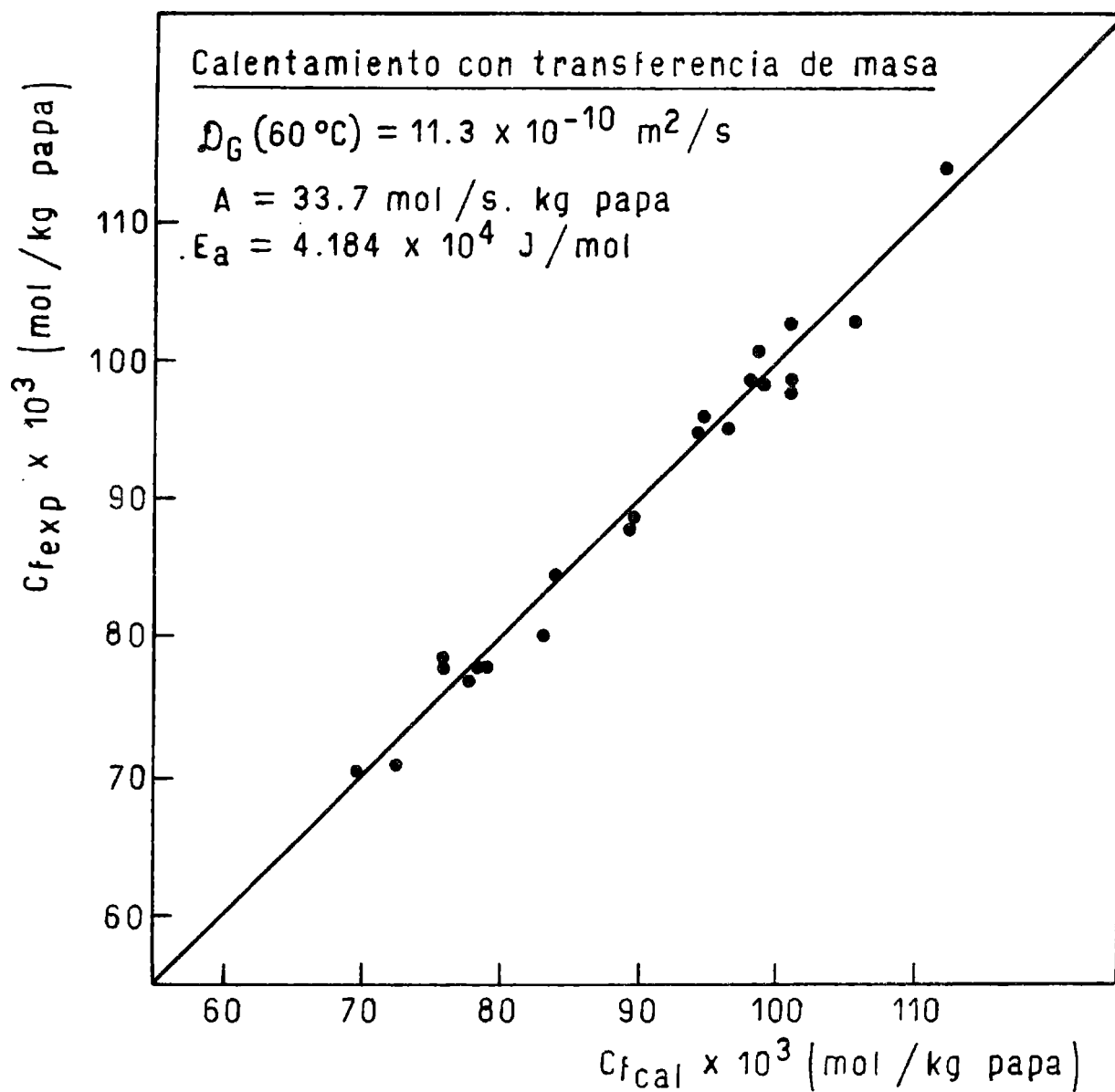


Figura 15



6. PREDICCIONES DEL MODELO

6.1 Transferencia Calórica con Simultánea Hidrólisis Enzimática

En el modelo descrito en 4.1 sólo se consideraba la transferencia calórica y la simultánea reacción química de generación de azúcares reductores sin tener en cuenta la correspondiente difusión de los mismos por efecto de los gradientes de temperatura en que se originan. Este análisis, a los efectos del cálculo de la concentración media \bar{C} , que es la que en última instancia se comparó con las medidas experimentales, es enteramente correcto.

Sin embargo, los perfiles de concentración existentes durante las experiencias deben ser calculados mediante el modelo descrito en 5.1 donde se admite la existencia de difusión con un coeficiente D_G según se ha evaluado en 5.3.3 y con ausencia de transferencia de masa interfacial ($k_L = 0$).

Los perfiles obtenidos bajo las circunstancias descritas se presentan en la Fig. 16. En la misma figura se han incluido los perfiles calculados con el modelo utilizado en 4.1 donde no se considera la difusión.

Obviamente los perfiles se cruzan dado que la concentración media \bar{C} debe ser la misma.

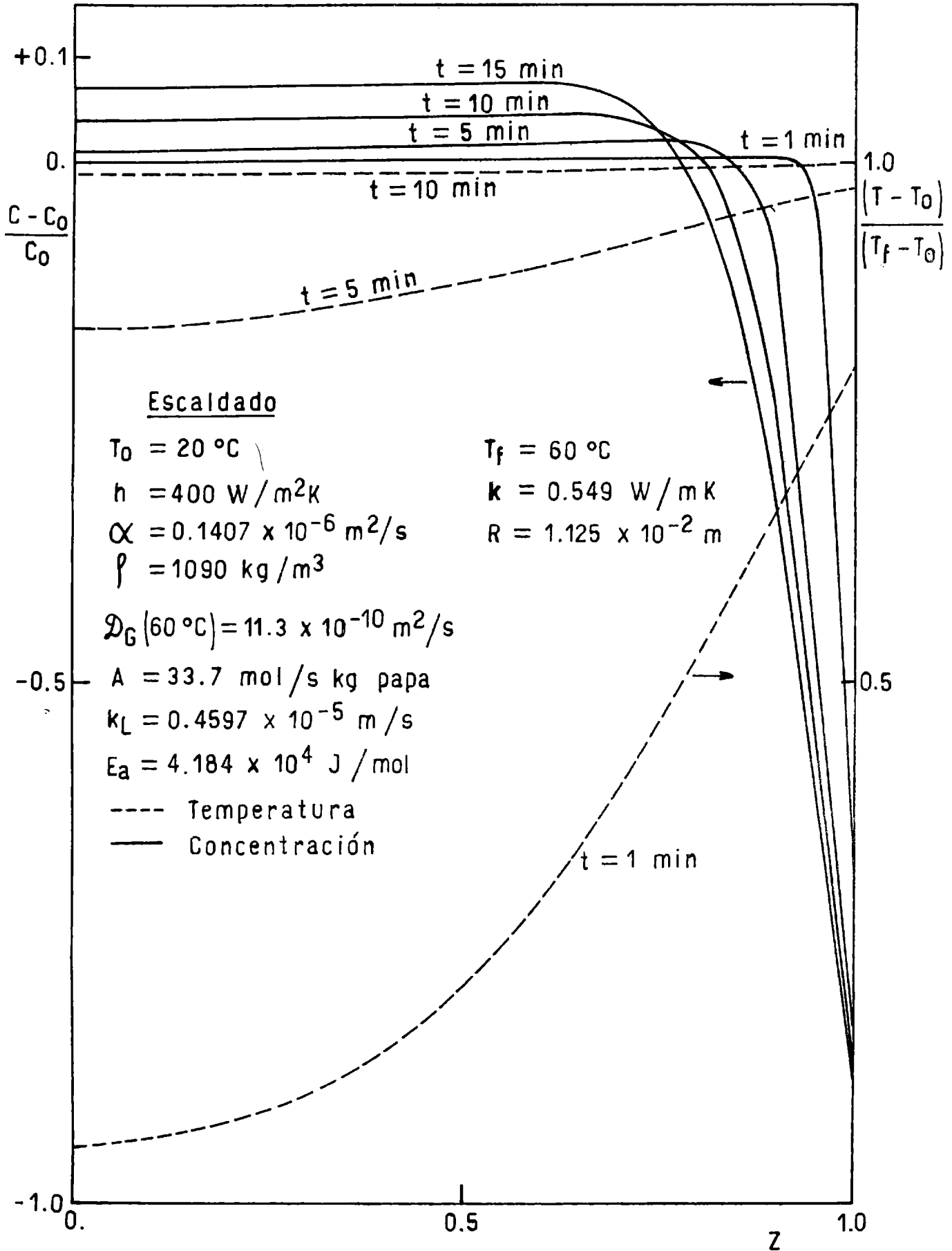
Ambos perfiles resultan prácticamente coincidentes, notándose las mayores diferencias en el borde, como era previsible.

Asimismo puede advertirse que existe, en las condiciones de trabajo utilizadas, un aumento cercano al 10 % en el contenido de azúcares reductores, siendo obviamente mayor el aumento en las cercanías del borde, ya que corresponde a la zona donde se alcanzó mayor temperatura a lo largo del proceso.

6.2 Transferencia de Calor y Materia Durante el Escaldado de Papas

En la Fig. 17 se presentan los perfiles de temperatura y concentración a distintos tiempos de escaldado según son predichos por el modelo desarro-

Figura 17



llado en 5.1 alimentando al mismo los parámetros que se indican en la Figura.

Como puede advertirse existe una marcada disminución de la concentración en la región superficial de la papa producto de la transferencia de azúcares reductores al baño de escaldado (zona donde $(C - C_0)/C_0 < 0$). Paralelamente en la región central se ha producido un aumento en la concentración de azúcares reductores respecto a la inicial por efecto de la hidrólisis enzimática (zona donde $(C - C_0)/C_0 > 0$).

La zona de $(C - C_0)/C_0 < 0$ se amplía a medida que aumenta el tiempo de escaldado aunque dicho efecto es compensado en términos de la concentración media \bar{C} , debido a que a mayor tiempo de escaldado mayor es la generación de azúcares. (Desde el punto de vista de la concentración media es más importante el efecto de transferencia al baño que la generación, por lo que dicha concentración disminuye en el tiempo; ver Fig. 21).

Puede notarse asimismo, un ligero máximo en la Fig. 17 debido al simultáneo efecto de generación en la papa y transferencia de azúcares al baño de escaldado.

En base al modelo desarrollado y contando con los parámetros correspondientes puede resultar interesante analizar el efecto de las condiciones de operación del baño de escaldado sobre la pérdida total de azúcares reductores en la papa así como también sobre la concentración en la superficie de la misma que como ya se ha mencionado determina la coloración en el caso de un posterior fritado.

Las principales variables de operación en un baño de escaldado además del tiempo de residencia de la papa en el mismo son, el grado de agitación que controla los coeficientes de transferencia de calor y materia h y k_L y la temperatura del baño que incide sobre los coeficientes de transferencia, el coeficiente de difusión en la papa y sobre la reacción de generación de azúcares reductores.

6.2.1 Efecto del Grado de Agitación

La fluidodinámica existente sobre la superficie de la papa como ya se ha mencionado influye sobre los coeficientes de transferencia calórica y de materia.

Para estudiar el efecto de dichos coeficientes sobre la pérdida de glúcidos reductores durante el escaldado se tomó como coeficientes de transferencia mínimos a aquellos correspondientes a convección natural para agua a 60°C ($h = 117 \text{ W/m}^2\text{K}$ y $k_L = 0.123 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) incrementando luego los mismos hasta que prácticamente no ejercían control sobre el proceso.

La Figura 18 muestra el cambio de la concentración media en función del tiempo, calculado para distintos coeficientes de transferencia. Se observa que a mayores coeficientes de transferencia corresponden menores concentraciones medias, es decir que si bien la temperatura aumenta más rápidamente y por lo tanto se incrementa la generación, el aumento del coeficiente de difusión y principalmente del coeficiente de transferencia de materia compensan en exceso dicho efecto y la concentración media disminuye.

En la Figura 19 se ha graficado la concentración media de la esfera a los 5, 10 y 15 minutos de escaldado en función de los distintos coeficientes de transferencia, evidenciándose un cambio marcado para h entre 117 y $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ ($0.123 \times 10^{-5} \text{ m/s} \leq k_L \leq 1.054 \times 10^{-5} \text{ m/s}$). A partir de $h = 2000 \text{ W/m}^2\text{K}$ ($k_L = 2.110 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) la concentración media es prácticamente constante, concluyéndose que deja de controlar la transferencia de materia en la superficie de la esfera.

