

## **1. Objetivo del proyecto.**

El objetivo principal de este proyecto es la exposición de una serie de herramientas matemáticas utilizadas para la obtención de un modelo matemático adecuado para predecir la calidad de productos hortofrutícolas envasados en atmósferas modificadas, con el fin de aumentar la vida comercial de dichos productos y que a su vez mantengan una calidad óptima manteniendo su valor comercial en el tiempo.

Se ha trabajado con tres parámetros principales, la temperatura y las concentraciones de  $O_2$  y  $CO_2$ , con los que variando sus valores en productos envasados en atmósferas modificadas, obtenemos ciertas variables que podrán o no depender de dichos parámetros. Para el análisis de la dependencia de las variables utilizamos la técnica ANOVA de Análisis de la Varianza, técnica estadística que fue introducida para obtener de forma rigurosa la dependencia entre las variables de experimentos agronómicos y que posteriormente se extendió a otras ramas de la ciencia. Una vez confirmada su dependencia, tendremos que buscar de que tipo es, lineal, cuadrática, exponencial, etc.

Para obtener las ecuaciones del modelo nos basaremos en la ecuación cinética de Michaelis-Menten, utilizando también la ecuación de Arrhenius para describir la dependencia entre la temperatura y los parámetros de dicho modelo. Esto nos llevará a la exposición del modelo propiamente dicho, que necesitará de métodos de aproximación de ecuaciones diferenciales como los Runge-Kutta, que no es sólo un método sino una importante familia de métodos iterativos tanto implícitos como explícitos para aproximar las soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias. Un miembro de la familia de los métodos Runge-Kutta es usado tan comúnmente que a menudo es referenciado como "RK4" o como "el método Runge-Kutta", este último será el que expondremos en el proyecto, utilizando MATLAB como software para realizar las iteraciones necesarias y llegar al porcentaje de producto afectado.

Por último, para la obtención de los valores óptimos de las variables resolveremos un problema variacional donde toman importancia las técnicas variacionales que adjuntamos en el Anexo IV, que nos dará las ternas de temperatura y concentraciones de  $O_2$  y  $CO_2$  que optimizarán el porcentaje de producto no afectado.

## 2. Definición y fundamentos.

La conservación en atmósfera modificada consiste en envasar los productos hortofrutícolas refrigerados con una película plástica, relativa y selectivamente permeable a los gases, para conseguir una atmósfera alrededor del producto durante la conservación, modificada respecto del aire (78.08 N<sub>2</sub>, 20.95 O<sub>2</sub>, 0.03 CO<sub>2</sub>, 0.94 Gases nobles), en particular empobrecida en O<sub>2</sub> y vapor de agua.

La base física de la técnica de atmósfera modificada se sustenta en el hecho de que determinadas envolturas constituidas por membranas de polímeros plásticos sintéticos de características altamente selectivas al paso de los gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) les confiere la propiedad de barrera semipermeable, que permite regular adecuadamente los intercambios gaseosos entre el órgano vegetal (vivo) y el ambiente que lo rodea, originados en la respiración del producto, de manera que se genere y establezca una atmósfera favorable para su supervivencia.

A diferencia de otros productos perecederos refrigerados que están envasados en atmósfera modificada, las frutas y hortalizas frescas continúan respirando después de ser recolectadas, y en consecuencia en cualquier empaquetado posterior debe tener en cuenta esta actividad respiratoria.

La respiración es un fenómeno bioquímico muy complejo según el cual los carbohidratos, polisacáridos, ácidos orgánicos y otras fuentes de energía son metabolizados en moléculas más simples con producción de calor. Los productos de la respiración aerobia son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y vapor de agua, mientras que los productos de la fermentación tales como etanol, acetaldehído y ácidos orgánicos se producen durante la respiración aerobia.

La respiración está afectada por numerosas propiedades intrínsecas de los productos frescos así como por diferentes factores extrínsecos, pero generalmente hablando, la vida útil alcanzable por un producto empaquetado en atmósfera modificada es inversamente proporcional a la intensidad de la respiración.

La reducción en O<sub>2</sub> y el enriquecimiento en CO<sub>2</sub> son consecuencias naturales del desarrollo de la respiración cuando las frutas y hortalizas frescas se almacenan en un envase o contenedor herméticamente cerrado.

Estas modificaciones en la composición de la atmósfera provocan un descenso en la intensidad de respiración del material vegetal.

Si el producto está encerrado en un film impermeable, los niveles de oxígeno en el interior del paquete, podrían descender a concentraciones muy bajas en las que se podría iniciar la respiración anaerobia. La anaerobiosis, con acumulación de etanol, acetaldehído y ácidos orgánicos normalmente se asocia con olores y sabores y con una marcada degradación en calidad del producto. Además, existe un riesgo de crecimiento de organismos patógenos anaerobios, como *Clostridium Botulinum*. Por lo tanto se recomienda un mínimo del 2-3% O<sub>2</sub>, para asegurar que no se crean condiciones potencialmente peligrosas.

A la inversa, si las frutas y hortalizas se encierran en un film con excesiva permeabilidad se producirá poca o ninguna modificación de la atmósfera en el interior del envase. Además, las pérdidas de humedad podrían provocar el marchitamiento y pérdida indeseable de la frescura, y por lo tanto los "films" totalmente permeables son inadecuados para el envasado de los productos frescos.

Sin embargo, si se selecciona un film de adecuada permeabilidad intermedia, se establece una adecuada atmósfera modificada de equilibrio cuando las intensidades de transmisión de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a través del paquete son iguales a la intensidad de respiración del producto. La atmósfera modificada de equilibrio exactamente alcanzada dependerá necesariamente de la actividad respiratoria intrínseca del producto, pero podría estar fuertemente influenciada por diferentes factores extrínsecos.

Es necesario optimizar estos factores para cada producto de modo que se puedan alcanzar completamente los beneficios del envasado en atmósfera modificada.

### **3. Modalidades de modificación de la atmósfera.**

Las modalidades de modificación de la composición de la atmósfera son muy variadas según el objetivo que se pretenda alcanzar:

- Adecuar el tratamiento a las necesidades fisiológicas del fruto.
- Obtener una determinada finalidad comercial.
- Mejorar la calidad en la conservación.
- Prolongar la conservación.
- Acelerar la maduración.
- Favorecer el transporte.
- Efectos funguicidas o insecticidas.

Las atmósferas modificadas se pueden crear tanto pasivamente por el propio producto o intencionadamente por empaquetado activo.

#### **3.1. Atmósfera modificada pasiva.**

Las atmósferas modificadas pueden desarrollarse pasivamente en el interior de un envase herméticamente cerrado como resultado de la respiración del producto, es decir, consumo de  $O_2$  y producción de  $CO_2$ . Si las características de respiración de un producto están adecuadamente ajustadas a los valores de permeabilidad del film, se puede crear pasivamente una beneficiosa atmósfera modificada en el interior del envase.

Si se elige un film de una adecuada permeabilidad intermedia, se establecerá una atmósfera modificada de equilibrio cuando las intensidades de transmisión del  $O_2$  y del  $CO_2$  a través del envase sean iguales a la intensidad de respiración del producto. Es importante no seleccionar films de insuficiente permeabilidad por los riesgos de crear condiciones anaerobias y/o niveles peligrosamente elevados de  $CO_2$ .

