



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias
de la Producción

Cinética de la degradación de la vitamina C en el
jugo concentrado y congelado de maracuyá

TESIS DE GRADO

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERA DE ALIMENTOS

Presentado por:

Priscila María Castillo Soto



GUAYAQUIL - ECUADOR

2001

AGRADECIMIENTO

*A todos quienes ayudaron
a realizar esta tesis, y en
especial al Ing. Luis
Miranda Sánchez, Director
de mi Tesis y al Dr. David
Chóez, por su paciencia y
atención.*

DEDICATORIA



A DIOS

A MI FAMILIA

A JAIME

TRIBUNAL DE GRADUACION

Ing. Eduardo Rivadeneira P.
DECANO DE LA FIMCP

Ing. Luis Miranda S.
DIRECTOR DE TESIS


Dr. Alfredo Barriga R.
VOCAL



DECLARACION EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponden exclusivamente; y el patrimonio de intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de graduación de la ESPOL)



Priscila M. Castillo Soto

RESUMEN

La presente tesis tiene como objetivo determinar si las pérdidas de Vitamina C durante la elaboración industrial de jugo concentrado y congelado de maracuyá, sobrepasan o no los valores teóricos obtenidos mediante modelos matemáticos y de ser así las recomendaciones necesarias a fin de mantener la calidad nutricional de este importante producto de exportación.

Esta tesis revisa las generalidades de la materia prima, el proceso de elaboración, el producto final y de la Vitamina C. Luego desarrolla el diseño del experimento con el fin de encontrar experimentalmente la constante de velocidad de degradación de la vitamina C en el jugo de maracuyá, con respecto a la temperatura, aplicable para la cinética de degradación que corresponde a una ecuación de primer orden. Y por último aplica el modelo teórico a dos procesos industriales de elaboración de jugo concentrado de maracuyá en ciertas etapas del proceso con el objetivo de realizar las comparaciones correspondientes.



INDICE GENERAL

	<u>PAG</u>
RESUMEN	II
INDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS	IV
SIMBOLOGIA	V
INDICE DE FIGURAS	VI
INDICE DE TABLAS	VII
INTRODUCCION	1
I. GENERALIDADES.....	3
1.1. Materia Prima	3
1.2. Proceso para la elaboración de jugo concentrado de maracuyá.....	5
1.3. Producto final	10
1.4. Vitamina C	13
1.4.1. Métodos para la cuantificación de la Vitamina C.....	17
1.4.2. Modelos matemáticos para la cinética de degradación de Vitamina C	18

II.	DISEÑO DEL EXPERIMENTO	21
2.1.	Métodos y Materiales.....	24
2.1.1.	Método de laboratorio para cuantificación de Vitamina C	24
2.1.2.	Materiales y equipos en la cuantificación de Vitamina C.....	25
2.1.3.	Parámetros de estudio para un mecanismo de degradación de primer orden.....	27
2.2.	Determinación del número de muestras	28
2.3.	Curvas de calibración.....	29
2.4.	Cuantificación de la degradación de Vitamina C como una ecuación de primer orden	31
2.5.	Determinación del modelo matemático para la degradación de vitamina C en el jugo de maracuyá.....	36
2.6	Monitoreo de las pérdidas de Vitamina C durante el procesamiento en la industria.....	53
2.6.1.	Selección de los puntos de control	55
2.6.2.	Determinación del número y método para la toma de muestras	56
2.7.	Cuantificación de la Vitamina C en los puntos de control.....	58

2.6.2. Determinación del número y método para la toma de muestras	56
2.7. Cuantificación de la Vitamina C en los puntos de control.....	58

III. RESULTADOS

3.1. Utilización del modelo matemático para la cuantificación de Vitamina C aplicado al proceso industrial.....	65
3.2. Análisis de los resultados obtenidos en los puntos de control en la industria con los del modelo matemático determinado	69

IV. CONCLUSIONES

ANEXOS



INDICE DE FIGURAS

POLITECNICA DEL LITORAL
BIBLIOTECA 'GONZALO ZEVALLOS'
F.I.M.C.R.