Si se calcula la concentración adimensional en la superficie $(C - C_0)/C_0$, obtenida para distintos coeficientes de transferencia, a diferentes tiempos (1, 5, 10, 15 minutos), se obtienen resultados como los de la Figura 20, donde nuevamente se comprueba que el efecto del cambio de coeficientes es más im

Figura 18

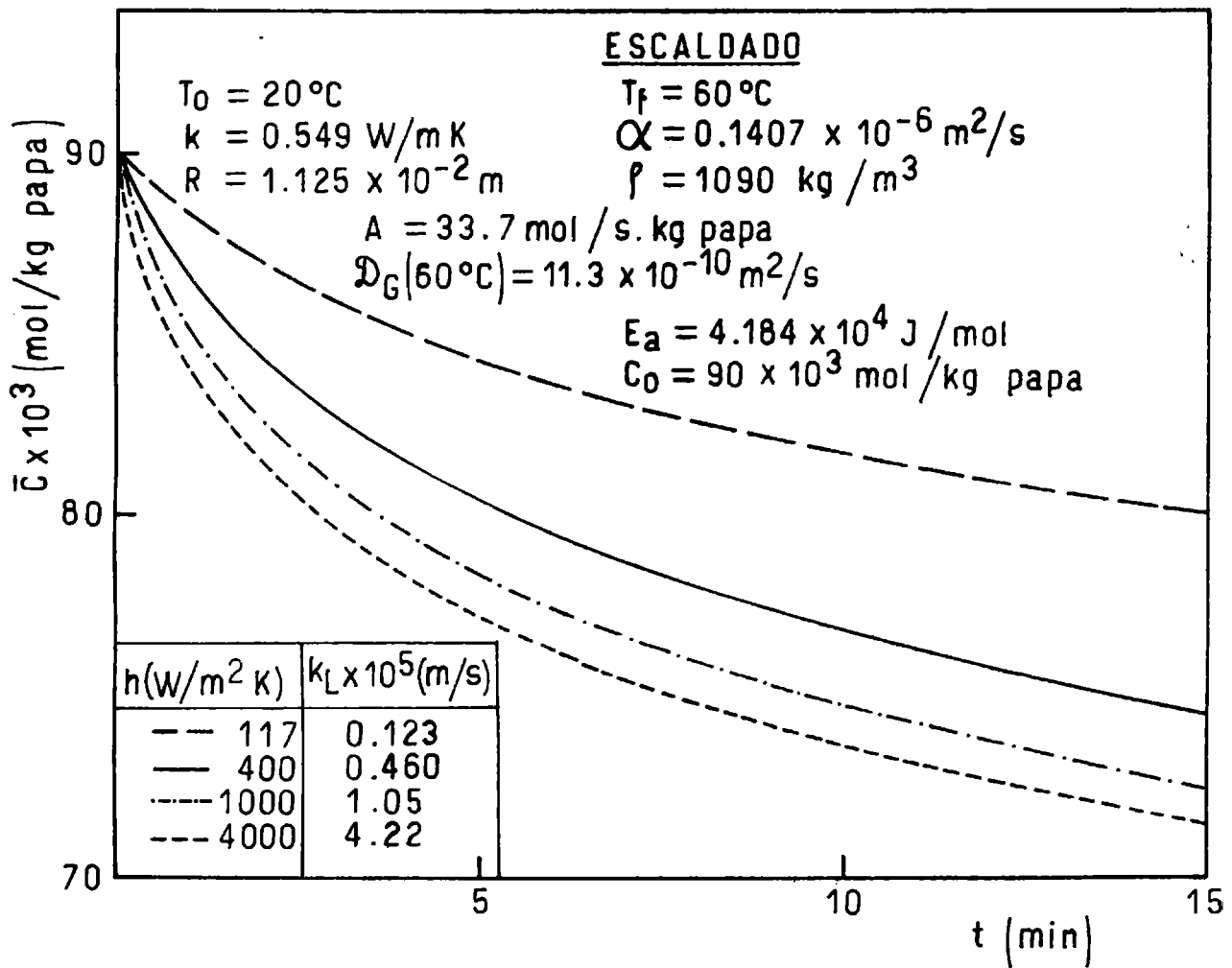


Figura 19

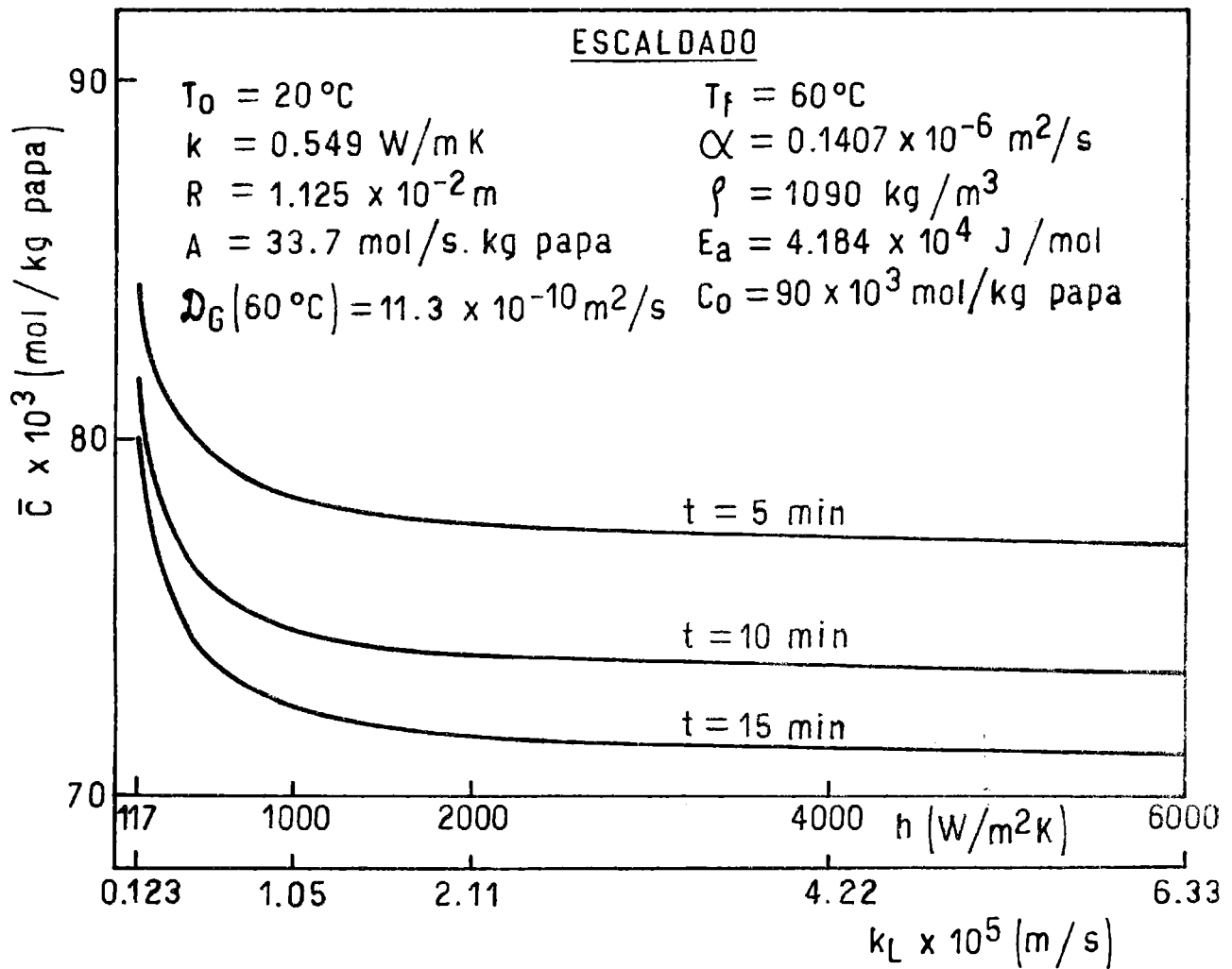
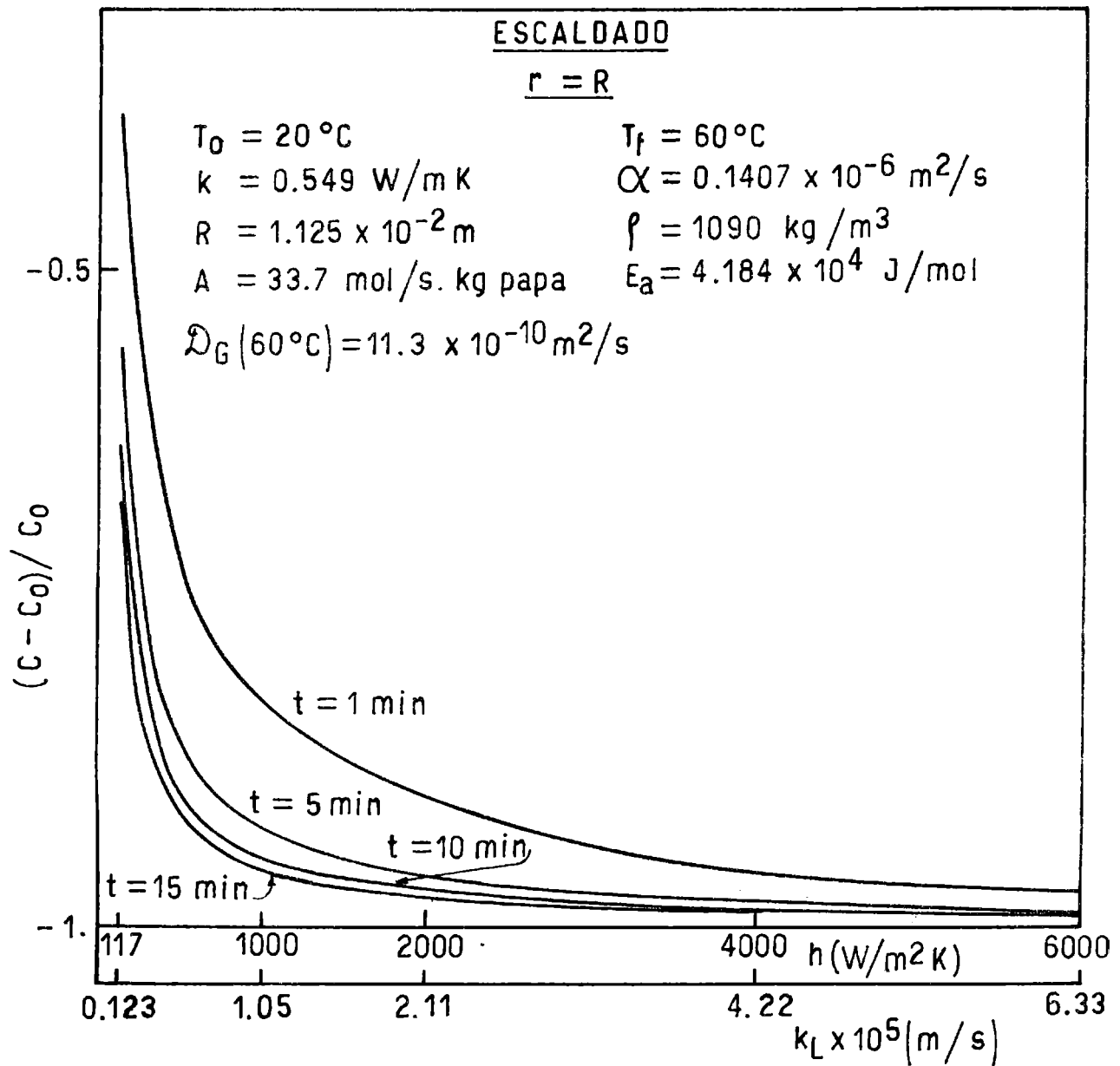


Figura 20



portante entre $h = 117$ y $h = 1000 \text{ W/m}^2\text{K}$, para cualquier tiempo analizado, siendo, que para tiempos largos, la concentración en la superficie se mantiene prácticamente constante para $h > 2000 \text{ W/m}^2\text{K}$ ($k_L > 2.110 \times 10^{-5} \text{ m/s}$). En cambio, a tiempos cortos (1 minuto), donde el transitorio de temperaturas es marcado, la concentración superficial sólo se hace independiente de los coeficientes de transferencia para valores superiores a $4000 \text{ (W/m}^2\text{K)}$, ($k_L = 4.22 \times 10^{-5} \text{ m/s}$).

Cabe mencionar que los escaldadores rotativos de agua, de uso más frecuente en plantas procesadoras de papas fritas, suelen presentar coeficientes de transferencia de calor del orden de $1700 \text{ W/m}^2\text{K}$ (Ling et al, 1974).

También es importante destacar el fuerte efecto que involucra el cambio de las condiciones fluidodinámicas del baño de escaldado sobre la disminución de azúcares reductores.

6.2.2 Efecto de la Temperatura del Baño

La variación de la concentración media \bar{C} con el tiempo de escaldado para distintas temperaturas se presenta en la Fig. 21. En la misma puede advertirse un cruce de las curvas de distinta temperatura. Cabe aquí mencionar que la curva de 75°C se ha continuado hasta tiempos excesivamente largos (15 minutos) a los efectos de analizar el comportamiento de los mecanismos involucrados ya que a esta temperatura los tiempos de escaldado rara vez superan los 5 minutos.