#### **3.2. Empaquetado activo.**

Pueden existir circunstancias en las que es deseable establecer activamente y ajustar la atmósfera en el interior de un paquete con el producto, y esto se puede realizar empleando las técnicas de empaquetado activo.

Realizando un ligero vacío y reemplazando la atmósfera del interior del paquete por una mezcla adecuada de  $O_2$ ,  $CO_2$  y  $N_2$  se puede establecer una atmósfera modificada de equilibrio mas rápidamente que por generación de forma pasiva.

Otra técnica de empaquetado activo es el empleo de eliminadores / emisores de  $O_2$ ,  $CO_2$  o etileno. Estos eliminadores / emisores son capaces de establecer rápidamente la atmósfera modificada de equilibrio en los paquetes de producto herméticamente cerrados. Sin embargo, el empleo de eliminadores de  $O_2$  con la elevada humedad de los productos envasados podría agravar el desarrollo de condiciones anaeróbicas indeseables y esto no es recomendable.

Además los eliminadores de etileno pueden ayudar o asegurar el retraso del característico incremento de la intensidad respiratoria de los frutos climatéricos.

También los eliminadores de  $CO_2$  pueden evitar la creación de niveles peligrosos de  $CO_2$ , y las indeseables condiciones que se pueden producir para algunos productos durante la modificación pasiva de la atmósfera del producto empaquetado.

En consecuencia pueden generarse distintas composiciones de atmósferas entre las que pueden citarse las mezclas:

- De  $N_2$  y  $O_2$  enriquecidas o no con  $CO_2$ .
- De aire y  $CO_2$ .
- De aire y  $O_3$ .
- De aire y  $O_2$ .
- De aire y  $SO_2$ .
- De  $N_2$  y muy poco  $O_2$ .
- De aire y  $C_2H_4$ .
- De aire y  $CO$ .

En relación con las mezclas más utilizadas en la práctica de la conservación hortofrutícola en fresco, se pueden establecer al menos cuatro diferentes tipos de atmósferas:

- Tipo I: atmósferas con concentraciones elevadas en  $O_2$  y en  $CO_2$ , tales que la suma de ambas sea el 21% (p. ej. 13%  $O_2$  y 8%  $CO_2$ )
- Tipo II: atmósferas con relativamente elevadas concentraciones de  $O_2$  y muy bajas de  $CO_2$  (p. ej. 10-12%  $O_2$  y 0-2%  $CO_2$ ). Son las mejor adaptadas a la conservación de cítricos (naranjas, mandarinas, limones).

- Tipo III: atmósferas con muy bajas concentraciones de O<sub>2</sub> y relativamente elevadas de CO<sub>2</sub> (p. ej. 1-3% O<sub>2</sub> y 5% CO<sub>2</sub>). Están perfectamente adaptadas a la conservación de la gran mayoría de variedades de manzanas y peras.
- Tipo IV: atmósferas con muy bajas concentraciones de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> (p. ej. 3-1.5 O<sub>2</sub> y 0-1% CO<sub>2</sub>). Se utilizan preferentemente para determinadas variedades de manzanas y de peras muy sensibles al CO<sub>2</sub>, así como para hortalizas sensibles al CO<sub>2</sub> como patata, tomate, lechuga, pepino.

#### **4. Factores que afectan a la vida útil.**

La vida útil se puede definir como el periodo desde la recolección o la fabricación hasta el consumo que un producto alimenticio permanece seguro y sano en las condiciones recomendadas de producción y almacenamiento.

Con respecto a las frutas y hortalizas envasadas en atmósfera modificada, la vida útil esta afectada por numerosas propiedades intrínsecas de los productos frescos, así como por diferentes factores externos.

#### **4.1 Propiedades intrínsecas de los productos frescos.**

##### **4. 1. 1. Intensidad de la respiración.**

La mayoría de los cambios físicos y químicos que tienen lugar en los vegetales después de recolectados están relacionados con el metabolismo oxidativo, incluida la respiración. Todos los organismos vivos requieren un aporte continuo de energía, necesaria para llevar a cabo todas las reacciones metabólicas y mantener la organización celular. La respiración es el principal proceso de producción de energía de las células aerobias. Consiste en la degradación oxidativa, enzimática y exotérmica de sustancias orgánicas almacenadas en las células, ricas en potencial, para transformarlas en sustancias más simples con desprendimiento de energía en formas utilizables.

En presencia de oxígeno molecular la respiración es aerobia y los productos finales de la oxidación de la glucosa son dióxido de carbono, agua y energía (la mayor parte en forma de calor). La respiración es un proceso que incluye la absorción de  $O_2$ , la transformación de hidratos de carbono, la liberación de  $CO_2$  y de energía, la formación de productos intermedios usados por las células en reacciones de síntesis y que desempeñan diferentes funciones en el metabolismo y finalmente la pérdida de peso como resultado de la oxidación.

En ausencia de oxígeno la respiración es anaerobia, se puede transformar en un proceso fermentativo, es mucho menos eficiente como productora de energía (un 4 %) y sus productos son etanol y  $CO_2$ .

La respiración aerobia es la que predomina en los frutos y hortalizas recién recolectados, pero la respiración anaerobia puede ser significativa en especies conservadas en atmósferas modificadas con un contenido demasiado bajo en  $O_2$  o demasiado alto en  $CO_2$ .

La intensidad respiratoria (cantidad de O<sub>2</sub> absorbida o de CO<sub>2</sub> desprendido por un órgano vegetal de un peso determinado durante un tiempo definido) de un producto, es un buen indicador de la actividad metabólica de los tejidos y por tanto de su vida en la postcosecha y de su potencial de almacenamiento. Así, una intensidad respiratoria o una producción de calor elevados significan, por lo general, una breve vida y una corta conservación por refrigeración. Por ejemplo, las hortalizas foliáceas (lechuga, espinaca, col de Bruselas), los guisantes y las judías verdes se conservan menos tiempo que las frutas, y dentro de estas, las de hueso se conservan menos tiempo que la fruta de pepita.

La especie, la variedad, el tamaño y el recubrimiento céreo de la piel de los frutos son factores que tienen una influencia considerable sobre la intensidad respiratoria de los vegetales. En general las hortalizas respiran más activamente que las frutas a igual temperatura y las variedades tempranas respiran más que las tardías.

La respiración desempeña una importante función en la vida postrecolección de las frutas y hortalizas porque utiliza nutrientes celulares como sustratos respiratorios causando pérdidas de reservas, calidad gustativa y valor nutritivo.

La pérdida de sustratos de reserva en los productos durante la respiración significa:

- La aceleración de la senescencia.
- Una reducción del valor (energético) alimentario para el consumidor.
- Una pérdida de la calidad gustativa, en especial del dulzor.
- Una pérdida de peso y en particular de peso seco vendible.