Pág

Figura 1.1.	Passiflora edulis, (VARIEDAD AMARILLA).....	4
Figura 1.2.	Diagrama del proceso de jugo concentrado y congelado de maracuyá	9
Figura 1.3.	(a) ACIDO L-ASCORBICO, (b) ACIDO DEHIDROASCÓRBICO.....	14

INDICE DE TABLAS

	Pág	
Tabla I	Exportación de jugo y concentrado de maracuyá.....	11
Tabla II	Evolución de las exportaciones de concentrado de	
	Maracuyá.....	12
Tabla III	Contenido de ácido ascorbico en diversas frutas	15
Tabla IV	Niveles asignados para cada factor de estudio para la	
	cinética de degradación de la vitamina C en el jugo de	
	maracuyá	28
Tabla V	Factor f establecido durante las curvas de calibración	30
Tabla VI	Resultados experimentales de la retención de vitamina C	
	a 27 °C a través del tiempo	32
Tabla VII	Resultados experimentales de la retención de vitamina C	
	a 40 °C a través del tiempo	33
Tabla VIII	Resultados experimentales de la retención de vitamina C	
	a 60°C grados a través del tiempo	34
Tabla IX	Resultados experimentales de la retención de vitamina C	
	a 90 °C a través del tiempo	35
Tabla X	Modelos experimentales determinados para las t	
	temperaturas de estudio	41
Tabla XI	Análisis de Varianza	42
Tabla XII	Resultado del análisis de varianza para la cinética de	
	degradación de la Vitamina C a 27°C	44
Tabla XIII	Resultado del análisis de varianza para la cinética de	
	degradación de la Vitamina C a 40°C	45
Tabla XIV	Resultado del análisis de varianza para la cinética de	
	degradación de la Vitamina C a 60°C	46
Tabla XV	Resultado del análisis de varianza para la cinética de	
	degradación de la Vitamina C a 90°C	47
Tabla XVI	Constantes de velocidades de degradación a las	
	temperaturas absolutas estudiadas.....	51
Tabla XVII	Diferencias entre los procesos A y B en la elaboración	
	de jugo concentrado de maracuyá	54
Tabla XVIII	Muestreo en los procesos monitoreados.....	56

Tabla XIX	Resultados obtenidos en el muestreo del proceso A	58
Tabla XX	Resultados obtenidos en el muestreo del proceso B	59
Tabla XXI	Pérdidas porcentuales de vitamina C por etapa en proceso A.....	61
Tabla XXII	Pérdidas porcentuales de vitamina C por etapa en proceso B.....	61
Tabla XXIII	Pérdidas porcentuales de vitamina C en el proceso A.....	63
Tabla XXIV	Pérdidas porcentuales de vitamina C en el proceso B.....	63
Tabla XXV	Cuadro comparativo de las pérdidas en las etapas de los procesos A y B con los datos teóricos.....	69



INDICE DE GRAFICOS

Pág

Gráfico 1.1. Evolución de las exportaciones de concentrado de maracuyá	12
Gráfico 2.1. Resultados experimentales y modelo matemático para la cinética de degradación de la vitamina C en jugo de maracuyá a 27 °C	37
Gráfico 2.2. Resultados experimentales y modelo matemático para la cinética de degradación de la vitamina C en jugo de maracuyá a 40 °C.....	38
Gráfico 2.3. Resultados experimentales y modelo matemático para la cinética de degradación de la vitamina C en jugo de maracuyá a 60 °C.....	39
Gráfico 2.4. Resultados experimentales y modelo matemático para la cinética de degradación de la vitamina C en jugo de maracuyá a 90°C.....	40
Gráfico 2.5. Efecto de la temperatura y tiempo sobre la retención de ácido ascórbico en jugo fresco de maracuyá	49
Gráfico 2.6. Determinación de la energía de activación en la cinética de degradación de ácido ascórbico en jugo de maracuyá.....	52
Gráfico 3.1. Perdidas porcentuales de vitamina C por etapa en procesos A y B.....	62
Gráfico 3.2. Perdidas porcentuales de vitamina C en los procesos A y B	64

INTRODUCCION

Entre las exportaciones de productos no tradicionales que generan importantes divisas al país, están los jugos concentrados congelados, siendo el primero el jugo de maracuyá, exótico y preferido por su sabor y aroma. El jugo concentrado congelado de maracuyá ubicó al país en el primer sitio como exportador mundial de este producto en 1999 (12). Es reconocido internacionalmente por su calidad organoléptica, relegando la importancia de la calidad nutricional del producto. El jugo de maracuyá es rico en vitaminas A y C, las cuales se pierden durante el procesamiento. Las pérdidas de vitaminas, disminuyen la calidad nutricional de los alimentos, no así su calidad organoléptica. La vitamina más sensible o lábil es el Ácido Ascórbico o Vitamina C, que se pierde fácilmente por parámetros tales como, oxidación, interacción con otros metales, temperatura, etc. Por esta razón es considerada como índice de retención de vitaminas (2).