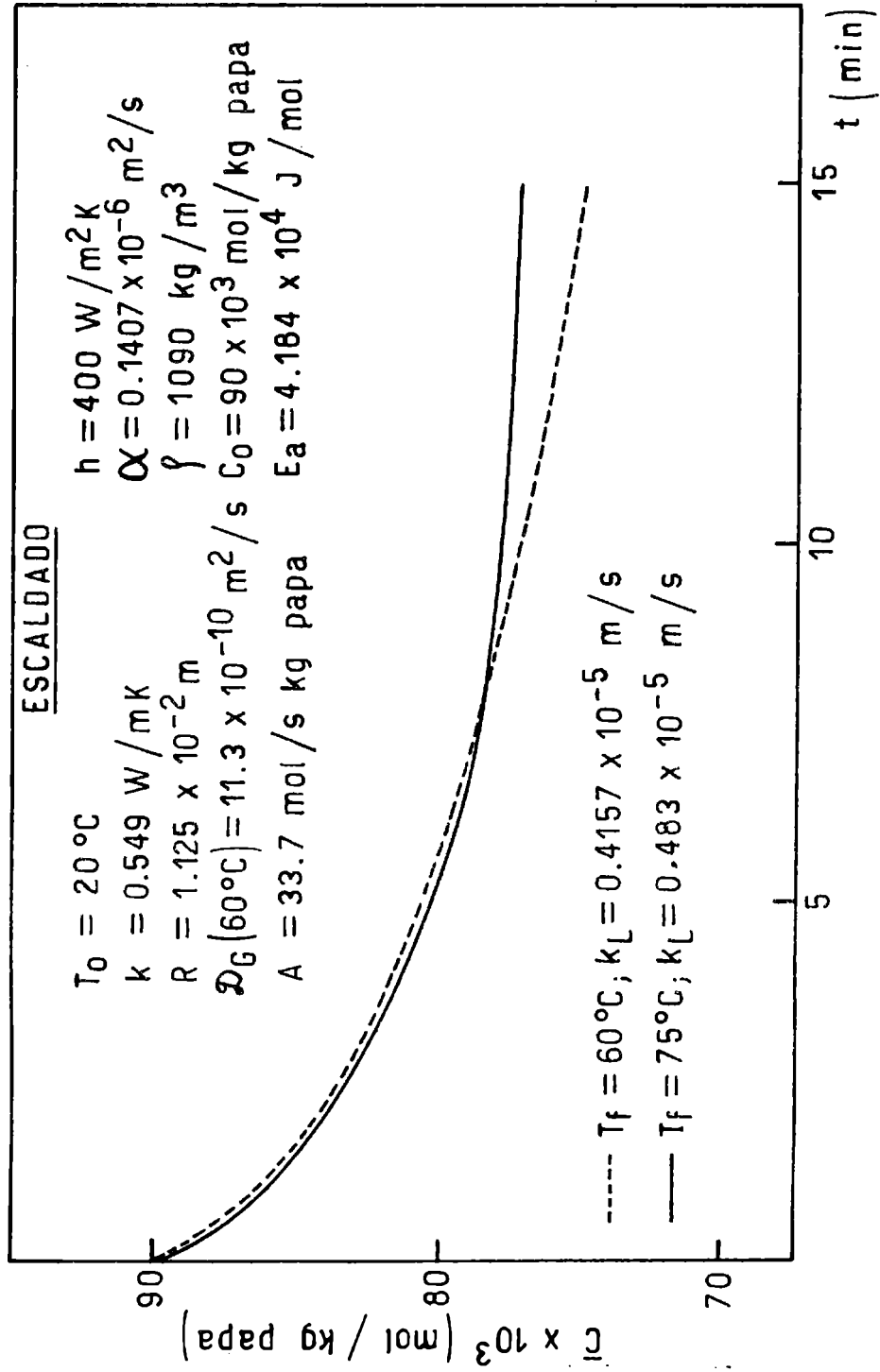
Como puede observarse, a cortos tiempos mayores temperaturas significan concentraciones medias algo menores. (En términos generales se advierte muy poca influencia de la temperatura en esta zona).

En el análisis de la influencia de la temperatura del baño debe considerarse que la misma influye sobre:

- a) el coeficiente de transferencia de masa
- b) el coeficiente de difusión
- c) la constante cinética del proceso de generación de azúcares

Así, un aumento de temperatura genera a través de (a) y (b) una disminu-

Figura 21



ción de \bar{C} para el mismo tiempo de escaldado. Sin embargo, simultáneamente a través de (c) debiera esperarse un aumento de la concentración media de glúcidos reductores.

A cortos tiempos ambos efectos están prácticamente compensados (en realidad predomina ligeramente el aumento del coeficiente de difusión y del de transferencia de masa con la temperatura). Sin embargo, a largos tiempos prácticamente toda la papa ha alcanzado una alta temperatura por lo que el efecto de generación ya no se circunscribe solo al borde sino también a la parte central. Esto invierte el comportamiento con la temperatura ya que a nivel de concentración media es más importante la generación en toda la papa que la transferencia al baño que transcurre en la superficie conduciendo a una mayor disminución de azúcares cuanto menor es la temperatura.

El distinto comportamiento de la concentración media respecto al de la concentración superficial ante los aumentos de temperatura podría eventualmente explicar la falta de correlación detectada por Brown y Morales (1976) entre el contenido de azúcares reductores global en bastones de papas y la coloración obtenida en el producto terminado.

La Fig. 22 presenta a su vez la variación de la concentración en la superficie de la papa a lo largo del tiempo de escaldado para dos temperaturas distintas.

El análisis del efecto de la temperatura sobre la concentración superficial se encuadra obviamente a través de los mecanismos (a), (b) y (c) ya mencionados aunque en este caso la influencia de un aumento en el coeficiente de difusión no significa necesariamente una disminución en la concentración de la superficie. Efectivamente, manteniendo constantes los efectos (a) y (c) a cortos tiempos, un aumento en el coeficiente de difusión involucra un aumento en la concentración superficial. Este efecto puede interpretarse en términos de

que si bien un mayor coeficiente de difusión acelera el proceso de disminución de la concentración superficial, simultáneamente al actuar sobre el número de Biot tiende a perfiles más chatos que compensan dicho efecto conduciendo en última instancia a una mayor concentración para el mismo tiempo de proceso.

En las curvas de la Fig. 22 la disminución experimentada en la superficie de la papa al aumentar la temperatura es principalmente originada en el efecto (a) (aumento del coeficiente de transferencia de masa que como se advierte en dicha figura se ha incrementado en un 16 % al aumentar la temperatura desde 60 a 75°C.

La Fig. 22 resulta de utilidad para el diseño de tiempos y temperaturas de escaldado cuando lo que se busca es reducir a un cierto nivel la concentración de azúcares reductores en la superficie. Como ya se ha mencionado esta concentración está vinculada al color obtenido durante la operación de fritado.

Se advierte también que la variación es poco sensible a la temperatura y que para tiempos mayores de 7 minutos la reducción en la superficie es poco efectiva.

6.3 Modelo con Simultánea Reacción Química vs. Modelo de Difusión

Ya se mencionó analizando la Fig. 16 que en el caso de generación sin transferencia al medio podían esperarse aumentos de la concentración de azúcares reductores del orden del 10 %.

Cabe entonces preguntarse hasta que punto ese pequeño porcentaje justifica el uso de un modelo de transferencia de calor y materia con simultánea reacción química cuando podría utilizarse un modelo de difusión y transferencia calórica.

Al respecto cabe destacar que a los efectos del cálculo de la concentra-

ción de azúcares reductores en la superficie, más que el porcentaje, interesan las diferencias como puede advertirse en la Fig. 23 donde se grafica la relación ϕ entre los moles de glúcidos reductores generados (expresados como glucosa) y aquellos transferidos donde $\phi = (\bar{C}_C - C_o) / (\bar{C}_C - \bar{C}_E)$ donde \bar{C}_C indica la concentración media cuando solo hay generación sin transferencia al baño (Fig. 16) y \bar{C}_E corresponde a la concentración media en el caso de generación y transferencia al baño de escaldado (Fig. 21).

Como puede advertirse la relación alcanza valores del orden del 30 % lo que indica que si bien el aumento por generación es pequeño respecto al contenido inicial de azúcares en la papa es importante respecto a los azúcares transferidos al baño de escaldado.

La Fig. 24 presenta la concentración media de la papa calculada mediante el modelo con simultánea generación ya descrito (curva A) y la calculada con un modelo donde no se tiene en cuenta la simultánea generación de azúcares (modelo de difusión, curva B).

Como puede advertirse la predicción para el modelo de difusión sería el uso de menores tiempos para lograr igual caída de concentración

Asimismo, cabe analizar como se falsificaría el valor del coeficiente de difusión obtenido en las experiencias descritas en 5.2 en el caso de que fueran analizadas en términos de un modelo de difusión sin simultánea generación.

Al respecto, utilizando el método de optimización descrito en 5.3.3 y el modelo de difusión sin reacción se determinó el coeficiente de difusión D_G a 60°C que minimizaba la varianza y la suma de residuos de los datos experimentales. El resultado conduce a un $D_G = 4.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (60°C) que comparado con el obtenido en 5.4, $D_G = 11.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, involucra una falsificación del orden del 56 %.