La respiración es un proceso vital para el metabolismo de todas las células vivas y para el crecimiento normal de todos los órganos vegetales unidos a la planta madre o envasados en atmósfera modificada, varía de acuerdo con la estructura y estado de desarrollo:

- Los órganos que no han completado su desarrollo (espárrago, guisante) tienen un metabolismo intenso y una elevada intensidad respiratoria.
- Las variedades tempranas respiran más intensamente que las tardías.
- La intensidad respiratoria depende también de la edad de los órganos.



La respiración puede medirse determinando:

- Las pérdidas que experimenta el sustrato (muy pequeñas).
- La cantidad de O<sub>2</sub> consumida.
- La cantidad de CO<sub>2</sub> emitida.
- El calor desprendido.
- La energía desarrollada.

Con las medidas de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> es posible evaluar la naturaleza del proceso respiratorio. A la proporción entre el volumen de CO<sub>2</sub> emitido y el de O<sub>2</sub> consumido simultáneamente por una masa dada de un órgano o tejido, durante un periodo de tiempo dado, a una presión y temperatura normal, se le denomina Cociente Respiratorio (CR).

El CR proporciona una idea acerca del tipo de sustrato que está siendo oxidado en la respiración y el grado de respiración aerobia en el proceso oxidativo. Un CR bajo (< 1) sugiere un metabolismo de grasas, mientras un CR alto (> 1) un metabolismo de ác. Orgánicos y un CR= 1 un metabolismo de azúcares, aunque es más complejo porque en un momento dado pueden estar consumiéndose dos o más sustratos. En consecuencia, el CR informa de un valor promedio.

En los valores del CR influyen factores físicos y químicos como:

- Temperatura.
- Presión.
- Los coeficientes de solubilidad y difusión de los gases respiratorios.
- La actividad fotosintética de los tejidos periféricos e internos.

#### **4. 1. 2. Acidez.**

El pH de las frutas y hortalizas podría influir sobre los tipos de microorganismos responsables de la descomposición y contaminación durante la vida útil de un producto.

La mayoría de los frutos, como limones, naranjas, piñas, melocotones y manzanas, tienen valores de pH inferiores a 4.5. Bajo estas condiciones ácidas, el *clostridium botulinum* no puede crecer y producir su toxina potencialmente mortal. En consecuencia estos frutos ácidos pueden ser envasados al vacío con seguridad o envasados en films de baja permeabilidad, herméticamente cerrados, de modo que se puedan formar las condiciones anaerobias generadas de forma pasiva. Aunque en atmósferas con bajos contenidos de O<sub>2</sub>, pueden

tener lugar indeseables reacciones de fermentación, la elevada acidez de los frutos garantiza que el consumidor está protegido de los riesgos potenciales de las toxinas botulínicas.

A la inversa, la mayoría de las hortalizas como lechuga, zanahorias, patatas, champiñón, brócoli y los tallos de soja, tiene un valor de pH superior a 4.5 y en consecuencia el *Clostridium Botulinum* es capaz de crecer cuando estos productos se almacenan en condiciones anaerobias. La única barrera para *Clostridium Botulinum* es el almacenamiento a temperaturas por debajo de 3°C, si no se pueden garantizar las temperaturas por debajo de 3°C durante toda la vida útil del producto, no será recomendable que estas hortalizas se envasen al vacío o se empaqueten en films de permeabilidad insuficiente.

#### **4. 1. 3. Actividad del agua ( $a_w$ ).**

Las frutas y hortalizas son alimentos con elevada humedad que tienen valores de  $a_w$  entre 0.97 y 1.00. Bajo estos elevados valores de  $a_w$  los organismos responsables de la descomposición y la contaminación pueden crecer rápidamente. En consecuencia, es necesario confiar en la combinación de temperaturas de enfriamiento óptimas y el envasado en atmósfera modificada para inhibir el crecimiento de estos microorganismos para ampliar la vida útil y garantizar la seguridad de los productos frescos empaquetados.

#### **4. 1. 4. Estructura biológica.**

La resistencia de los tejidos de la planta a la difusión de  $O_2$ , el  $CO_2$ , el etileno y el vapor de agua depende de la estructura biológica de cada fruta y hortaliza. La resistencia a la difusión de los gases influye sobre la tolerancia a los niveles reducidos de  $O_2$ .

La resistencia a la difusión de los gases varía en función del tipo de producto, cultivar, parte de la planta, severidad de la preparación, y estado de madurez, pero parece estar poco afectado por la temperatura.

#### **4. 1. 5. Producción y sensibilidad al etileno.**

El etileno cumple un papel primordial en la regulación y control de los procesos metabólicos y en particular con los ligados a la maduración, hasta el extremo de

que en su ausencia, la plena maduración es imposible, se le ha llamado por ello la hormona de la maduración.

La exposición de los frutos climatéricos al etileno adelanta la aparición de un incremento irreversible en la actividad respiratoria y la rápida maduración.

El envasado en atmósfera modificada puede retrasar la aparición del climaterio y prolongar la vida útil de los frutos al reducir la producción y sensibilidad al etileno. Incluso los frutos y hortalizas no climatéricos se pueden beneficiar de la reducción en la sensibilidad al etileno y de una menor intensidad respiratoria bajo las condiciones de la atmósfera modificada. La producción de etileno se reduce por los bajos niveles de O<sub>2</sub>, elevados de CO<sub>2</sub>, por lo que conviene que sea eliminado hasta niveles a los que no sea fisiológicamente activo, para lo que existen procedimientos adecuados como depuradores o eliminadores de amplia utilización actualmente a escala industrial.

## **5. Factores externos a optimizar.**

### **5. 1. Recolección.**

La recolección de las frutas y hortalizas en el estado óptimo de madurez es el factor básico más importante que afecta a la calidad y posterior vida útil del producto.

La determinación de la madurez óptima depende de muchos factores, incluida la utilización prevista del producto. De forma general, las frutas y hortalizas destinadas a la transformación y al empaquetado se recolectan antes de su máxima madurez. En este estado su textura es más firme, y de ese modo se pueden minimizar los daños mecánicos durante la manipulación y el procesado. Para determinar el adecuado momento de recolección normalmente se utilizan índices de madurez, y se basan normalmente en la evaluación del color, tamaño, firmeza, intensidad de la respiración, composición química, peso específico, producción de compuestos volátiles o evolución de las ceras de la piel.

Si el producto se recolecta demasiado pronto, los frutos inmaduros pueden proporcionar una pobre calidad y una maduración irregular, mientras que las hortalizas pueden permanecer verdes más tiempo pero con sabor inadecuado.

A la inversa, una recolección tardía puede incrementar la susceptibilidad a las podredumbres y un ablandamiento prematuro, que en consecuencia conduce a una vida útil del producto preparado envasado en atmósfera modificada más corta.

### **5. 2. Manipulación.**

Minimizar las lesiones mecánicas es uno de los principales factores que afectan a la calidad y a la vida útil del producto. Una manipulación cuidadosa implica una reducción de las lesiones que puede incrementar la vida útil del producto de forma espectacular y también ayudar a minimizar la producción de desechos.

Las lesiones mecánicas dañan la estructura celular de la planta y en consecuencia destruye el tejido de protección natural y la integridad de la textura del producto.

Las lesiones mecánicas o las heridas afectan adversamente a la calidad al incrementar las pérdidas de humedad, la actividad enzimática, la susceptibilidad al acceso de microorganismos, procesos de podredumbre,

decoloración y respiración. Todos estos efectos se pueden minimizar al eliminar la producción de heridas en todas las etapas de la manipulación.