Se han realizado estudios para determinar la cinética de pérdidas de las vitaminas, estableciéndose que siguen una ecuación de primer orden, cuya constante de degradación, está regida por el modelo de Arrhenius (1). La

constante de degradación es específica para cada producto y es necesario determinarla experimentalmente, para establecer un modelo matemático para la cinética de degradación de la Vitamina C en jugos de maracuyá.

Este trabajo permitirá conocer el nivel de retención de nutrientes en el jugo concentrado de maracuyá en procesos monitoreados, determinando la pérdida vitamina C total y en cada una de las etapas del proceso. Los resultados se compararán con las pérdidas deducidas por el modelo experimental. Esto nos llevará a determinar si en los procesos industriales para obtener jugo concentrado y congelado de maracuyá, las pérdidas de Vitamina C sobrepasan los valores teóricos calculados y las posibles correcciones para evitar las perdidas en los procesos.



Capítulo 1



1. GENERALIDADES

Para conocer la cinética de pérdida de la vitamina C en la elaboración de jugo concentrado y congelado de maracuyá debemos familiarizarnos con la materia prima, la maracuyá, el proceso de elaboración, el producto final y las generalidades de la Vitamina C. Este capítulo proporciona los conocimientos básicos para el desarrollo de este estudio

1.1. Materia Prima

La maracuyá es una planta relacionada con las violetas, botánicamente pertenece a la familia de las Passifloraceas, existen mas de 500 especies de esta familia. La variedad morada crece en pocas cantidades y es vendida en fresco. La variedad más importante para la producción de jugos y

concentrados es la amarilla. (*Pasiflora edulis*, f. *flavicarpa*) (13).



FIGURA 1.1. *Pasiflora edulis*, (VARIEDAD AMARILLA)

Las condiciones climáticas y de suelo en el Ecuador son altamente propicias para el cultivo de maracuyá. Esta fruta está disponible durante todo el año, con dos picos de producción: el primero de abril a junio y el segundo en octubre.

La mayor superficie cultivada de maracuyá se encuentra localizada en la franja costera del país, que corresponde a las provincias de Esmeraldas, Manabí, Guayas, El Oro y Santo Domingo de los Colorados(12) En el año de 1999 se cultivaron en el país 32847 HA (15). El resumen del área

cosechada y su producción se aprecia en el ANEXO A

(15)

1.2. Proceso para la elaboración de jugo concentrado y congelado de maracuyá

A continuación se explica brevemente la tecnología utilizada para el proceso de elaboración de jugo concentrado de maracuyá (4-10).

Recepción.- La fruta llega a la planta al granel, traída en camiones que son pesados antes y después de la descarga.

Almacenamiento de fruta..- La fruta es descargada en una tolva donde permanece un máximo de 2 días. Cuando la fruta llega muy madura es depositada en canastillas metálicas para que sean rápidamente procesadas y no almacenadas.

Lavado.- Esta etapa consiste de dos pasos el remojo y el cepillado. Por medio de una banda transportadora se lleva la fruta desde el silo hasta el tanque de remojo, donde es agitada para facilitar el desprendimiento de lodos e impurezas. Se

sumergen y remojan aproximadamente por 40 segundos y a través de un transportador de rodillos de PVC se la lleva a la sección de cepillado, pasando antes por unas duchas de agua caliente, seguida de duchas de agua fría, ambas a presión, para remover cualquier residuo. Luego del remojo, la fruta pasa a una cepilladora con cepillos concéntricos, que cepillan con un movimiento rotativo provocando la salida de la fruta de la máquina.

Selección.- La fruta limpia sale a través de una banda transportadora de rodillos, para ser seleccionada manualmente retirando aquella fruta verde, defectuosa, pequeña o con mohos.