Figura 23

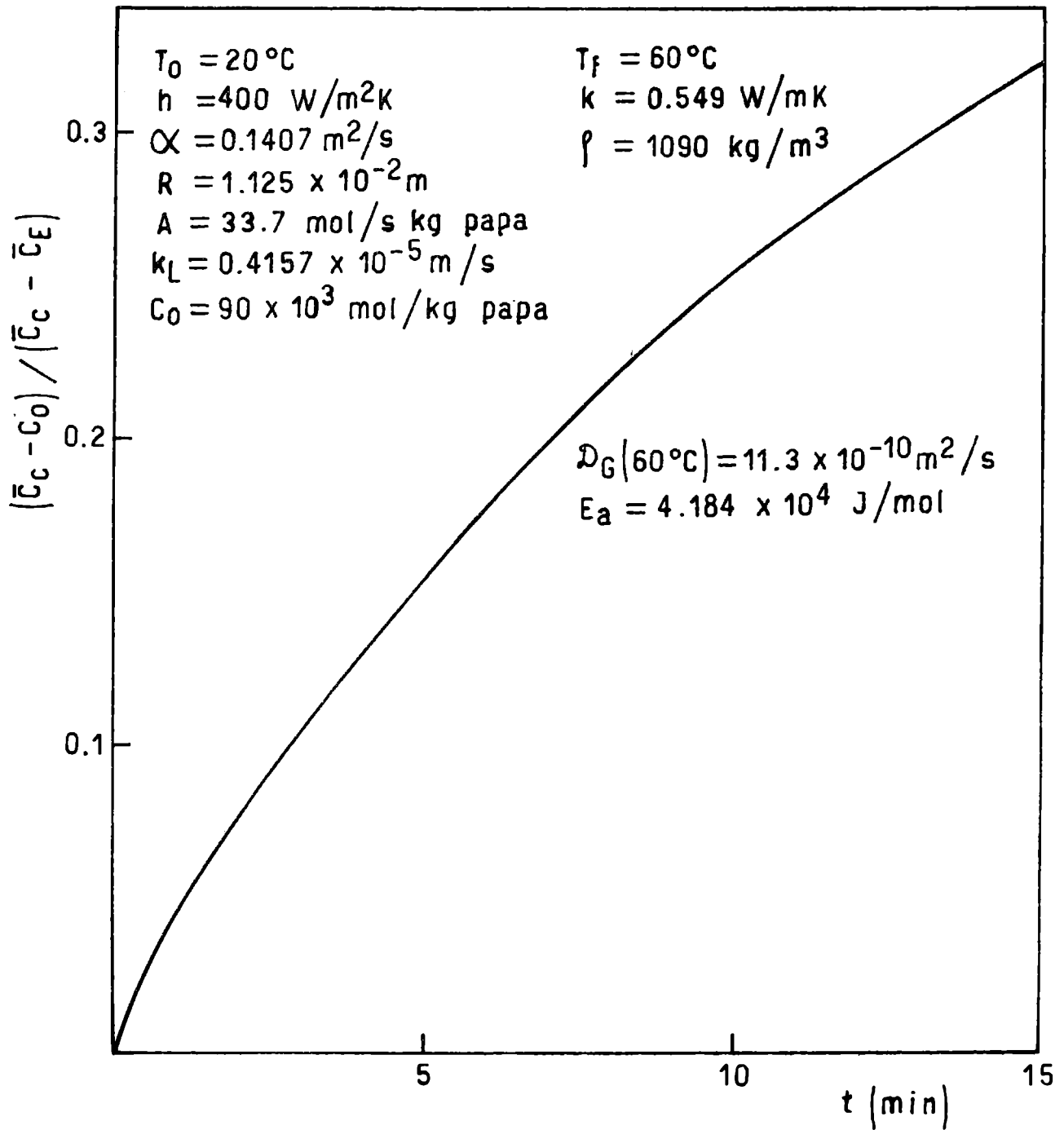
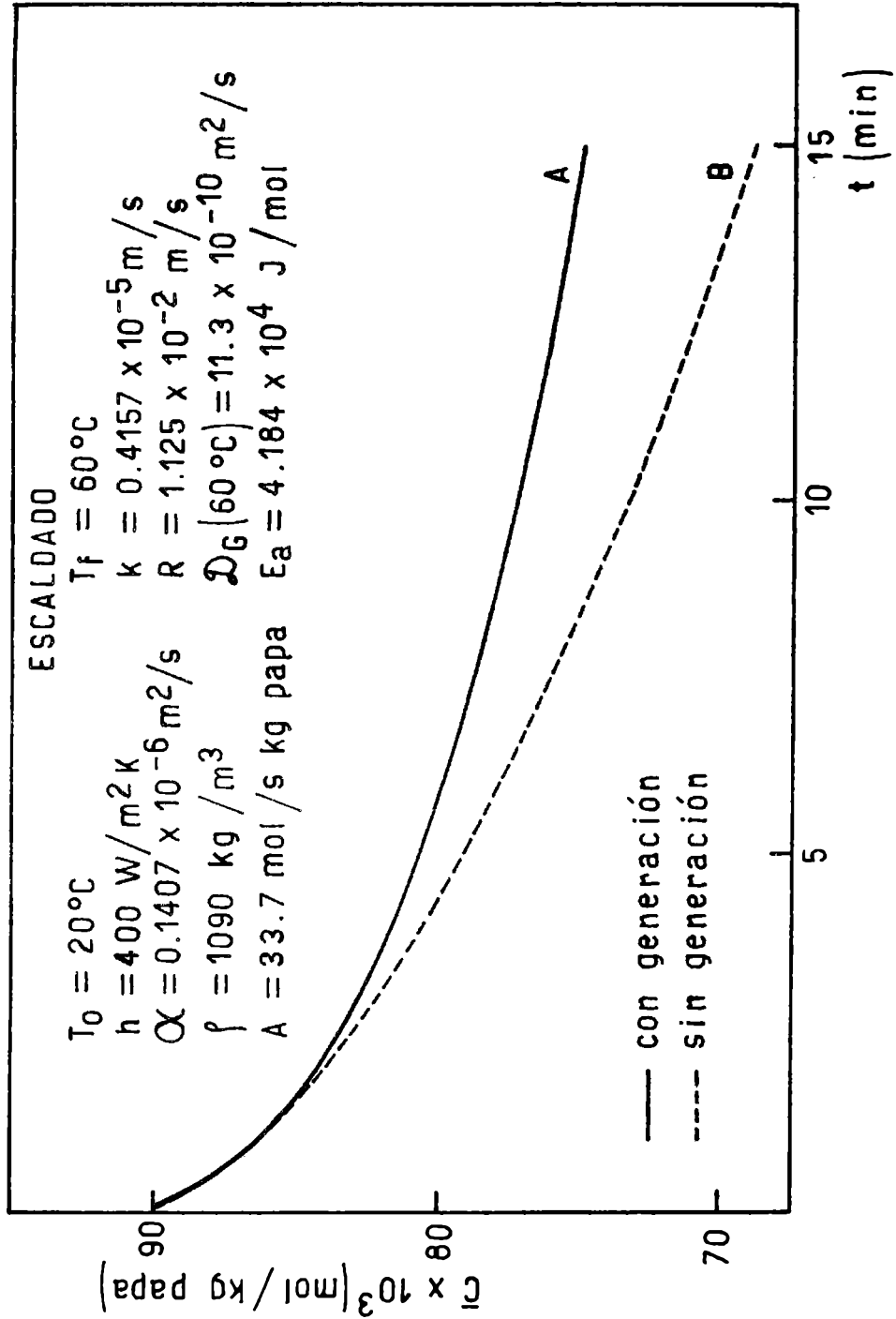


Figura 24

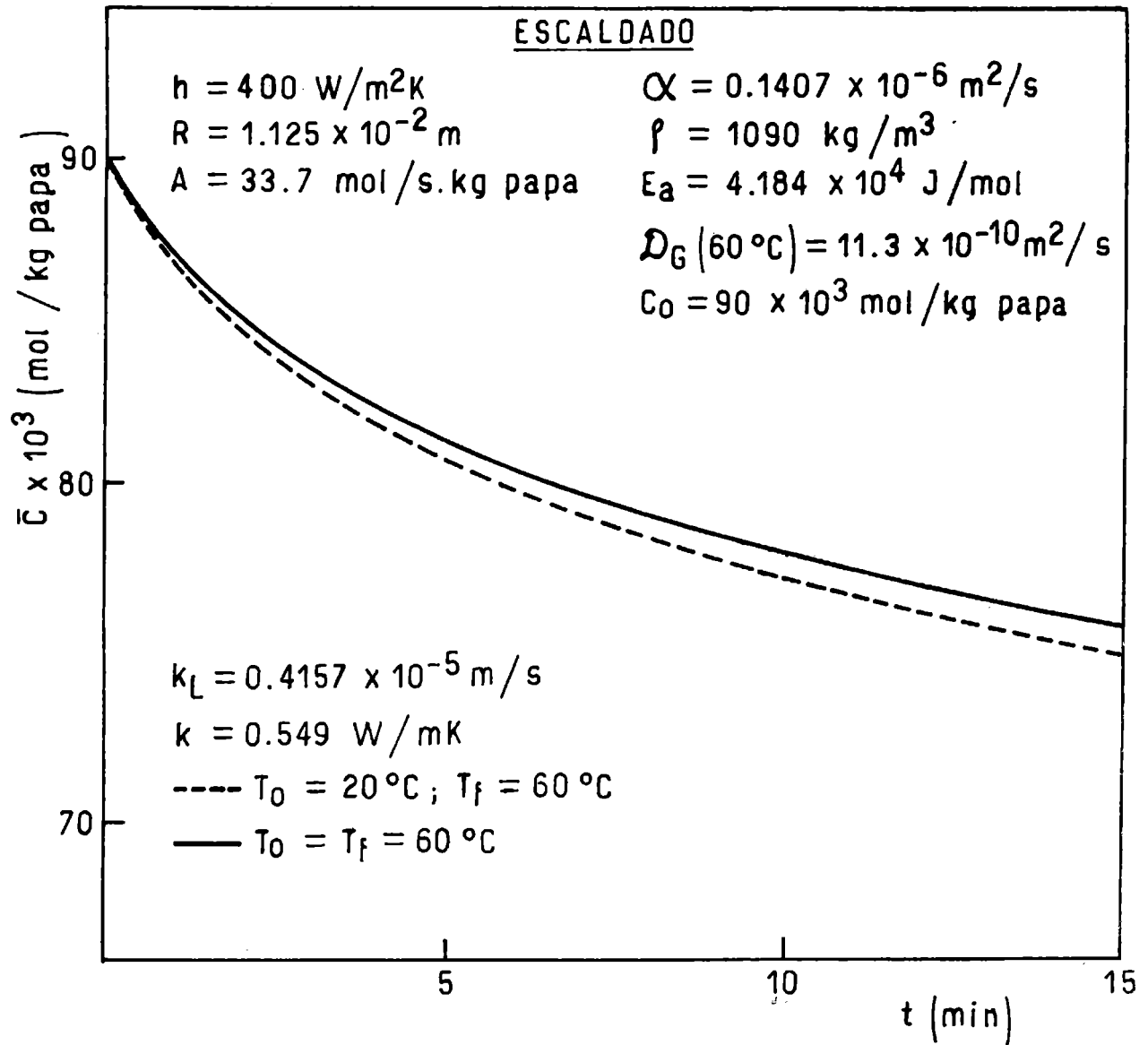


6.4 Efecto del Transitorio de Temperatura

Resulta interesante analizar el efecto del transitorio de temperatura sobre la concentración de glúcidos reductores media y en la superficie de la esfera y comparar los resultados que se obtienen teniendo en cuenta dicho transitorio con los calculados si se supone que la esfera alcanza instantáneamente la temperatura del baño durante el período de escaldado. En la Figura 25 se presentan las concentraciones medias, calculadas de ambas formas, versus el tiempo de escaldado. La concentración media es siempre mayor en el caso en que se supone una esfera isotérmica, por efecto de la generación.

El análisis de la concentración $(C - C_0)/C_0$ en la superficie, calculada bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas no presenta por su parte diferencias importantes, con lo que para la predicción de dichas concentraciones superficiales, podría obviarse el planteo de las ecuaciones de transferencia calórica.

Figura 25



7. CONCLUSIONES

- 1) Mediante experimentos preliminares sobre escaldado de papas se detecta un mecanismo de generación de azúcares reductores que transcurre simultáneamente con la transferencia de solubles al baño de escaldado.
- 2) Dado que en los pequeños tiempos de escaldado gran parte del proceso se realiza mientras la papa se está calefaccionando, se propone el análisis del escaldado mediante un modelo de transferencia de calor y materia con simultánea generación.
- 3) Mediante experiencias de calentamiento de papas en aire y mediante un modelo de transferencia calórica con simultánea reacción química de orden cero se determinaron las constantes cinéticas del proceso de generación de azúcares. La energía de activación obtenida resulta ser del orden de 4×10^4 J/mol en el rango entre 60 y 70°C, valor comparable con los informados por otros autores para la generación enzimática de glúcidos reductores en sistemas similares.
- 4) Los resultados experimentales obtenidos sobre pérdida de azúcares reductores bajo condiciones de laboratorio que simulan el proceso de escaldado son interpretados mediante el modelo de transferencia de calor y materia con simultánea reacción química. A dicho modelo se le alimentaron los parámetros cinéticos evaluados en (3) junto con las propiedades térmicas de la papa determinadas en experiencias separadas.
- 5) Los datos experimentales fueron ajustados mediante un coeficiente de difusión aparente de glúcidos reductores en papa que se aceptó variable con la temperatura. El valor obtenido resulta concordante con datos reportados por otros autores en sistemas similares y el factor de tortuosidad aquí calculado es coincidente con el que se predijo según lo informado por Stahl y Loncin (1979) en su trabajo sobre difusión en papa, aceptando la papa como constituida por una matriz insoluble (almidón, celulosa, sustancias pécti

cas, etc.) que representa el 20 % y una fase acuosa a través de la cual se produce el proceso difusivo.

6) La posibilidad de simular mediante el modelo descrito la operación de escaldado permite analizar la influencia de las diversas variables de operación de escaldadores sobre la concentración media de azúcares reductores así como sobre los perfiles de concentración y temperatura.

7) El análisis permite concluir que el transitorio de temperatura es pequeño y que además influye poco sobre la pérdida de azúcares reductores en la superficie, obteniéndose similares resultados si se considera que la papa adquiere instantáneamente la temperatura del baño de escaldado. Con respecto a la concentración media de glúcidos reductores la influencia del transitorio es mayor resultando conveniente en este caso el planteo de las ecuaciones de transferencia de calórica.

8) Se realizó el análisis del efecto de las variables de operación (tiempo, temperatura y grado de agitación del baño) sobre la concentración media de azúcares reductores y sobre la concentración superficial.

El aumento del tiempo de escaldado significa lógicamente una mayor reducción de la concentración media. Sin embargo, desde el punto de vista de la concentración superficial (variable importante por estar vinculada al color obtenido en el proceso de fritado) tiempos mayores a los 7 minutos no involucran una reducción considerable del contenido de azúcares reductores en el rango de temperaturas estudiado (60 a 70°C).

9) La temperatura de escaldado presenta, a través de su influencia sobre los mecanismos simultáneos de generación y transferencia de masa al medio, una incidencia amortiguada sobre el contenido de azúcares reductores, pudiendo bajo ciertas condiciones originarse una menor disminución de la concentración ante aumentos en esta variable.

10) El grado de agitación existente en el baño a través de su incidencia sobre el coeficiente de transferencia calórica y principalmente sobre el de transferencia de materia parece ser dentro de la zona en que controla ($0.139 \times 10^{-5} < k_L < 2.375 \times 10^{-5}$) una de las variables de operación más eficientes a efectos de reducir la concentración de azúcares reductores en la superficie de la papa.

11) Si bien para los tiempos y temperaturas de escaldado analizados el aumento de azúcares reductores es del orden del 10% del contenido inicial en la papa, si se compara el incremento de los mismos con lo transferido al baño la relación alcanza valores en el orden del 30%. La no consideración de este efecto puede conducir a subestimaciones en los tiempos de escaldado para lograr una determinada reducción superficial de azúcares o a errores de hasta un 56% en la determinación del coeficiente de difusión efectivo.