Las lesiones mecánicas y las heridas pueden producirse por una recolección inadecuada, manipulación a granel, amontonado y manipulación en las factorías de procesado y envasado de los alimentos. Se deben tomar precauciones para ayudar a minimizar las prácticas inadecuadas y por lo tanto garantizar la máxima calidad y vida útil de los productos envasados en atmósfera modificada.

### **5. 3. Higiene.**

Es esencial un riguroso y sistemático control de las prácticas higiénicas durante la recolección, manipulación, preparación, procesado, envasado, almacenamiento, distribución y consumo final de las frutas y hortalizas envasadas en atmósfera modificada. Entre estas buenas prácticas se deben incluir la construcción del equipo y las exigencias de funcionamiento.

En la construcción y las necesidades del equipo se incluyen distribución en planta, lavado de manos, instalaciones de aseo, diseño del equipo e instalaciones de almacenamiento.

Entre las necesidades de funcionamiento se incluyen las especificaciones para el proceso de envasado en atmósfera modificada, control y registro de los parámetros del proceso, procedimientos de limpieza, higiene personal, eliminación de desperdicios y control de plagas.

Todas las fuentes de contaminación conocidas, directas e indirectas deben registrarse y controlarse. El conocimiento de las fuentes de contaminación puede proceder del diseño sistemático y del ensayo del equipo y del entorno, con una completa evaluación del flujo del producto procesado, o por el registro de indicadores, como recuentos microbiológicos o las partículas de polvo presentes. Su conocimiento podría permitir la identificación de posibles puntos de contaminación y garantizar la seguridad y ampliación de la vida útil de las frutas y hortalizas envasadas en atmósfera modificada.

### **5. 4. Temperatura.**

Mantener un adecuado control de la temperatura después de la recolección es uno de los factores extrínsecos más importantes que afectan a la calidad de los productos envasados en atmósfera modificada.

La mejor práctica consiste en recolectar por la mañana temprano o por la noche y eliminar el calor del producto tan pronto como sea posible por diferentes sistemas de enfriamiento, tales como chorros de aire frío, o enfriadores por agua fría o por vacío.

Las temperaturas 0-5°C son las preferidas para el almacenamiento y la distribución de la mayoría de los productos envasados en atmósfera modificada. Con estas temperaturas de enfriamiento, la intensidad de la respiración se reduce significativamente y así como el crecimiento de los microorganismos productores de podredumbre y los peligrosos para los alimentos se reducen.

Las operaciones de envasado en atmósfera modificada en las factorías de alimentos deben realizarse en un ambiente de temperatura controlada. Por ejemplo, deben mantenerse las temperaturas de 10-12°C durante la producción y envasado en atmósfera modificada de los productos frescos antes de enfriar por debajo de 5°C para el almacenamiento y distribución.

Los almacenes refrigerados, los vehículos de distribución, las cabinas de exposición de los vendedores al por menor deben tener suficiente potencia frigorífica para mantener el producto envasado en atmósfera modificada en el rango de 0-5°C. Esta potencia frigorífica debe ser capaz de hacer frente a las condiciones de ambientes con altas temperaturas y la frecuente apertura de las puertas en donde corresponda.

El registro cuidadoso de la temperatura durante el almacenamiento y distribución es crítico y debe formar parte de un programa de garantía de calidad. Debe observarse que ciertas frutas y hortalizas de origen tropical son susceptibles a daños por frío como consecuencia de la exposición a temperaturas por debajo de 5-15°C. Los daños por frío se pueden manifestar tanto como una superficie picada (pitting) o por pardeamiento de los tejidos, y por lo tanto los productos sensibles, como plátanos, papayas, aguacates, melones, tomates, pepinos, piñas y pimientos, se deben almacenar a las temperaturas recomendadas para evitar las temperaturas que provoquen daños. Aunque ciertos productos son susceptibles a daños por frío, este daño solo se manifiesta si el producto está entero y sin preparar. Por ejemplo, investigaciones no publicadas muestran que la piña preparada, papaya y los segmentos de melón, no sufren daños por frío a 2°C, probablemente debido al hecho que se ha eliminado la epidermis superficial durante la preparación y

antes del envasado en atmósfera modificada. Por lo tanto es innecesario mencionar, la importancia de una correcta temperatura de almacenamiento para retrasar los cambios perjudiciales en el producto.

### **5. 5. Perdida de agua y humedad relativa.**

La pérdida de humedad con el correspondiente marchitamiento y arrugamiento, es uno de los cambios obvios en que se pierde la frescura de las frutas y hortalizas. Puesto que las frutas y hortalizas tienen un 80-95% de agua, pierden humedad rápidamente siempre que la HR es inferior al 80-95%.

Normalmente una pérdida de humedad del 3-6% es suficiente para provocar un marcado deterioro de la calidad de muchos productos. En consecuencia, es importante reducir esas pérdidas de humedad mediante la disminución de la temperatura, incremento de la HR y reducción de movimiento del aire.

Todos estos métodos para reducir las pérdidas de humedad de los productos frescos se pueden conseguir mediante el envasado en atmósfera modificada.

La mayoría de los plásticos hidrofóbicos utilizados para el envasado de productos frescos en atmósferas modificadas son barreras al vapor de agua, relativamente buenas y son capaces de mantener una humedad alta en el interior del paquete incluso cuando la atmósfera externa es seca.

Sin embargo es un problema que la humedad relativa en el interior del paquete sea demasiado alta, de este modo se produce la condensación de la humedad y las condiciones favorables para el crecimiento microbiano, provocando la podredumbre del producto.

La condensación sobre la superficie del film puede tener también un efecto adverso sobre las propiedades de permeabilidad a los gases de ciertos films, conduciendo a la evolución de una atmósfera desfavorable.

Mantener la temperatura óptima de refrigeración durante todas las etapas de manipulación postrecolección podría ayudar a prevenir las pérdidas de humedad por transpiración y posterior condensación en el interior del envase de atmósfera modificada del producto fresco.

Otro factor que es necesario controlar cuando se considera la humedad relativa óptima y la potencial pérdida de agua del producto es el tipo de fruta u hortaliza y el grado de preparación. Por ejemplo, las frutas con mayor nivel de superficie expuesta por unidad de peso tienen una mayor velocidad de pérdida de agua. El

espesor y la naturaleza de la superficie de protección también es importante, las zanahorias tienen una cubierta cerosa de protección menor que las manzanas o las peras, y por tanto pierden el agua más rápidamente.

Las hortalizas de raíz conservadas con la parte superior pierden agua más rápidamente que si se ha eliminado esa parte superior.

Las frutas u hortalizas preparadas cortadas generalmente pierden agua más rápidamente que el producto entero sin preparar, y por esta razón el producto preparado cortado debe envasarse en atmósfera modificada tan pronto como sea posible después de la preparación.

Todos estos factores deben considerarse cuidadosamente, y deben adoptarse las medidas adecuadas para seleccionar el equipamiento correcto y los procedimientos para la recolección, transporte, almacenamiento y procesamiento de los productos para minimizar la pérdida de humedad.