Extracción.- La fruta seleccionada es llevada por una banda transportadora de canguilones a una extractora para obtener el jugo. La fruta es comprimida, destruyendo su estructura, para luego separar por un tamiz el jugo-semilla de la cáscara que cae hacia los lados y es transportada en un tornillo sin fin hacia una tolva recolectora.

Refinación.- El jugo-semilla va a un extractor. Formado por un cilindro horizontal, provisto de cepillos de cerdas de plástico que giran y presionan la mezcla hacia un tamiz, separando las semillas y residuos de cáscara.

Clarificación.- El jugo pasa a un centrífuga, separando así el exceso de pulpa, residuos de semillas y restos de impurezas presentes, quedando el jugo clarificado.

Pasteurización.- Este tratamiento térmico para destruir los microorganismos que causan enfermedades al ser humano, se lleva a cabo en un pasteurizador de placas, calentando el jugo a 90°C por un minuto, seguido de un enfriamiento a 55° antes de entrar al evaporador.

Evaporación.- El jugo es concentrado al vacío (0.12-0.15 bares) y temperaturas de 50-55°C, desde 13-15 a 52 grados Brix.

Recuperación de aroma.- Durante la concentración, el vapor de agua arrastra compuestos volátiles característicos de aroma y sabor. Los vapores desprendidos pasan a través de una

columna de destilación para recuperarlos e integrarlos al jugo concentrado.

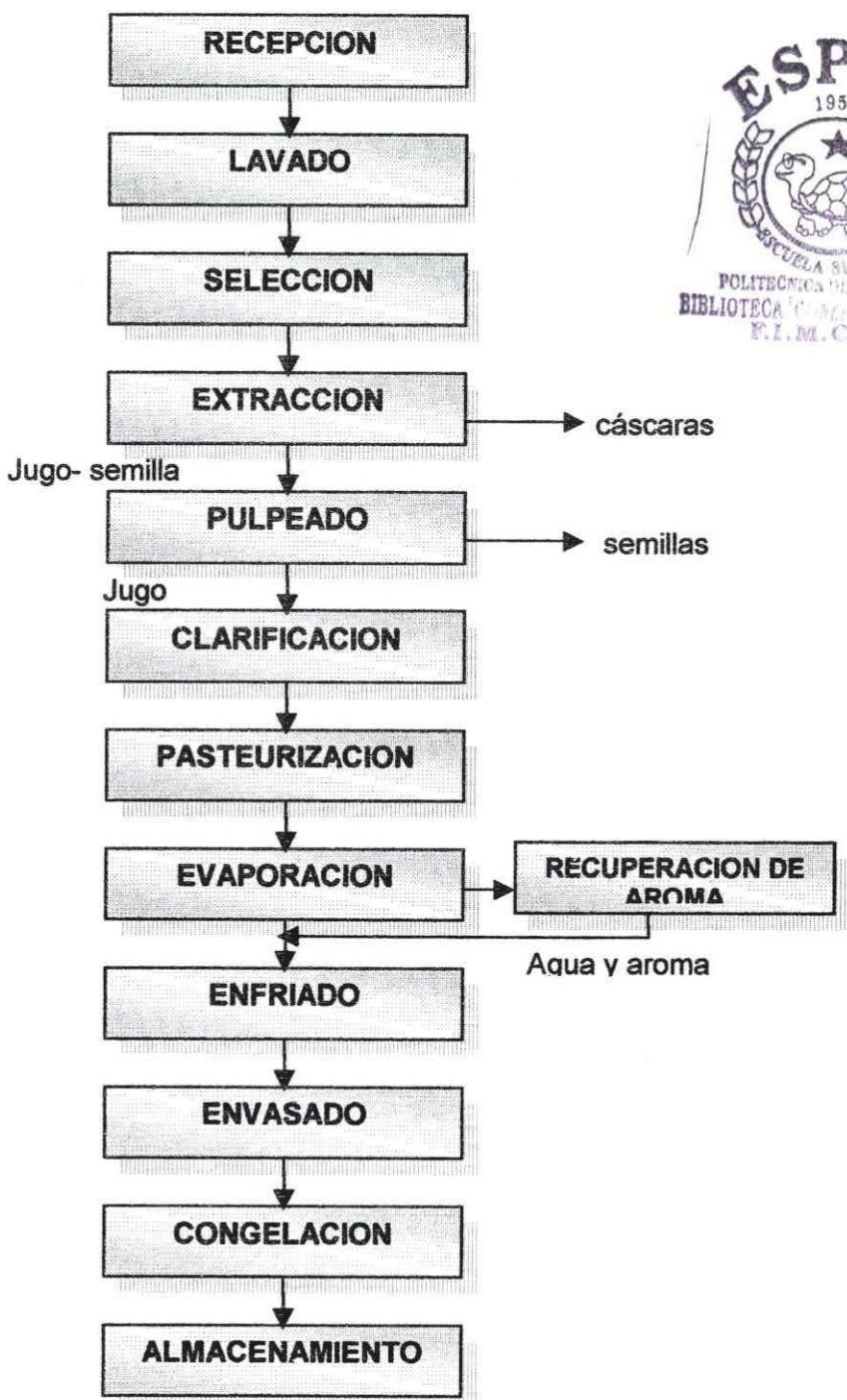
Enfriamiento.- El jugo concentrado pasa a un enfriador de placas que trabaja con una solución de agua y glicol a - 1°C bajando la temperatura del concentrado de 55°C a 5°C, para luego ser envasado.