12) Se estima que el fenómeno descrito de generación de azúcares reductores comienza a perder importancia a temperaturas superiores a 75°C por efecto de la simultánea destrucción de las enzimas intervinientes en el proceso. Por encima de dicha temperatura también cobra especial relevancia el proceso de gelatinización del almidón.

Alina M. Calife

Amelia

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS	
MESA DE ENTRADAS	
<input type="checkbox"/>	15 SET. 1981 <input type="checkbox"/>
ENTRADA	
LETRA 300	N° 17323

8. NOMENCLATURA:

A = factor pre-exponencial (mol/s.kg papa)

$A_r = \text{número de Arrhenius} = E_a T_o / R_g$

$Bi_c = \text{número de Biot de calor} = hR/k$

$Bi_m = \text{número de Biot másico} = Rk_L / \mathcal{D}_o$

C = concentración de glucosa

$C_o = \text{concentración inicial}$

$\bar{C} = \text{concentración media}$

$\bar{C}_c = \text{concentración media con generación y sin transferencia al baño}$

$\bar{C}_e = \text{concentración media con generación y transferencia al baño de escaldado}$

$C_i = \text{concentración en la interfase (mol/m}^3 \text{ H}_2\text{O)}$

$C_L = \text{concentración en la interfase (mol/m}^3 \text{ papa)}$

$C_f = \text{concentración final}$

$\bar{C}_f = \text{concentración final media}$

$C_{fcalc} = \text{concentración final predicha mediante el modelo}$

$C_{fexp} = \text{concentración final experimental}$

$\bar{C}_T = \text{concentración total media}$

$C_p = \text{calor específico (J/kg K)}$

$C_{p_w} = \text{calor específico del agua (J/kg K)}$

$Da_{II} = \text{número segundo de Damköhler} = R^2 A / (C_o \mathcal{D}_o)$

$\mathcal{D} = \text{coeficiente de difusión (m}^2\text{/s)}$

$\mathcal{D}_G = \text{coeficiente de difusión aparente de glúcidos reductores en papa (m}^2\text{/s)}$

$\mathcal{D}_o = \text{coeficiente de difusión aparente a 25}^\circ\text{C (m}^2\text{/s)}$

$\mathcal{D}_\infty = \text{coeficiente pre-exponencial (m}^2\text{/s)}$

$\mathcal{D}^* = \text{coeficiente de difusión aparente adimensional} = \mathcal{D}_G / \mathcal{D}_o$

$E_a = \text{energía de activación (J/mol)}$

E = concentración de enzimas hidrolíticas

F = estadístico

- G_{ip} = μ moles totales de glucosa presentes inicialmente en la porción de papa
- G_{fp} = μ moles totales de glucosa presentes al finalizar el escaldado en la porción de papa
- G_{fl} = μ moles totales presentes en el líquido al finalizar el escaldado
- h = coeficiente de transferencia de calor ($W/m^2 K$)
- HR_o (%) = contenido acuoso porcentual inicial
- HR_f (%) = contenido acuoso porcentual final
- k = conductividad térmica ($W/m K$)
- k_o = constante cinética global
- k' = constante cinética global aparente
- k_L = coeficiente de transferencia de masa en base a la fracción molar (m/s)
- k_x = coeficiente de transferencia de masa en base a la concentración ($mol/m^2 s$)
- K' = constante definida según ecuación (1)
- Le_o = número de Lewis = D_o/α
- N = número de determinaciones
- Pr = número de Prandtl = $C_p \mu/k$
- r = radio (m)
- R = radio de la esfera (m)
- R_g = constante de los gases ($J/K mol$)
- S^2 = varianza
- S_x = desviación típica de la media
- S.R. = suma de residuos
- Sc = número de Schmidt = $\mu/\rho D$
- t = tiempo (s)
- T = temperatura absoluta (K)
- T_o = temperatura inicial (K)
- T_f = temperatura final (K)
- Z = variable de posición adimensional = r/R

Letras Griegas:

α = difusividad térmica (m^2/s)

β = definida en ecuación (25) = $1 - T_f/T_o$

Δ = incremento

ϵ = error

ϵ' = porosidad

ϕ = relación entre glúcidos reductores generados y transferidos = $\frac{\bar{C}_c - C_o}{\bar{C}_c - \bar{C}_e}$

η = temperatura adimensional = $(T_o - T)/(T_o - T_f)$

Ω = factor de tortuosidad

ω = concentración adimensional (Sección 5) = $(C_o - C)/(C_o - C_f)$

$\bar{\omega}$ = concentración adimensional media (Sección 5)

μ = viscosidad (poise)

μ_w = viscosidad del agua (poise)

ρ = densidad (kg/m^3)

τ = tiempo adimensional = $t\alpha/R^2$

ξ = concentración adimensional (Sección 4) = C/C_o

$\bar{\xi}$ = concentración adimensional media (Sección 4)

9. REFERENCIAS

- Anónimo, 1963. Quick Frozen Foods, 26(1),46.
- Arreguin-Lozano, B. & Bonner, J. 1949. Plant Physiology, 24, 720.
- Bianchini, P.R. & Amma, A.T. 1973, N°301, publicación del INTA.
- Birch, G.G. 1977; en "Physical Chemical and Biological Changes in Food Caused by Thermal Processing", editado por Høyen, T. & Svåle, O., Cap. 9, pag. 152.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. & Hunter, J.S. 1978. "Statistics for Experimenters", editado por John Wiley & Sons, Inc.
- Brown, M.S. & Morales, J.A.W. 1970. Am. Potato J., 47, 321.
- Burtea, O.R. & Mirea, E. 1977. Lucrari stinntifica, 8, 23; opus cit. Ordóñez et al. 1981. Revista Fac. de Agr., UBA, en prensa.
- Burton, H.S. 1962. Nature, 196, 40.
- Burton, W. 1968; opus cit. Ordóñez et al. 1981. Revista Fac. de Agr., UBA, en prensa.
- Burton, W. 1969. Europ. Pot. J., 12, 81.
- Califano, A.N. & Calvelo, A. 1979. Publicación Interna N°31, CIDCA.
- Cavia, C.E. 1960. Publicación Miscelánea N°1, INTA.
- Crank, J. & Park, G.S. 1968; en "Diffusion in Polymers", Academic Press.
- Dent, C., Stepka, W. & Steward, F. 1947. Nature, 160, 682.
- Duckworth, R.B. 1979; en "Fruit and Vegetables", Cap. 9, pag. 218, 1°Edición, Pergamón Int. Library.
- Escande, A. 1980. Reunión sobre Aprovechamiento de la Papa, auspiciada por SECYT, pag. 22.
- Fish, B.P. 1958. Symp. Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs, Aberdeen, pag. 143 (Soc. of Chem. Industry).
- Fitzpatrick, T.J., Porter, W. & Houghland, G.C.V. 1969. Am. Potato J., 46, 120.

- Gould, W.A. 1969; opus cit. Ordóñez et al. 1981. Revista Fac. de Agr., UBA, en prensa.
- Hannigan, K. 1979. Food Eng. Int'l., 4(5), 28.
- Hodge, J.E. 1953. Agr. Food Chem., 15, 928.
- Hoover, W.M. 1967. Food Techn., 21, 322.
- Hoover, W.M. & Xander, N. 1963. Am. Potato J., 40, 17.
- Ikemiya, M. & Deobald, H.J. 1966. J. Agr. Food Chem., 14(3), 237.
- International Critical Tables, 1955. Vol. 5, pag. 71.
- Iritani, W.M. & Weller, L. 1976. Am. Potato J., 53, 159.
- Iritani, W.M. & Weller, L. 1977. Am. Potato J., 54, 395.
- Kendall, M.G. 1948; en "Advanced Theory of Statistics", Vol. II, 2°Edición.
- Kennedy, M.G.H. & Isherwood, F.A. 1975. Phytochemistry, 14, 667.
- Kirkpatrick, M.e., Heinze, P.H., Craft, C.C., Mountjoy, B.M. & Falatko, C.E. 1956. Technical Bulletin N°1142. U.S. Dept. of Agriculture.
- Lawrence, J.G. & Scott, R.P.W. 1966. Nature, 201, 301.
- Lee, F.A. 1958. Adv. Food Research, 8, 63.
- Ling, C.C.A, Bomben, J.L., Farkas, D.F. & King, C.J. 1974. J. Food Sc., 39, 692.
- Longworth, L.G. 1954. J. Phys. Chem., 58, 770.
- Lulai, E.C. & Orr, P.H. 1979. Am. Potato J., 56, 379.
- Misener, G.C. & Shove, G.C. 1976. Trans. ASAE, 19, 954.
- Nernst, 1888. Z. physik. Chem., 2, 613; opus cit. Perry, R.H. & Chilton, C. H., 1973, en "Chemical Engineers' Handbook, 3-234.
- Nonaka, M., Sayre, R.N. & Weaver, M.L. 1977. Am. Potato J., 54, 151.
- Ordóñez, C.R. 1971. Tecnología Alim., 5, 3.
- Ordóñez, C.R. 1977. Revista A.B.A., 230/31, 95.
- Ordóñez, C.R. & Limongelli, J.C. 1980. Curso de Post-Grado, "Calidad de papa (Solanum Tuberosum L.) como materia prima para la industria", Fac. de Agr., UBA.

- Ordóñez, C.R., Limongelli, J.C. & Alonso, S.A. 1981. Revista Fac. de Agr., UBA, en prensa.
- Ordóñez, C.R. & Russo, C.G. 1966. Rev. Fac. Agr. y Vet., UBA, 16, 47.
- Ordóñez, C.R. & Villeta, O.J. 1969. Tecnología Alim., 3, 3.
- Perry, R.H. & Chilton, C.H. 1973. Chemical Engineers' Handbook, 5ª Edición, 3-234.
- Pollock, C.J. & Rees, T.A. 1975. Phytochemistry, 14, 613.
- Porter, W., Fitzpatrick, T. & Talley, E. 1964. Am. Potato J., 41, 329.
- Potter, A. & McComb, E. 1957. Am. Potato J., 34, 342.
- Poulsen, P.B., Amotz, S. & Rugh, S. 1980; en "Food Process Engineering", Vol. II, "Enzyme Engineering in Food Processing" de Linko, P. & Larinkari, J., Cap. 11.
- Pressey, R. 1969. Am. Potato J., 46, 291.
- Pressey, R. 1970. Am. Potato J., 47, 245.
- Rao, M.A., Barnard, J. & Kenny, J.F. 1975. Trans. ASAE, 18, 1188.
- Reed, G. & Underkofler, L.A. 1966; en "Enzymes in Food Processing", pag. 52, Academic Press.
- Rodgers, J.L. Binsted, R. 1972; en "Quick Frozen Foods", pag. 349, Food Trade Press Ltd.
- Samotus, B. et al. 1974a. Potato Res., 17, 64; opus cit. Ora Smith, 1977, en "Potatoes: Production, Storing, Processing", Cap. 5, pag. 91, 2ª Edición.
- Samotus, B. et al. 1974b. Potato Res., 17, 82; opus cit. Ora Smith, 1977, en "Potatoes: Production, Storing, Processing", Cap. 5, pag. 91, 2ª Edición.
- Sarli, A.E. 1958 y 1976; en "Horticultura", editorial ACME y Centro de Estudiantes de Agronomía, UNLP, respectivamente.

- Schaal, B. 1955. Food Packer, 35(2), 34; opus cit. Talburt, W.F. & Ora Smith, 1975; en "Potato Processing", Cap. 11, 3°Edición.
- Schippers, P.A. 1976. Am. Potato J., 53, 152.
- Schiwimmer, S. 1953. J. Agr. Food Chem., 1, 1063.
- Schiwimmer, S. & Weston, W.J. 1956. J. Biol. Chem., 220, 143.
- Schiwimmer, S., Bevenue, A., Weston, W.J. & Potter, A.L. 1954. J. Agr. Food Chem., 2, 1284.
- Schiwimmer, S., Weston, W.J. & Potter, A.L. 1957. Am. Potato J., 34, 119.
- Shallenberger, R.S., Smith, O. & Treadway, R.H. 1959. J. Agr. Food Chem., 7, 274.
- Shaw, R. 1969. Am. Potato J., 46, 201.
- Sistrunk, W.A. 1977. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 102(4), 381.
- Smith, O. 1975; en "Potato Processing" de Talburt, W.F. & Ora Smith, Cap. 10, pag. 314.
- Somogyi, N. 1945. J. Biol. Chem., 160, 61.
- Stahl, R. 1977. Ph. D. Thesis, University Karlsruhe, Karlsruhe, West Germany.
- Stahl, R. & Loncin, M. 1979. J. Food Proc. & Preservation, 3, 213.
- Talburt, W.F. & Ora Smith. 1975; en "Potato Processing", Cap. 10-19, 3°Edición, The Avi Publishing Company.
- Talburt, W.F., Schiwimmer, S. & Burr, H. 1980; en "Potato Processing" de Talburt, W.F. & Ora Smith, Cap. 2, 3°Edición.
- Walter, W.M., Purcell, A.E. & Nelson, A.M. 1975. J. Food Sci., 40, 793.
- Watada, A.E. & Kunkel, R. 1955. Am. Potato J., 32, 132.
- Weast, R. 1976a ; en "Handbook of Chemistry and Physics, F60.
- Weast, R. 1976b ; en "Handbook of Chemistry and Physics, F49.