## 6. Tipos de envases.

La principal característica a considerar cuando se seleccionan los materiales para el envasado en atmósfera modificada de frutas y hortalizas son:

- Permeabilidad requerida y selectiva para los distintos gases.
- Transparencia y brillo.
- Peso ligero.
- No tóxicos.
- Resistencia a la rotura y al estiramiento.
- Facilidad para sellarse por calor a temperatura relativamente baja.
- Que no reaccionen con el producto.
- Buena resistencia térmica y al ozono.
- Buena transmisión del calor.
- Adecuado para uso comercial.
- Facilidad de manejo y etiquetado.

Para el envasado de frutas y hortalizas en atmósfera modificada se seleccionan films de una permeabilidad intermedia de gases. La tabla 5.1 proporciona la transmisión de vapor de agua y la permeabilidad a O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, de algunos films de empaquetado utilizados para el envasado en atmósfera modificada de productos frescos.

<b><i>Película plástica</i></b>	<b><i>Transmisión de vapor de agua. (g/m<sup>2</sup>. 24 h)</i></b>	<b><i>Permeabilidad a los gases (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. 24 h. atm)</i></b>		
		<b><i>Oxígeno</i></b>	<b><i>Dióxido de Carbono</i></b>	<b><i>Nitrógeno</i></b>
Poliéster orientado	25-30	50-30	180-390	15-18
Poliestireno orientado	100-125	5000	18000	800
PVC rígido	30-40	150-350	450-1000	60-150
PVC plastificado	15-40	500-30000	1500-46000	300-10000
Polietileno (LDPE)	18	7800	42000	2800
Polipropileno orientado	6-7	2000	8000	400
Polipropileno orientado recubierto con PVdC	4-5	10-20	35-50	8-13

Tabla 5. 1. Características de algunas películas empleadas en atmósfera modificada. Parry, 1995

Utilizando estos films se pueden obtener las atmósferas modificadas de equilibrio deseadas. Sin embargo, debido a las diferencias en la intensidad de respiración de las frutas y hortalizas individuales y el efecto de la temperatura sobre la respiración y la permeabilidad a los gases, el tipo de film de empaquetado requerido para conseguir cualquier atmósfera modificada de equilibrio debe definirse para cada producto a cualquier temperatura de almacenamiento concreta.

La permeabilidad a los gases de un material concreto de empaquetado depende de diversos factores, como la naturaleza del gas, la estructura y espesor del material, temperatura y humedad relativa.

CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, penetran a velocidades completamente diferentes. Sin embargo, el orden CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> se sitúa siempre en el rango 3-5. Por tanto es, posible estimar la permeabilidad de un material plástico al CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> cuando solamente se conoce la permeabilidad al O<sub>2</sub>.

Aunque la información de la tabla 5. 1. es una guía útil para la elección de un film adecuado, se necesita más información sobre las permeabilidades del O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, a temperaturas de refrigeración reales y humedad relativa requerida, para garantizar la selección del film para ajustarse a la intensidad de respiración de un producto concreto.

Los tipos de películas plásticas disponibles en el mercado han proliferado notablemente en los últimos años. Sin embargo, solo unos pocos polímeros son empleados normalmente en la fabricación de películas flexibles para el envasado de productos vegetales frescos:

- Policloruro de vinilo (PVC)
- Polietileno (PE)
- Poliestireno
- Polipropileno (PP)

El grupo de las poliolefinas (que incluye el PE y el PP entre otros) son los polímeros más utilizados. Se caracterizan por sus buenas propiedades como barrera al vapor de agua, permeabilidad a los gases relativamente alta, buena respuesta al sellado térmico.

## **6. 1. Polietileno (PE)**

El polietileno se encuentra entre los polímeros más utilizados hoy día, tanto para envasado de frutas y hortalizas frescas enteras como procesadas en fresco. Se clasifica por su densidad e impermeabilidad creciente al vapor de agua en alta, media, baja, ultrabaja.

Posee características muy interesantes:

- Elevada resistencia al rasgado.
- Resistencia a la degradación química.
- Elevada permeabilidad a los gases.

El PE de baja densidad, presenta un elevado coeficiente de selectividad (permeabilidad  $\text{CO}_2$ /permeabilidad  $\text{O}_2$ ), importante para permitir un descenso en la concentración de  $\text{O}_2$  sin que aumente excesivamente el  $\text{CO}_2$  en el interior del envase.

La tendencia de empleo viene siendo hacia la utilización del polietileno lineal de baja densidad y más recientemente el de ultrabaja densidad y el que se fabrica basado en la tecnología de los metalocenos mediante catálisis del PE.

Estos nuevos polímeros, respecto a los convencionales, tienen una densidad y permeabilidad al  $\text{O}_2$  más uniformes, mayor claridad y transparencia, y mejor sellado.

## **6. 2. Policloruro de vinilo (PVC)**

Las películas de PVC tienen niveles moderados de permeabilidad al vapor de agua y pueden ser blandas, claras, longevas y capaces de no empañarse.

Algunas tienen elevadas permeabilidades al  $\text{CO}_2$  en comparación con el  $\text{O}_2$ , lo que las hace especialmente aptas para la generación de atmósferas modificadas.

El grave inconveniente de su utilización reside en que al descomponerse como contiene abundante cloro en su molécula, contribuye de manera importante a la destrucción de la capa de ozono, lo que ha provocado que en diversos países esté prohibido su uso (Alemania, Austria, Países Nórdicos, etc). El PE de baja densidad, por su parecido físico, es un buen sustituto para el PVC.

### **6. 3. Polipropileno (PP)**

Es uno de los polímeros plásticos de empleo mas extendido para la técnica de atmósfera modificada y en usos alimentarios.

El PP es relativamente similar al PE y reúne muy buenas características de sellado por calor.

El PP de tipo orientado proporciona respecto al PE mayores rangos de barrera al vapor de agua y a los gases, siete a diez veces superior.

### **6. 4. Innovaciones.**

Las más recientes innovaciones incluyen el desarrollo y empleo de los llamados envases “inteligentes” o dinámicos, que:

- Aumentan extraordinariamente su permeabilidad al O<sub>2</sub> al aumentar súbitamente la temperatura.
- Incorporan sustancias antimicrobianas (SO<sub>2</sub>, hexanal, etc.) o eliminadores de etileno (MnO<sub>4</sub>K).

También se esta desarrollando la utilización de películas individuales incluso comestibles, para generar y estabilizar la AM deseada en el interior del propio producto.

## **7. Recomendaciones para el transporte y/o el almacenamiento de las frutas y hortalizas en atmósfera modificada.**

Existen recomendaciones sobre las condiciones óptimas de almacenamiento o transporte en atmósfera modificada para un gran número de especies y variedades de frutas y hortalizas, que han ido variando en el curso del tiempo conforme han avanzado los conocimientos científicos. Además, las combinaciones entre los límites conocidos de tolerancia al CO<sub>2</sub> y al O<sub>2</sub> permiten encontrar en numerosos casos condiciones adecuadas para la supervivencia de los órganos vegetales.