Llenado.- El llenado se realiza en una sala diseñada con las condiciones de asepsia requeridas. Se llenan tambores de 55 galones metálicos que tienen doble funda de polietileno en su interior aproximadamente a un peso de 250 kg. Las fundas son cerradas con amarras metálicas y se sella el tanque.

Almacenamiento.- El tanque pasa a una cámara para la congelación del producto a -18°C, lo cual permite conservar al concentrado con sus características inalterables.



FIGURA 1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO DE JUGO CONCENTRADO Y CONGELADO DE MARACUYA



POLITECNICA DEL LITORAL
BIBLIOTECA CENTRAL
E.I.M.C.E.

1.3. Producto Final

La oferta ecuatoriana

El jugo de maracuyá es reconocido por su color amarillo, su aroma y su sabor, ha sido un ingrediente utilizado para la preparación de jugos, mermeladas, licores, y helados. La maracuyá es consumida en fresco en los países donde es cultivada y consumida procesada en jugo para mercados internacionales.

Su principal ventaja competitiva radica en ofrecer un producto a precios accesibles y con alto nivel de calidad. Aunque no se ha dado la importancia debida a la calidad nutricional, el concentrado de maracuyá contiene vitaminas, en especial A y C.

En los últimos años, Ecuador se ha convertido en el principal proveedor de jugo concentrado de maracuyá en el mundo. Los principales destinos de las exportaciones de concentrado de maracuyá son la Unión Europea (Holanda y Alemania primordialmente) y Estados Unidos. Otros países con menor

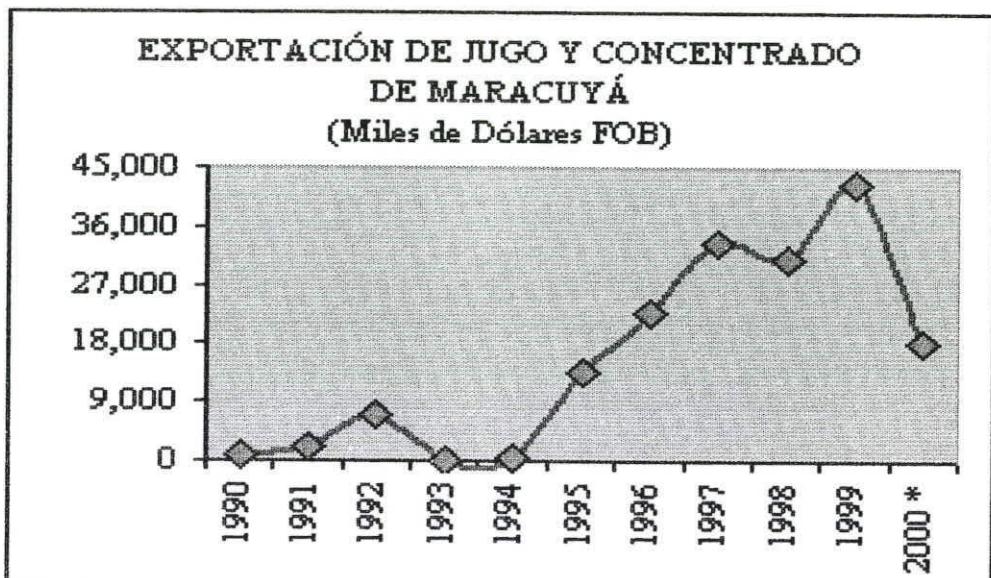
participación son Puerto Rico, República Dominicana, Japón, Colombia, Sudáfrica.(15)