Weaver, M.L., Reeve, R.M. & Kueneman, R.W. 1975; en "Potato Processing"

de Talburt, W.F. & Ora Smith, Cap. 11, pag. 418.

Wilke, C.R. 1949. Chem. Eng. Progr., 45, 218.

Wilke, C.R. & Chang, P. 1955. A.I.Ch.E. Journal 1(6), 264.

Wilson, J.H. & Lindsay, A.M. 1969. Am. Potato J., 46, 323.

Wisler, J.R. 1968. Food Techn., 22, 98.

10. APENDICES

Apéndice A:

Para realizar un análisis de varianza de dos factores, R y C, se preparan los datos de acuerdo a la matriz:

	C_1	C_j	C_3	
R_1	$x_{1,1}$	$x_{1,j}$	$x_{1,3}$	T_{R_1}
.....				
R_i	$x_{i,1}$	$x_{i,j}$	$x_{i,3}$	T_{R_i}
.....				
R_{13}	$x_{13,1}$	$x_{13,j}$	$x_{13,3}$	$T_{R_{13}}$
	T_{C_1}	T_{C_j}	T_{C_3}	

donde: C_j = tratamientos (E; H+E; H)

R_i = cada concentración de glucosa inicial (C_0)

c = N° de tratamientos = 3

r = N° de concentraciones iniciales = 13

$$T_{C_j} = \sum_{i=1}^r x_{i,j}$$

$$T_{R_i} = \sum_{j=1}^c x_{i,j}$$

$$C_T = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c x_{i,j}^2}{N}$$

N = N° total de datos

ϕ = N° de grados de libertad

La tabla para el análisis de varianza se calculó de la siguiente forma:

ma:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	ϕ	S^2	F_{exp}
Tratamientos	$\Sigma T_{C_j}^2 / r - C_T$	c-1	S_c^2	S_c^2 / S_ϵ^2
Concentraciones	$\Sigma T_{R_i}^2 / c - C_T$	r-1	S_r^2	S_r^2 / S_ϵ^2
Residuo o Error	por diferencia	(c-1).(r-1)	S_ϵ^2	

$$\text{Total} \quad \Sigma_{i=1}^r \Sigma_{j=1}^c (x_{i,j})^2 - C_T \quad N-1$$

Cada varianza (S^2) se calculó como el cociente entre la suma de cuadrados y los grados de libertad correspondientes.

Luego se compararon los valores de F experimentales (F_{exp}) con los F teóricos buscados en tabla con los grados de libertad adecuados, para niveles de confianza del 95% ($F_{95\%}$) y 99% ($F_{99\%}$).

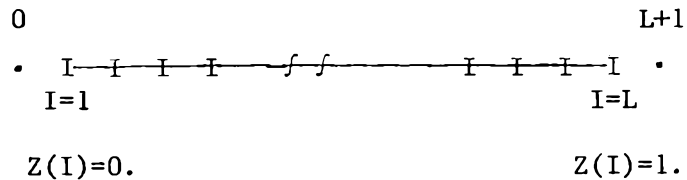
Si $F_{exp} > F_{99\%}$ el factor que se analizó presenta un efecto muy significativo.

Si $F_{exp} > F_{95\%}$ el efecto es significativo.

Si $F_{exp} < F_{95\%}$ se considera que el factor analizado no influye en la variación total observada.

Apéndice B: Resolución de la ecuación de transferencia de calor en términos de incrementos finitos.

Se eligió el siguiente tipo de grilla:



tomando los puntos "0" y "L+1" como puntos ficticios a los efectos del cálculo de las derivadas en los bordes.

Denotamos con el supraíndice "n" al tiempo actual, con "n+1" al tiempo incrementado y con el subíndice "i" la posición.

Aplicamos el método de Crank-Nicholson a la ecuación a la ecuación (12):

$$(1 - \Delta\tau.L/2) \eta_i^{n+1} = (1 + \Delta\tau.L/2) \eta_i^n \tag{B.1}$$

donde L es el operador:

$$L = \frac{2}{Z} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

Utilizando un esquema de derivadas centradas reescribimos nuestro problema en términos de incrementos finitos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \eta_i^{n+1} - \frac{\Delta\tau}{Z_i} \left(\frac{\eta_{i+1}^{n+1} - \eta_{i-1}^{n+1}}{2\Delta Z} \right) - \frac{\Delta\tau}{2} \left(\frac{\eta_{i+1}^{n+1} + \eta_{i-1}^{n+1} - 2\eta_i^{n+1}}{\Delta Z^2} \right) &= \\
 = \eta_i^n + \frac{\Delta\tau}{Z_i} \left(\frac{\eta_{i+1}^n - \eta_{i-1}^n}{2\Delta Z} \right) + \frac{\Delta\tau}{2} \left(\frac{\eta_{i+1}^n + \eta_{i-1}^n - 2\eta_i^n}{\Delta Z^2} \right) &\tag{B.2}
 \end{aligned}$$

Llamamos $R' = \Delta\tau/2\Delta Z$ y $S = R'/\Delta Z$ siendo:

$\Delta\tau$ = incremento de tiempo

ΔZ = incremento de posición

Reagrupamos la ecuación (B.2) obteniendo:

$$\begin{aligned} & (-R'/Z_i - S) \eta_{i+1}^{n+1} + (1 + 2S) \eta_i^{n+1} + (R'/Z_i - S) \eta_{i-1}^{n+1} = \\ & (R'/Z_i + S) \eta_{i+1}^n + (1 - 2S) \eta_i^n + (S - R'/Z_i) \eta_{i-1}^n \end{aligned} \quad (B.3)$$

Condición de simetría (ecuación 15):

$$\eta_0^n = \eta_2^n \quad ; \quad \forall n$$

Entonces (B.3) se convierte en:

$$(-2S) \eta_2^{n+1} + (1 + 2S) \eta_1^{n+1} = (2S) \eta_2^n + (1 - 2S) \eta_1^n \quad (B.4)$$

Condición de borde (ecuación 14):

$$\frac{\eta_{L+1}^{n+1} - \eta_{L-1}^{n+1}}{2\Delta Z} = Bi_c (1 - \eta_L^{n+1})$$

que aplicada en la ecuación (B.3) da:

$$\begin{aligned} & \eta_L^{n+1} (1 + S (2 + 2\Delta Z Bi_c) + 2\Delta Z Bi_c R'/Z_L) + \eta_{L-1}^{n+1} (-2S) = \\ & = \eta_L^n (1 - 2S - (R'/Z_L + S) 2\Delta Z Bi_c) + (R'/Z_L + S) 4\Delta Z Bi_c \end{aligned} \quad (B.5)$$

Las ecuaciones (B.3), (B.4) y (B.5) aplicadas en $I = 1$ hasta L constituyen la matriz tridiagonal resuelta mediante el algoritmo de Thomas. Las variables evaluadas en el tiempo "n" son conocidas, obteniéndose, entonces, las soluciones para el tiempo incrementado "n+1".

Apéndice C: Resolución del balance microscópico parcial de materia con generación de glúcidos reductores.

$$\text{Llamando a } N_i^n = \exp - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_o + \eta_i^n (T_f - T_o)}$$

podemos reescribir la ecuación (16) como:

$$\xi_i^{n+1} = \xi_i^n + \Delta t \cdot h_m^2 \cdot (N_i^n + N_i^{n+1}) / 2$$

donde $h_m^2 = R^2 \cdot A / (C_o \cdot \alpha)$

Apéndice D: Algoritmo de Thomas

Dado un sistema de ecuaciones:

$$a_1 x_2 + b_1 x_1 = e_1$$

$$a_2 x_3 + b_2 x_2 + d_2 x_1 = e_2$$

.....

$$a_i x_{i+1} + b_i x_i + d_i x_{i-1} = e_i$$

.....

$$b_L x_L + d_L x_{L-1} = e_L$$

Se pueden resolver las x_n incógnitas de la siguiente forma:

$$p_1 = b_1$$

$$g_1 = e_1/p_1$$

$$p_i = b_i - d_i \cdot q_{i-1}$$

$$q_i = a_i/p_i$$

$$g_i = (e_i - d_i \cdot g_{i-1})/p_i$$

$$x_L = g_L$$

$$x_{i-1} = g_{i-1} - q_{i-1} \cdot x_i \text{ } \left. \vphantom{x_{i-1}} \right\} \text{lazo de D}\emptyset \text{ inverso}$$

} lazo de D \emptyset directo

Apéndice E: Método de Simpson de Integración Numérica.

Para calcular la integral definida:

$$\int_a^b f(x) dx$$

donde $f(x)$ es una función dada por una tabla de valores equidistantes correspondientes a los valores de x ;ue resultan de dividir el intervalo de integración (a,b) en " n " partes iguales, se procede de la siguiente forma:

$$f(a) = y_0$$

$$f(b) = y_n$$

I = suma de las ordenadas de índice impar (y_1, y_3, \dots)

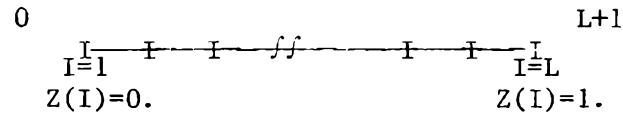
P = suma de las ordenadas de índice par (y_2, y_4, \dots)

$$\text{Area} \approx h (y_0 + y_n + 4I + 2P)/3$$

donde $h = (b - a)/n$; siendo " n " un número par.

Apéndice F: Resolución de la ecuación de transferencia de materia con simultánea hidrólisis en términos de incrementos finitos.

Se eligió el siguiente tipo de grilla:



tomando los puntos "0" y "L+1" como puntos ficticios a los efectos del cálculo de las derivadas en el centro y borde.

Denotamos con el supraíndice "n" al tiempo actual, con "n+1" al tiempo incrementado y con el subíndice "i" la posición.

Aplicamos el método de Crank-Nicholson a la ecuación (25):

$$(1 - \Delta\tau L/2) \omega_i^{n+1} = (1 + \Delta\tau L/2) \omega_i^n \tag{F.1}$$

donde L es el operador:

$$L = \frac{2Le_o D_i^*}{z} \frac{\partial}{\partial z} + Le_o D_i^* \frac{\partial^2}{\partial z^2} + Le_o \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial D_i^*}{\partial z} - \frac{R^2 k_i'}{C_o \alpha}$$

Utilizando un esquema de derivadas centradas reescribimos nuestro problema en términos de incrementos finitos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \omega_i^{n+1} - \frac{\Delta\tau}{2} \frac{2Le_o D_i^{*n+1}}{z_i} \frac{(\omega_{i+1}^{n+1} - \omega_{i-1}^{n+1})}{2\Delta z} + Le_o D_i^{*n+1} \frac{(\omega_{i+1}^{n+1} - 2\omega_i^{n+1} + \omega_{i-1}^{n+1})}{\Delta z^2} + \\
 + Le_o \frac{(\omega_{i+1}^{n+1} - \omega_{i-1}^{n+1}) (D_{i+1}^{*n+1} - D_{i-1}^{*n+1})}{2\Delta z} - \frac{R^2 k_i'^{n+1}}{C_o \alpha} =
 \end{aligned} \tag{F.2}$$

$$\begin{aligned}
 &= \omega_i^n + \frac{\Delta\tau}{2} \frac{2\text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n}}{Z_i} \frac{(\omega_{i+1}^n - \omega_{i-1}^n)}{2\Delta Z} + \text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n} \frac{(\omega_{i+1}^n - 2\omega_i^n + \omega_{i-1}^n)}{\Delta Z^2} + \\
 &+ \text{Le}_o \frac{(\omega_{i+1}^n - \omega_{i-1}^n) (\mathcal{D}_{i+1}^{*n} - \mathcal{D}_{i-1}^{*n})}{2\Delta Z} - \frac{R^2 k_i^n}{C_o \alpha}
 \end{aligned} \tag{F.2}$$

Llamamos $R' = \Delta\tau/2\Delta Z$ y $S = R'/\Delta Z$ siendo:

$\Delta\tau$ = incremento de tiempo

ΔZ = incremento de posición

Reagrupamos la ecuación (F.2) obteniendo:

$$\begin{aligned}
 & (- R' \text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n+1} / Z_i - S \text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n+1} - S \text{Le}_o \mathcal{D}_{i+1}^{*n+1} / 4 + S \text{Le}_o \mathcal{D}_{i-1}^{*n+1} / 4) \omega_{i+1}^{n+1} + \\
 & + (1 + 2S \text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n+1}) \omega_i^{n+1} + (\text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n+1} (R'/Z_i - S) + S \text{Le}_o (\mathcal{D}_{i+1}^{*n+1} - \mathcal{D}_{i-1}^{*n+1}) / 4) \omega_{i-1}^{n+1} \\
 & = (\text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n} (R'/Z_i + S) + S \text{Le}_o (\mathcal{D}_{i+1}^{*n} - \mathcal{D}_{i-1}^{*n}) / 4) \omega_{i+1}^n + \\
 & + (1 - 2S \text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n}) \omega_i^n + (\text{Le}_o \mathcal{D}_i^{*n} (S - R'/Z_i) + S \text{Le}_o (\mathcal{D}_{i-1}^{*n} - \mathcal{D}_{i+1}^{*n}) / 4) \omega_{i-1}^n + \\
 & - \Delta\tau \text{Le}_o \text{Da}_{II} (\exp(- A_r / (1 - \beta\eta_i^{n+1})) + \exp(- A_r / (1 - \beta\eta_i^n))) / 2
 \end{aligned} \tag{F.3}$$

Condición de simetría (ecuación 27):

$$\omega_0^n = \omega_2^n \quad ; \quad \mathcal{D}_0^{*n} = \mathcal{D}_2^{*n} \quad ; \quad \forall n$$

Entonces (F.3) se convierte en :

$$(- \text{Le}_o \mathcal{D}_1^{*n+1} 2S) \omega_2^{n+1} + (1 + 2S \text{Le}_o \mathcal{D}_1^{*n+1}) \omega_1^{n+1} = \tag{F.4}$$

$$= (2SLe_o \mathcal{D}_1^{*n}) \omega_2^n + (1 - 2SLe_o \mathcal{D}_1^{*n}) \omega_1^n + \quad (F.4)$$

$$- \Delta\tau Le_o Da_{II} (\exp(-A_r/(1 - \beta\eta_1^{n+1})) + \exp(-A_r/(1 - \beta\eta_1^n)))/2$$

Condición de borde (ecuación 28):

$$\frac{\omega_{L+1}^{n+1} - \omega_{L-1}^{n+1}}{2\Delta Z} = \frac{Bi_m (1 - \omega_L^{n+1})}{0.8\mathcal{D}_L^{*n+1}}$$

que aplicada en la ecuación (F.3) da:

$$\begin{aligned} & (2\Delta Z Bi_m Le_o (\mathcal{D}_L^{*n+1} (R'/Z_L + S) + S (\mathcal{D}_L^{*n+1} - \mathcal{D}_{L-1}^{*n+1})/2)/(0.8\mathcal{D}_L^{*n+1}) + \\ & + 1 + 2SLe_o \mathcal{D}_L^{*n+1}) \omega_L^{n+1} + (-2SLe_o \mathcal{D}_L^{*n+1}) \omega_{L-1}^{n+1} = \\ & = (1 - 2SLe_o \mathcal{D}_L^{*n} - 2\Delta Z Bi_m Le_o (\mathcal{D}_L^{*n} (R'/Z_L + S) + \\ & + S (\mathcal{D}_L^{*n} - \mathcal{D}_{L-1}^{*n})/2)/(0.8\mathcal{D}_L^{*n})) \omega_L^n + (2Le_o \mathcal{D}_L^{*n} S) \omega_{L-1}^n + \\ & + 2\Delta Z Bi_m Le_o (\mathcal{D}_L^{*n+1} (R'/Z_L + S) + S (\mathcal{D}_L^{*n+1} - \mathcal{D}_{L-1}^{*n+1})/2)/(0.8\mathcal{D}_L^{*n+1}) + \\ & + 2\Delta Z Bi_m Le_o (\mathcal{D}_L^{*n} (R'/Z_L + S) + S (\mathcal{D}_L^{*n} - \mathcal{D}_{L-1}^{*n})/2)/(0.8\mathcal{D}_L^{*n}) + \\ & - \Delta\tau Le_o Da_{II} (\exp(-A_r/(1 - \beta\eta_L^{n+1})) + \exp(-A_r/(1 - \beta\eta_L^n)))/2 \end{aligned} \quad (F.5)$$

ya que se considera: $(\mathcal{D}_{L+1}^{*n} - \mathcal{D}_L^{*n})/\Delta Z = (\mathcal{D}_L^{*n} - \mathcal{D}_{L-1}^{*n})/\Delta Z$; $\forall n$

Las ecuaciones (F.3), (F.4) y (F.5) aplicadas en $f = 1$ hasta L constituyen la matriz tridiagonal resuelta mediante el algoritmo de Thomas. Las variables evaluadas en el tiempo "n" son conocidas, obteniéndose entonces las soluciones para el tiempo incrementado "n+1".

Apéndice G: Coeficientes de Difusión en Alimentos

La utilización de coeficientes de difusión en sistemas alimentarios permite el uso de distintos tipos de definiciones lo que en muchos casos conduce a importantes confusiones cuando se trata de comparar coeficientes obtenidos por distintos autores.

En términos generales puede decirse que la principal causa en la generación de distintos tipos de coeficientes es la definición de las concentraciones a utilizar.

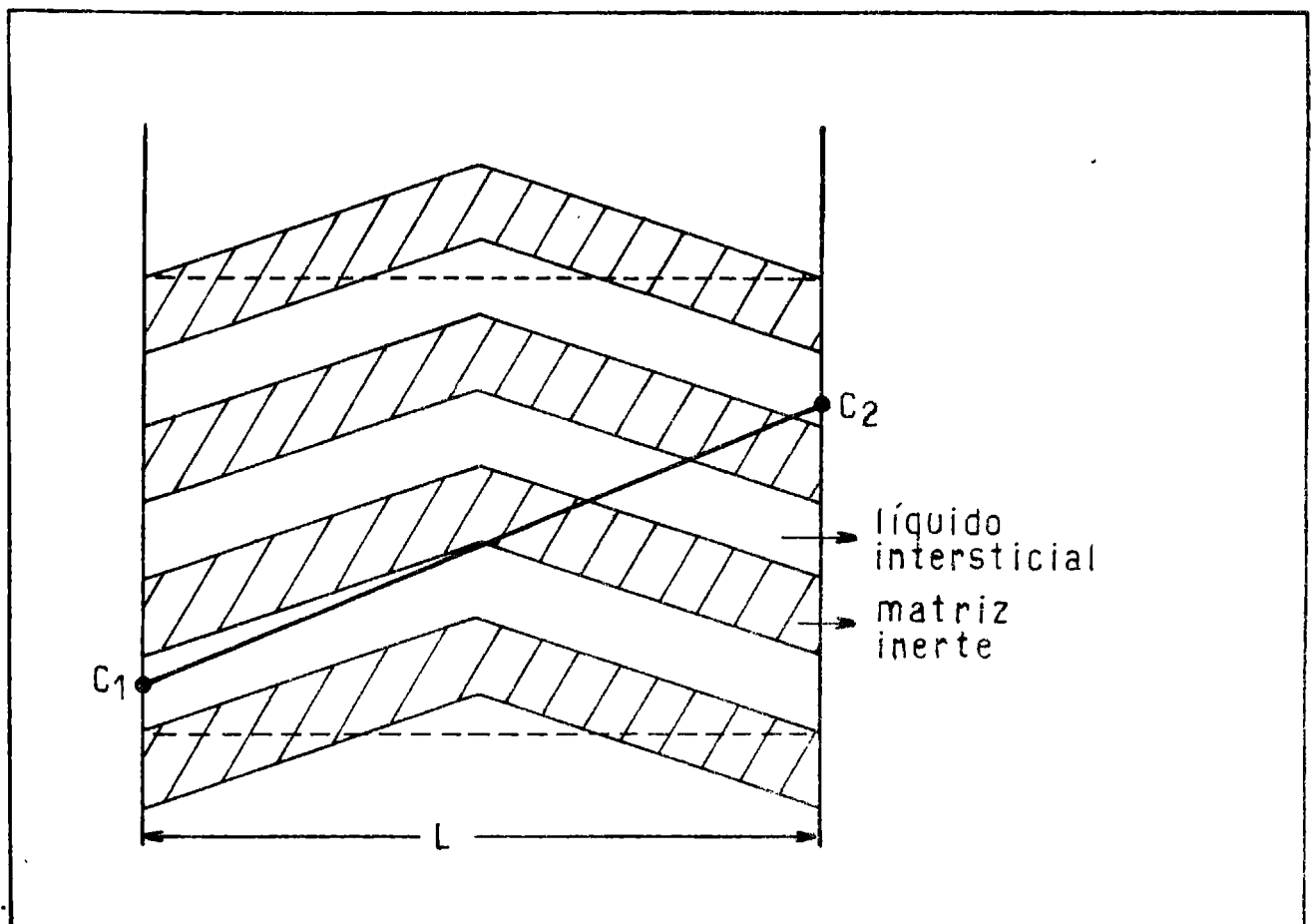
Es así que resulta común expresar coeficientes de difusión "efectivos" o en otros casos "aparentes" sin que se indique la base de concentración que define la ecuación de flujo.

A efectos de clarificar los coeficientes obtenidos en este trabajo y a su vez facilitar la comparación con resultados de bibliografía se definirán a continuación las ecuaciones de flujo para el sistema simplificado de la Figura 26. En dicho sistema se acepta la existencia de una matriz sólida que no interacciona con el soluto y solvente que ocupa sus poros. Por su parte este espacio resulta, según se advierte en el modelo simplificado, identificable a través de una porosidad ϵ' (asimilable aproximadamente con el contenido de agua del alimento) y de un factor de tortuosidad Ω que considera la mayor trayectoria que debe recorrer el soluto al atravesar la distancia L .

Sobre la base del modelo de estructura porosa altamente simplificado que se presenta en la Figura 26 resulta posible escribir la ecuación de flujo difusivo unidireccional de un componente A como:

$$w_A^{(m)} = D_{AB} \epsilon' A_T \Delta C / (\Omega L) \quad (G.1)$$

Figura 26



donde la concentración C corresponde expresarla en moles de soluto / cm^3 de líquido intersticial.

A su vez cabe la posibilidad de definir un coeficiente de difusión efectivo (Bird et al., 1964) según:

$$w_A^{(m)} = \mathcal{D}_{ef} A_T \Delta C / L \quad (G.2)$$

donde como puede verse comparando las ecuaciones (G.1) y (G.2) es:

$$\mathcal{D}_{ef} = \mathcal{D}_{AB} \varepsilon' / \Omega \quad (G.3)$$

Este tipo de coeficiente ha sido ampliamente utilizado para el caso de flujo de gases en materiales porosos.

Sin embargo, para los alimentos donde no siempre está clara la falta de interacción entre el sólido y la fase líquida suele utilizarse otro tipo de coeficiente que a los efectos de este trabajo llamaremos "aparente" (aunque existe bibliografía donde con ese nombre se menciona el aquí llamado efectivo (Stahl & Loncin, 1979)), definido según:

$$w_A^{(m)} = \mathcal{D}_{ap} A_T \Delta C' / L \quad (G.4)$$

donde C' es la concentración expresada en moles de soluto / cm^3 de alimento.

Obviamente, para el caso en que no exista interacción sólido-solución las concentraciones de las ecuaciones (G.2) y (G.4) estarán vinculadas por:

$$C' = \varepsilon' C \quad (G.5)$$

De donde introduciendo (G.5) en (G.4) y comparando con (G.1) resulta:

$$\mathcal{D}_{ap} = \mathcal{D}_{AB} / \Omega \quad (G.6)$$

El coeficiente aparente \mathcal{D}_{ap} es el utilizado como \mathcal{D}_G en el presente trabajo.