El beneficio potencial está aumentando conforme avanzan los conocimientos acerca de la optimización de las condiciones de aplicación. Por su parte, la implantación a escala comercial de estas técnicas se está desarrollando básicamente como consecuencia de las exigencias de mayor calidad y disponibilidad de ciertos productos durante casi todo el año (manzanas, peras, bananas, otros).

La utilización de atmósfera modificada puede llegar a reemplazar el empleo, o al menos reducir las dosis, de ciertos productos químicos en la postrecolección como por ejemplo:

- Productos anti-escaldado en peras (etoxiquina, difenilamina, daminozida, BHT, etc.)
- Funguicidas anti-*Botrytis*.
  - \* con elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub>.
  - \* adicionando reducidas concentraciones de CO.
- Insecticidas u otros productos para el control de otros patógenos.

En la tabla 6. 1. se muestran las concentraciones gaseosas recomendadas para las atmósferas de equilibrio y rango de temperaturas de conservación y/o transporte hortofrutícola.

<b>Producto</b>	<b>Temperatura</b>	<b>% O<sub>2</sub></b>	<b>% CO<sub>2</sub></b>
Albaricoque	0-5	2-3	2-3
Aguacate	5-13	2-5	3-10
Brócoli	0-5	1-2	5-10
Calabaza	0-5	3-5	5-7
Cereza	0-5	3-10	10-12
Coles de Bruselas	0-5	1-2	5-7
Coliflor	0-5	2-5	2-5
Champiñón	0-5	Aire	10-15
Espárrago	0-5	Aire	5-10
Espinaca	0-5	Aire	10-20
Fresa	0-5	10	15-20
Kiwi	0-5	2	5
Lechuga	0-5	2-5	0
Mango	10-15	5	5
Manzana	0-5	2-3	1-2
Melon Cantaloup	3-7	3-5	10-15
Melon honeydew	10-12	3-5	0
Melocotón	0-5	1-2	5
Papaya	10-15	5	10
Pera	0-5	2-3	0-1
Pepino	8-12	3-5	0
Piña	10-15	5	10
Pomelo	10-15	3-10	5-10
Tomate semimaduro	8-12	3-5	0

Tabla 6. 1. Concentraciones para atmósferas de equilibrio y rango de temperaturas.

## 8. Límites de tolerancia al O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de los vegetales.

El estudio de la fisiología de los órganos vegetales ha permitido determinar los límites de tolerancia de las diversas especies a las concentraciones de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Dichos límites pueden ser diferentes a temperaturas superiores o inferiores a las recomendaciones óptimas para cada producto.

Igualmente, un determinado producto puede tolerar concentraciones superiores de CO<sub>2</sub> y/o inferiores de O<sub>2</sub> respecto a las óptimas, durante relativamente cortos periodos de tiempo.

El límite de tolerancia al O<sub>2</sub> puede ser superior al indicado cuando la temperatura o la duración de almacenamiento aumentan, debido a que las exigencias de O<sub>2</sub> por los tejidos, para la respiración aerobia también aumentan.

En relación con el CO<sub>2</sub>, el daño que provoca puede aumentar o disminuir con un aumento de la temperatura. La producción de CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura pero su solubilidad disminuye (y viceversa). Así, el CO<sub>2</sub> en los tejidos puede aumentar o disminuir con un aumento de la temperatura.

- El efecto fisiológico de CO<sub>2</sub> depende de la temperatura.
- Los límites de tolerancia a elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> disminuyen con la disminución en la concentración de O<sub>2</sub> y de manera similar, los límites de tolerancia a reducidas concentraciones de O<sub>2</sub> aumentan con el aumento en la concentración de CO<sub>2</sub>.

En la tabla 7. 1. podemos ver los niveles críticos de concentraciones de O<sub>2</sub> para la conservación y transporte de diversos productos hortofrutícolas.

<b>Mínima concentración de O<sub>2</sub> tolerada (%)</b>	<b>Productos</b>
0.5	Frutos secos y hortalizas deshidratadas.
1	Manzana y pera (algunas variedades), ajo, cebolla, brócoli, champiñón y la mayoría de los productos procesados en fresco.
2	Manzana, pera (mayoría de variedades), piña, papaya, albaricoque, melocotón, nectarina, ciruela, cereza, aceituna, calabaza, maíz dulce, melón cantaloup, coliflor, col de Bruselas, lechuga, repollo, kiwi, judía verde, apio, fresa.
3	Aguacate, caqui, alcachofa, pepino, pimiento, tomate.
5	Cítricos, espárrago, guisante, patata, boniato.

Tabla 7. 1. Fuentes: (Kader et al., 1989 y Kader, 1990), modificado por Artes, (2000).

En la tabla 7. 2. podemos ver los niveles críticos de concentraciones de CO<sub>2</sub> para la conservación y transporte de diversos productos hortofrutícolas.

<b><i>Mínima concentración de CO<sub>2</sub> tolerada (%)</i></b>	<b><i>Productos</i></b>
1-2	Algunas variedades de manzana (Golden delicious) y de peras (Anjou, Bosc), albaricoque, naranja, mandarina, aceituna, uva, lechuga, pimiento, patata, tomate, alcachofa, apio, endivia.
5	Manzana y pera (mayoría de variedades), kiwi, aguacate, nectarina, melocotón, ciruela, banana, plátano, mango, papaya, guisante, calabaza, zanahoria, coliflor, col de Bruselas, rábano.
10	Pomelo, limón, caqui, piña, espárrago, perejil, patata, cebolla, judía verde, brócoli, pepino, pimiento.
15-20	Cereza, arándanos, fresa, zarzamora, frambuesa, grosella, higo, maíz dulce, espinaca, champiñón, puerro, melón cantaloup, col frisé.

Tabla 7. 2. Fuentes: (Kader et al., 1989 y Kader, 1990), modificado por Artes, (2000).



## **9. Efectos de la modificación de la atmósfera.**

El beneficio o perjuicio que se obtendrá de esta técnica dependerá de:

- Producto
- Variedad
- Edad fisiológica
- Composición de la atmósfera
- Temperatura de almacenamiento
- Duración del almacenamiento

Lo que ayuda a explicar la alta variabilidad de resultados entre las publicaciones para un determinado producto.

### **9.1 Efectos favorables.**

El uso adecuado de la atmósfera modificada generalmente coadyuva positivamente al empleo de la refrigeración, obteniéndose uno o más de los siguientes beneficios, que se resumen en reducción de pérdidas cualitativas y/o cuantitativas durante la manipulación y el almacenamiento de numerosos productos hortofrutícolas:

- Retraso de la maduración-senescencia actuando sobre los cambios fisiológicos y bioquímicos.
  - \* disminución de la intensidad respiratoria
  - \* disminución de la emisión de etileno
  - \* reducción del ablandamiento
  - \* limitación de los cambios en la composición y valor nutritivo
- Reducción del marchitamiento y efectos asociados.
- Reducción de la sensibilidad de los frutos a la acción del etileno cuando:
  - \* las concentraciones de O<sub>2</sub> sean inferiores al 8%
  - \* las concentraciones de CO<sub>2</sub> sean superiores al 1%
- Reducción de la sensibilidad de los vegetales a ciertos desordenes fisiológicos como:
  - \* los daños por el frío en varios productos
  - \* mancha rosácea (russet spotting) en lechuga
  - \* algunas alteraciones fisiológicas en manzanas

- Reducción en determinados casos de ciertos ataques fúngicos (p. ej. La Botrytis en fresa, fresón, cereza y otros frutos se puede controlar mediante concentraciones de CO<sub>2</sub> superiores al 10-15 %) al actuar sobre el patógeno por efecto directo o indirecto y reducir en consecuencia la incidencia de daños y la severidad de esos daños.
- Para controlar el desarrollo de insectos (p. ej. Mosca de Caribe) la modificación de la atmósfera puede ser útil en determinados casos (p. ej. En frutos tropicales se utilizan atmósferas insecticidas con muy bajas concentraciones de O<sub>2</sub>).