TABLA I
EXPORTACIÓN DE JUGO Y CONCENTRADO DE
MARACUYÁ

AÑO	VALOR FOB (000 USD)	VOLUMEN (TM)
1990	941	903
1991	1,947	928
1992	6,875	2,903
1993	0	0
1994	341	442
1995	13,465	5,296
1996	22,690	8,008
1997	33,441	15,474
1998	30,864	12,343
1999	42,356	22,135
2000 *	18,057	19,064

Fuente: Banco Central del Ecuador
 Elaboración: Servicio de Información Agropecuaria del
 Ministerio de Agricultura y Ganadería-Ecuador
 * Datos provisionales acumulados de enero a
 noviembre

**GRAFICO 1.1. EVOLUCIÓN DE LAS EXPORTACIONES
DE CONCENTRADO DE MARACUYÁ**



Fuente: Banco Central del Ecuador

Elaboración: Servicio de Información Agropecuaria del
Ministerio de Agricultura y Ganadería-Ecuador



TABLA II

**EVOLUCIÓN DE LAS EXPORTACIONES
DE CONCENTRADO DE MARACUYÁ**

PAÍS	1994	1995	1996	1997	1998*
UNIÓN EUROPEA	322	3.553	6.642	12.395	8.427
USA	48	1.188	972	2.391	1.431
BRASIL	.	250	.	214	1.379

*Efectos de Fenómeno de El Niño

Fuente: Banco Central del Ecuador

1.4. Vitamina C

La vitamina C o ácido ascórbico no es un ácido, ya que en su molécula no existe un grupo carboxilo libre; en realidad es una lactona que se comporta como un ácido monobásico.

El ácido L-ascorbico se cristaliza en forma de placas blancas, inodoras de un sabor algo ácido. Funde a 190-192°C., es muy soluble en agua (1 g en 3 ml) pero insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos.

La característica más importante del ácido es su capacidad para sufrir con facilidad una oxidación reversible a ácido dehidroascórbico. La actividad fisiológica de la vitamina C depende principalmente de esta oxidación reversible. La oxidación del ácido ascórbico ocurre en presencia de oxígeno molecular, y resulta muy acelerada por la presencia de trazas de metales, en especial de cobre. Catalizan también esta reacción una cantidad de oxidases, no específicas, así como la específica ácido ascórbico oxidasa (ascorbinasa) que contiene cobre. Las reacciones finales de la reacción son el ácido dehidroascórbico y H_2O o H_2O_2 .(2)

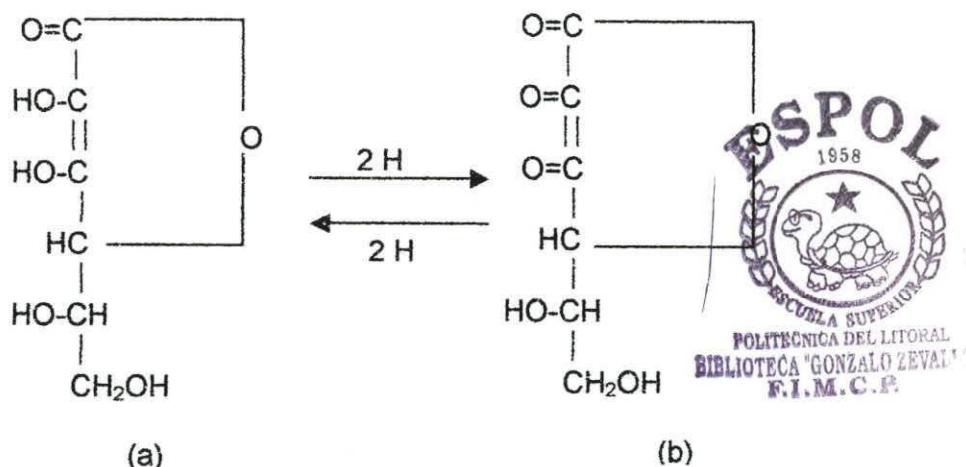


FIGURA 1.3. (a) ACIDO L-ASCORBICO,
 b) ACIDO DEHIDROASCÓRBICO

El ácido dehidroascórbico puede reducirse fácilmente a ácido ascórbico mediante SH_2 . Biológicamente esta reducción es catalizada por la enzima ácido dehidroascórbico reductasa.