11. PROGRAMA

```
C PROGRAMA QUE CALCULA LA TRANSFERENCIA DE CALOR CON SIMULTANEA
C REACCION QUIMICA
  DIMENSION T(101),G(101),EK(101,2),AA(101),BB(101),Z(101),DD(101),
  1EE(101),P(101),Q(101),GG(101)
  READ(1,17)RA,RO,CP,ALFA
17  FORMAT(4E15.8)
  READ(1,91)L
91  FORMAT(I3)
  READ(1,10)HC,CT,RG
10  FORMAT(3E15.8)
  WRITE(11,13)CT
13  FORMAT(1H0,10HCOND.TERM=E15.8)
  WRITE(11,12)ALFA,RO,CP,HC
12  FORMAT(1H ,5HALFA=E15.8,5X,3HRO=E15.8,5X,3HCP=E15.8,5X,2HN=E15.8)
  WRITE(11,500) RA,RG,L
500  FORMAT(1H ,3HRA=E15.8, 5X, 3HRG=E15.8,5X,2NL=I3)
  READ(1,11)DELTZ,DELTT
11  FORMAT(2E15.8)
  READ(1,11)AKF,EA
  WRITE(11,15)DELTZ,DELTT
15  FORMAT(1H ,6HDELTZ=E15.8,20X,6HDELTT=E15.8)
  WRITE(11,16) AKF,EA
20  READ(1,17,END=999)CO,TO,TF,TF
  WRITE(11,18)CO,TO,TF
18  FORMAT(1H0,3HCO=E15.8,5X,3HTO=E15.8,5X,3HTF=E15.8)
16  FORMAT(1H ,3HCF=E15.8,20X,10HENERG.ACT=E15.8)
  BIC=HC*RA/CT
  HMCA=RA**2*AKF*DELTT/2.
  HMCA=HMCA/(ALFA*CO)
  R=DELTT/(2.*DELTZ)
  S=R/DELTZ
  TT=0.
  Z(1)=0.
  DO 99 I=1,L
99  T(I)=0.
  LL=L-1
  DO 100 I=1,L
100 G(I)=1.
  DO 170 I=1,L
  EK(I,1)=1./(TO+T(I))*(TF-TO)
  EK(I,1)=-EK(I,1)*EA/RO
170 EK(I,1)=EXP(EK(I,1))
59  FORMAT(1H ,4HTAU=E14.7)
```

```
      DO 105 I=2,L
105  Z(I)=Z(I-1)+DELTZ
      BZ=BIC*DELTZ
      A=R/Z(L)+S
      AA(1)=-2.*S
      BB(1)=1.+2.*S
      BB(L)=1.+S*(2.+2.*BZ)+2.*BZ*R/Z(L)
      DD(L)=-2.*S
      DO 200 I=2,LL
      AA(I)=-(R/Z(I))-S
      BB(I)=1.+2.*S
200  DD(I)=R/Z(I)-S
      P(1)=BB(1)
      DO 240 I=1,LL
      Q(I)=AA(I)/P(I)
240  P(I+1)=BB(I+1)-DD(I+1)*Q(I)
      M=1
300  TT=TT+DELTT
      EE(1)=T(2)*2.*S+T(1)*(1.-2.*S)
      EE(L)=T(L-1)*2.*S+T(L)*(1.-2.*S-A*2.*BZ)
      EE(L)=EE(L)+A*4.*BZ
      DO 210 I=2,LL
      EE(I)=T(I-1)*(S-R/Z(I))+T(I)*(1.-2.*S)
210  EE(I)=EE(I)+T(I+1)*(R/Z(I)+S)
      GG(1)=EE(1)/P(1)
      DO 230 I=2,L
230  GG(I)=(EE(I)-DD(I)*GG(I-1))/P(I)
      T(L)=GG(L)
      DO 250 I=1,LL
      J=L-I
250  T(J)=GG(J)-Q(J)*T(J+1)
      DO 160 I=1,L
      EK(I,2)=1./((T0+T(I))*(TF-T0))
      EK(I,2)=-EK(I,2)*EA/RG
160  EK(I,2)=EXP(EK(I,2))
      DO 180 I=1,L
180  G(I)=G(I)+HMCA*(EK(I,1)+EK(I,2))
      IF(TT.GT.TTF)GO TO 900
      DO 220 I=1,L
220  EK(I,1)=EK(I,2)
      IF (M.LY.10) GO TO 320
      WRITE(11,59) TT
      WRITE(11,70) (T(I),I=1,L,5)
70  FORMAT (1H ,6(3X,E15.8))
      M=1
```

```
      GO TO 300
320  M=M+1
      GO TO 300
900  CMEDIA=SIM(G,Z,L,DELTZ)*CD
      WRITE(11,59) TT
      WRITE(11,310)CMEDIA
310  FORMAT(1H ,11HCONC.MEDIA=E15.7)
      GO TO 20
999  STOP
      END
```

```
C METODO DE INTEGRACION NUMERICA DE SIMPSON
  FUNCTION SIM(T,Z,N1,DEL)
  DIMENSION T(101),Z(101)
  SUM=T(1)*(Z(1)**2)+T(N1)*(Z(N1)**2)
  NF=N1-1
  SUI=0.
  SUP=0.
  DO 1 I=2,NF,2
1  SUI=SUI+T(I)*(Z(I)**2)
  NF=NF-1
  DO 2 I=3,NF,2
2  SUP=SUP+T(I)*(Z(I)**2)
  SIM=4.*SUI+2.*SUP+SUM
  SIM=(DEL*SIM)
  RETURN
  END
```

```
C PROGRAMA QUE CALCULA LA TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA CON
C SIMULTANEA REACCION QUIMICA
      DIMENSION T(101),G(101),EK(101,2),AA(101),BB(101),Z(101),
      1DD(101),EE(101),P(101),Q(101),GG(101),A2(101),B2(101),D2(101),
      2P2(101),Q2(101),E2(101),DF(101),G2(101)
      READ(1,17)RA,RO,CP,ALFA
17  FORMAT(4E15.8)
      READ(1,91)L
91  FORMAT(I3)
      READ(1,10)HC,CT,RG
10  FORMAT(3E15.8)
      WRITE(11,13)CT
13  FORMAT(1H ,10HCOND.TERM=E15.8)
      WRITE(11,12)ALFA,RO,CP,HC
      WRITE(11,83) RA, RG, L
83  FORMAT (1H , 3HRA=E15.8,10X,3HRG=E15.8,10X,2HL=I3)
12  FORMAT(1H , 5HALFA=E15.8,5X,3HRO=E15.8,5X,3HCP=E15.8,5X2HH=E15.8)
      READ(1,11)DELTZ,DELTT
11  FORMAT(2E15.8)
      WRITE(11,15)DELTZ,DELTT
15  FORMAT(1H , 6HDELTZ=E15.8,20X,6HDELTT=E15.8)
      READ(1,11)AKF,EA
      WRITE(11,16)AKF,EA
16  FORMAT(1H , 3HKF=E15.8,20X,10HENERG.ACT=E15.8)
22  FORMAT(1H , 14HCOEF.DIF(20C)=E15.8,10X,3HKM=E15.8)
20  READ(1,17,END=999)CO,TO,TF,TTF
      WRITE(11,18)CO,TO,TF
18  FORMAT(1H0,3HCO=E15.8,5X,3HTO=E15.8,5X,3HTF=E15.8)
      READ(1,11)DEF,AKM
      WRITE (11,22) DEF,AKM
      M=1
      C1=CO
      CO=CO*RO/1000.
      AKFP=AKF*RO/1000.
      PI=TO/TF
      BIC=HC*RA/CT
      R=DELTT/(2.*DELTZ)
      S=R/DELTZ
      HMCA=RA**2*AKFP/CO
      TA=1.00000
      ALEW=DEF/ALFA
      HMCA=HMCA*DELTT/(2.*ALFA)
      SAL=S*ALEW
```

```
BIM=RA*AKM/DEF
TT=0.000
Z(1)=0.
DO 99 I=1,L
99 T(I)=0.
LL=L-1
DO 100 I=1,L
100 G(I)=0.
DO 330 I=1,L
330 DF(I)= DIF(DEF,T(I),TO,TF)
DO 170 I=1,L
EK(I,1)= TO-(TO-TF)*T(I)
EK(I,1)= -1./EK(I,1)
EK(I,1)= EK(I,1)*EA/RG
170 EK(I,1)= EXP(EK(I,1))
59 FORMAT (1H ,4HTAU=E14.7)
DO 105 I=2,L
105 Z(I)= Z(I-1)+DELTZ
BZ= BIC* DELTZ
A=R/Z(L) + S
AA(1)= -2.*S
BB(1)= 1.+2.*S
BB(L)= 1.+S*(2.+ 2.*BZ)+2.*BZ*R/Z(L)
DD(L)= -2.*S
DO 200 I=2,LL
AA(I)= -(R/Z(I))-S
BB(I)= 1.+2.*S
200 DD(I)= R/Z(I)-S
P(1)=BB(1)
DO 240 I=1,LL
Q(I)= AA(I)/P(I)
240 P(I+1)= BB(I+1)-DD(I+1)*Q(I)
M=1
300 TT=TT+DELTT
E2(1)= G(2)*(2.*SAL*DF(1))+G(1)
E2(1)=E2(1)-G(1)*(2.*SAL*DF(1))
E2(L)= G(LL)*2.*SAL*DF(L)
AX= DF(L)* A + S*(DF(L)-DF(LL))/2.000
AX=-AX * 2.*DELTZ*BIM*ALEW/(DF(L)*0.8)
E2(L)= E2(L)+ G(L)*(AX+1.-2.*SAL*DF(L))
E2(L)= E2(L) -AX
DO 420 I=2,LL
AUX= (DF(I+1)-DF(I-1))*SAL/4.
AUX1= AUX +(R/Z(I)+S)*ALEW*DF(I)
E2(I)= G(I+1) *AUX1
```

```
AUX1= (S-R/Z(I))*ALEW*DF(I)    AUX
420 E2(I)= E2(I) + G(I-1) * AUX1+ G(I)*(1.-2.*SAL*DF(I))
    EE(1)= T(2)*2.*S+T(1)*(1.-2.*S)
    EE(L)= T(L-1)*2.*S+T(L)*(1.-2.*S-A*2.*BZ)
    EE(L)= EE(L)+A*4.*BZ
    DO 210 I=2,LL
    EE(I)= T(I-1)*(S-R/Z(I))+ T(I)*(1.-2.*S)
210 EE(I)= EE(I)+T(I+1)*(R/Z(I)+S)
    GG(1)= EE(1)/P(1)
    DO 230 I=2,L
230 GG(I)= (EE(I)-DD(I)*GG(I-1))/P(I)
    T(L)= GG(L)
    DO 250 I=1,LL
    J=L-I
250 T(J)= GG(J)-Q(J)*T(J+1)
    DO 350 I=1,L
350 DF(I)= DIF(DEF,T(I),TO,TF)
    A2(1)= -2.*SAL*DF(1)
    B2(1)= -A2(1)+1.
    D2(L)= -2.*SAL*DF(L)
    B2(L)= A *DF(L)+S*( DF(L)-DF(LL))/2.00
    B2(L)= B2(L)* 2.*DELTA*BIM*ALEW/( DF(L)*0.8)
    B2(L)= B2(L) + 1.- D2(L)
    DO 400 I=2,LL
    AUX= DF(I-1)-DF(I+1)
    AUX= AUX*SAL/4.
    A2(I)= AUX-ALEW*DF(I)*(R/Z(I)+S)
    B2(I)= 1.+2.*SAL*DF(I)
400 D2(I)= ALEW*DF(I)*(R/Z(I)-S)    AUX
    P2(1)= B2(1)
    DO 440 I=1,LL
    Q2(I)= A2(I)/P2(I)
440 P2(I+1)= B2(I+1)- D2(I+1)*Q2(I)
    DO 160 I=1,L
    EK(I,2)= TO-(TO-TF)*T(I)
    EK(I,2)=-1./EK(I,2)
    EK(I,2)= EK(I,2)*EA/ RB
160 EK(I,2)= EXP(EK(I,2))
    DO 460 I=1,L
460 E2(I)= E2(I)- HMDA* (EK(I,1)+EK(I,2))
    AUX= DF(L)*(R+S) + S*(DF(L) -DF(LL))/2.00
    AUX= AUX*2.*DELTA*BIM*ALEW/( DF(L)*0.8)
    E2(L)= E2(L) + AUX
    G2(1)= E2(1)/P2(1)
    DO 430 I=2,L
```

```
430 G2(I)= (E2(I)-D2(I)*G2(I-1))/P2(I)
      G(L)=G2(L)
      DO 450 I=1,LL
        J=L-I
450  G(J)= G2(J)-Q2(J)*G(J+1)
      IF (TT.GT.TTF) GO TO 900
      DO 220 I=1,L
220  EK(I,1)= EK(I,2)
      IF (M.LT.60 )GO TO 320
      WRITE(11,59) TT
      WRITE(11,500) (G(I),I=1, L,10)
      CMEDIA=SIM(G,Z,L,DELTZ)*C1
      CMEDIA=-CMEDIA+C1
      WRITE(11,310) CMEDIA
      M=1
      GO TO 300
320  M=M+1
      GO TO 300
900  CMEDIA=SIM(G,Z,L,DELTZ)*C1
      CMEDIA=-CMEDIA+C1
      WRITE(11,59) TT
      WRITE(11,500) (G(I),I=1, L,10)
500  FORMAT (1H ,4HCONC,6(3X,E15.8))
      WRITE(11,310) CMEDIA
310  FORMAT (1H ,11HCONC.MEDIA=E15.7,5X,20HUNIDADES=UMOL/GRPAPA)
      GO TO 20
999  STOP
      END
```

```
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION
FUNCTION DIF(DEF,T,TO,TF)
TEMP=TO-(TO-TF)*T
DIF=-1.3272*(293.16-TEMP)
DIF=DIF + 0.001053*(TEMP-293.16)**2
DIF=DIF / (TEMP-293.16+105.)
DIF=DIF / 0.34429448
DIF=EXP(DIF)
DIF= DIF*TEMP/293.16
*RETURN
END
```