## **9. 2. Efectos perjudiciales.**

En la mayoría de los casos la diferencia entre efectos favorables y desfavorables es relativamente pequeña e incluso una composición que pueda ser útil para ser útil para destruir un insecto, por ejemplo, puede no ser bien tolerada o llegar a resultar nociva posteriormente para el producto.

Los efectos perjudiciales de la atmósfera incluyen:

- Iniciación o agravamiento de ciertos desordenes fisiológicos como:
  - \* Ennegrecimiento de la pulpa de patata.
  - \* Mancha parda (brown stain) en lechuga.
  - \* Corazón pardo en manzana y pera.
- Bajo muy reducidas concentraciones de O<sub>2</sub> pueden desarrollarse sabores extraños, debidos a la acumulación de etanol y acetaldehído.
- Maduración anormal de ciertos frutos como banana, pera, tomate, cuando las concentraciones de O<sub>2</sub> son menores de 2-3 % y de CO<sub>2</sub> mayores de 5 %.
- Sabores y aromas extraños, debidos a la acumulación de etanol y acetaldehído, cuando las concentraciones de O<sub>2</sub> son inferiores al punto de extinción de la fermentación y se produce la respiración anaeróbica.
- Aumento de la sensibilidad a los ataques fúngicos cuando el producto sufre una alteración fisiológica debida a concentraciones muy bajas de O<sub>2</sub> o muy elevadas de CO<sub>2</sub>.
- A veces sucede en raíces y tubérculos, como las patatas una estimulación de la germinación y un retraso del desarrollo del peridermo.

## **10. Modelo matemático para la predicción de la calidad de frutas y hortalizas envasadas en atmósfera modificada.**

Los recientes avances en el diseño y fabricación de films con una permeabilidad extremadamente alta, ha hecho posible crear films con permeabilidad específica y diferencial a  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  y vapor de agua. Los films disponibles se utilizan actualmente para modificar la atmósfera en el interior de los paquetes como envolver cargas de pallets, fundas de cajas, bolsas de transporte, paquetes de venta al por menor y envolturas individuales. Ahora es posible especificar una permeabilidad deseada del film y encontrar o crear un film con las características deseadas, por lo tanto el conocimiento de la intensidad de respiración de un producto para una atmósfera concreta y una temperatura, pueden calcularse el peso del producto y la relación de gas/producto de modo que se pueda obtener una atmósfera modificada de equilibrio deseada alrededor de un producto dado.

La evaluación del empaquetado en atmósfera modificada para productos frescos es en buena parte empírica, los ejercicios de ensayo y error necesitan tiempo, es subjetivo, y con frecuencia sin principios unificados para dirigir la investigación y los esfuerzos desarrollados. Este enfoque empírico puede conducir a mucho tiempo de ensayo, altos costes de desarrollo, sobreempaquetado, y a la ausencia de un mecanismo para puesta a punto de un sistema de empaquetado una vez que a sido desarrollado.

Por lo tanto, existen ciertas limitaciones para establecer cualquier modelo predictivo. En el envasado en atmósfera modificada los errores experimentales y el tiempo consumido en la determinación de la actividad respiratoria, así como la complejidad bioquímica de este proceso, constituyen limitantes a la hora de establecer cualquier modelo predictivo.

Para nuestro modelo planteamos un experimento basado donde cambiando los valores de ciertos parámetros, ( $[O_2]$ ,  $[CO_2]$ , temperatura), importantes en la técnica de envasado en atmósfera modificada y en los cuales se basa nuestro modelo, obtenemos valores de alguna variable que se cree pueda depender de dichos parámetros.

Tras la toma de datos, la primera labor es el análisis de la dependencia o no de variables, esto se realiza con la técnica de Análisis de la Varianza (ANOVA), esta técnica estadística obtendrá de forma rigurosa la dependencia entre las

variables del experimento planteado. Si la dependencia es confirmada, entonces nos interesaremos en buscar de que tipo es esta: lineal, cuadrática, exponencial, etc.

Como hemos comentado, en el caso de la predicción de la calidad de frutas y hortalizas envasadas en atmósfera modificada, podemos destacar como parámetros más importantes la temperatura y concentraciones de O<sub>2</sub> como de CO<sub>2</sub>. Así, para un adecuado diseño del envasado en atmósfera modificada resulta muy conveniente lograr un modelo matemático para prever la evolución de la atmósfera que tenga en cuenta la temperatura y las concentraciones de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Por ello el objetivo es predecir la actividad respiratoria de las frutas y hortalizas en función de la temperatura, el CO<sub>2</sub> y bajas y altas concentraciones de O<sub>2</sub>.

Se ha recurrido a la ecuación de Michaelis-Menten para describir dicho comportamiento respiratorio porque dicha ecuación se ajusta bien a los datos experimentales obtenidos para las actividades respiratorias de numerosos productos hortofrutícolas.

Las ecuaciones que nos dan el modelo están basadas en la ecuación cinética de Michaelis-Menten, y para describir la dependencia entre la temperatura y los parámetros de dicho modelo se ha incluido la ecuación de Arrhenius.

Aunque las ecuaciones puedan tratarse de una simplificación, basada en una reacción enzimática, la relación se ha ajustado bastante bien a los datos de actividad respiratoria de numerosas frutas y hortalizas. A continuación se describen las ecuaciones para la predicción de la calidad de frutas y hortalizas envasadas en atmósferas modificadas basadas en el modelo de Michaelis-Menten.

La tasa de consumo de O<sub>2</sub> ( $V_{O_2}$  en  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) viene dada por:

$$V_{O_2} = \frac{V_{m O_2} [O_2]}{K_{m O_2} \left(1 + \frac{[CO_2]}{K_{mc CO_2}}\right) + [O_2] \left(1 + \frac{[CO_2]}{K_{mu CO_2}}\right)}$$

Donde:

- $V_{O_2}$ : tasa de consumo de O<sub>2</sub> ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).
- $[O_2]$  y  $[CO_2]$ : concentraciones (%).
- $V_{m O_2}$ : tasa máxima de consumo de O<sub>2</sub> ( $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

- $K_{mO_2}$ : constante de Michaelis-Menten para el consumo de  $O_2$ .
- $K_{mc CO_2}$ : constante de Michaelis-Menten para la inhibición competitiva de  $CO_2$ .
- $K_{mu CO_2}$ : constante de Michaelis-Menten para la inhibición no competitiva de  $CO_2$ .

La tasa de producción de  $CO_2$  ( $V_{CO_2}$  en  $\mu mol kg^{-1} s^{-1}$ ) viene dada por:

$$V_{CO_2} = RQ_{OX} * V_{O_2} + \frac{V_{m CO_2 (f)}}{\left(1 + \frac{[O_2]}{K_{mc O_2 (f)}} + \frac{[CO_2]}{K_{mc CO_2 (f)}}\right) K_{mc O_2 (f)} + 1}$$

Donde:

- $RQ_{OX}$ : cociente de respiración (producción de  $CO_2$  entre consumo de  $O_2$ ).
- $V_{m CO_2 (f)}$ : tasa máxima de producción de  $CO_2$  por fermentación.
- $K_{mc O_2 (f)}$ : constante de Michaelis-Menten para la inhibición competitiva de  $O_2$  que describe la inhibición del metabolismo fermentativo por parte del  $O_2$ .
- $K_{mc CO_2 (f)}$ : constante de Michaelis-Menten para la inhibición competitiva de  $CO_2$  que describe la inhibición del metabolismo fermentativo por parte del  $CO_2$ .

La dependencia en la temperatura viene de la ley de Arrhenius, por la cual la mayoría de reacciones muestra un mismo tipo de dependencia con la temperatura y tiene la forma:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

Donde:

- $K$ : constante de velocidad.
- $A$ : factor de potencia, es la frecuencia con la que se producen las colisiones en la mezcla reactiva.
- $E$ : energía de activación, es la energía cinética mínima de la colisión para que la reacción ocurra.
- $T$ : temperatura en Kelvin.

- $R$ : constante de los gases perfectos ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

Como hemos dicho antes, para describir la dependencia entre la temperatura y los parámetros  $V_{mO_2}$  y  $V_{mCO_2(f)}$  se recurre a la ecuación de Arrhenius que queda:

$$k_s = k_{s,ref} \cdot e^{E_{as}/R_{gas}} \cdot \left( \frac{1}{T_{ref}} + \frac{1}{T} \right)$$

Donde:

- $K_s$ : tasa máxima de respiración, ya sea de  $O_2$  (consumo) o de  $CO_2$  (emisión).
- $k_{s,ref}$ : tasa máxima específica de referencia de  $O_2$  o de  $CO_2$ .
- $T_{ref}$ : temperatura de referencia fijada a un valor deseado (K).
- $T$ : temperatura (K).
- $E_{as}$ : energía de activación.
- $R_{gas}$ : constante de los gases perfectos ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Por otra parte, el número de unidades de producto (frutas u hortalizas) afectados  $N$  puede calcularse usando la ecuación diferencial:

$$\frac{dN}{dt} = Rel_{MR} \cdot k_s \cdot N \cdot \left( \frac{100 - N}{100} \right)$$

Donde:

- $N$ : número de unidades de producto afectados.
- $k_s$ : tasa máxima de respiración, ya sea de  $O_2$  (consumo) o de  $CO_2$  (emisión).
- $Rel_{MR}$ : ratio relativo metabólico, viene dado por:

$$Rel_{MR} = \frac{V_{CO_2}([O_2], [CO_2], T)}{V_{CO_2}(20.95\%[O_2], 0.03\%[CO_2], T_{ref})}$$

Para la resolución de esta ecuación diferencial utilizaremos los métodos Runge-Kutta, métodos iterativos tanto implícitos como explícitos para aproximar las soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias. Concretamente, el denominado “RK4” o como “el método Runge-Kutta”, utilizando MATLAB como

software para realizar las iteraciones necesarias y llegar al porcentaje de producto afectado.

Formulación variacional:

Para obtener los valores de temperatura y concentraciones de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> optimas para mantener la calidad de las frutas y hortalizas envasadas en atmósfera modificada debemos resolver, aplicando las técnicas variacionales expuestas en el Anexo IV, el problema variacional planteado a continuación,

Consideramos el funcional

$$J(V_{CO_2}) = \int^H N(t) + N'(t) dt$$

(H = horas)

planteamos el problema:

$$\text{Min } J(V_{CO_2})$$

Sujeto a:

$$\frac{dN}{dt} = Rel_{MR} \cdot k_s \cdot N \cdot \left( \frac{100 - N}{100} \right)$$

La solución del problema anterior nos dará un V<sub>CO<sub>2</sub></sub> (min.) óptimo.

Ahora considerando el problema:

$$\text{Min } F(T, [O_2], [CO_2])$$

$$0 \leq [CO_2] \leq 8$$

Donde el funcional viene definido por:

$$\left( V_{CO_2} (min) - RQ_{ox} V_{O_2} - \frac{V_{m CO_2} (f)}{\left( 1 + \frac{[O_2]}{K_{mc O_2} (f)} + \frac{[CO_2]}{K_{mc CO_2} (f)} \right) K_{mc O_2} (f) + 1} \right)^2$$

Hallaremos el valor de la temperatura y concentraciones de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> que optimizarán el porcentaje de unidades de producto no afectados.

## **11. Conclusión.**

Existen muchas ventajas en la utilización del envasado en atmósfera modificada para los productos frescos, la ventaja mas manifiesta es la ampliación de la vida útil sin la utilización de conservantes artificiales, incrementa la vida útil a lo largo de las líneas de distribución, reduce los desechos, y mejora la imagen del producto, junto con la posibilidad de presentar adecuadamente los alimentos, con la vida útil que queda para el consumidor.

Sin embargo, el capital necesario para el equipamiento del envasado en atmósfera modificada y lo costoso de una adecuada cadena de frío en la red de distribución también debe tenerse en cuenta. Pero estas desventajas pueden contrarrestarse con la ampliación de la vida útil conseguida, y de ese modo reducir la frecuencia de distribución gota a gota. Dado que el envasado en atmósfera modificada es más caro que otros sistemas de envasado, esta claro que sólo los cultivos y los productos preparados de alto valor podrán ser capaces de absorber los costes adicionales generados.

Por lo tanto, mediante la utilización de distintas herramientas matemáticas como la técnica de Análisis de la Varianza (ANOVA), los métodos de aproximación de ecuaciones diferenciales Runge-Kutta y las técnicas de resolución de problemas variacionales, hemos podido elaborar un modelo matemático que aplicado a la práctica podría dar enormes beneficios tanto a productores, distribuidores y consumidores.

Para finalizar, todo esto nos debe llevar a la investigación y creación de modelos en los que se pudiera simular el efecto de la alteración de tamaño del envase, espesor del film, permeabilidad del film, temperatura, relación gas/producto, resistencia a la difusión del producto y coeficiente de respiración del producto para calcular una combinación que podría resultar en una atmósfera modificada de equilibrio optima en el interior del envase con un tiempo de formación razonable. De esta forma, un modelo puede aproximarse a un diseño óptimo de envase y descartar diseños de envases que tengan posibilidades mínimas de éxito.

Puesto que hay muchas variables que interaccionan en un envase en atmósfera modificada, y porque muchas de estas variables actúan alterando los factores relacionados, es difícil manejar todas las variables de forma cuantitativa, los



modelos matemáticos informatizados pueden ayudar en estas situaciones al establecer la adecuada relación y ayudando en su manejo.