La vitamina C sólo se presenta difundida en las frutas y hortalizas. Muchas de ella las contienen en cantidades excepcionales, tal es el caso de la acerola, fruta de las Indias Occidentales que puede llegar a contener 2000 mg/ 100 mg. Ejemplos del contenido de otras frutas se muestra en la Tabla III.

TABLA III
CONTENIDO DE ACIDO ASCORBICO EN DIVERSAS
FRUTAS

Fruta	Contenido de Ácido Ascórbico mg/100 g
Guayaba	300
Grosella negra	210
Perejil	190
Brócoli	120
Pimienta verde	120
Frutas Cítricas	35-50
Papa	30

Fuente: 2

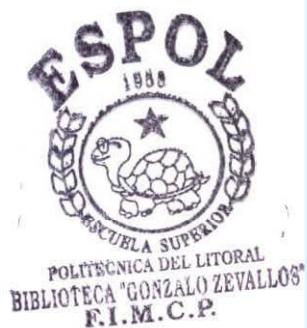
La función biológica no es muy conocida aunque existen algunas teorías que suponen que debido a la oxidación reversible del ácido ascórbico a dehidroascórbico, esta vitamina desempeña un papel importante en las reacciones metabólicas de óxido reducción. La RDA para un hombre adulto varía a nivel mundial de 30-95 mg. La deficiencia de Vitamina C produce escorbuto. Se sabe que es necesaria en la síntesis del tejido conectivo, colágeno, y para la buena formación de los huesos, de la dentina, de los cartílagos y de las paredes de los capilares sanguíneos. Los ácidos ascórbico y dehidroascórbico tienen actividad biológica y sólo el isómero L es aprovechado por el hombre (3).



Pérdidas de vitamina C en jugos de frutas cítricas

Nagy, Sreven, en su ensayo "Contenido de Vitamina C en frutas cítricas y sus productos" <Vitamin C contents of Citrus Fruits and their products>, (1980) investigó los factores que afectan el contenido de vitamina C en los frutos cítricos, especialmente naranjas de la Florida, concluyendo que dependen principalmente de seis factores:

1. Factores de producción y condiciones climáticas
2. Estado de madurez y su posición el árbol
3. Tipo de fruta cítrica
4. Parámetros usados en el procesamiento
5. Tipo de contenedor
6. Manejo y Almacenaje.



El contenido final de vitamina C en los jugos varía de acuerdo a las condiciones del proceso (Temperatura, Presión). Durante el almacenamiento el oxígeno es la principal causa de la degradación de la vitamina C. El contenido de fructosa en los jugos también acelera la destrucción de la vitamina C. Los altos contenidos de ácido cítrico y málico estabiliza la vitamina C. El jugo debe ser almacenado a temperaturas adecuadas

con barreras contra oxígenos, para evitar pérdidas de vitamina C. Cuando el jugo es almacenado a 38°F por 12 semanas no existe pérdidas de vitamina C (14).

1.4.1. Métodos para la cuantificación de vitamina C

En los análisis de vitamina C, se producen interferencias causadas por la presencia de compuestos fisiológicamente inertes. Tanto la vitamina C (ácido L-ascórbico) como la forma parcialmente oxidada, ácido dehidroascórbico, ofrecen propiedades vitamínicas: los métodos rutinarios de titulación con iodo o con 2,6 diclofenolindofenol sólo determinan la forma reducida: sin embargo rinden buenos resultados en el análisis de frutas e incluso en el extracto de vegetales no sometidos a tratamientos térmicos, por que toda la vitamina C presente en ellos se encuentra en la forma reducida.

Cuando se presume la presencia de ácido dehidroascórbico, se debe recurrir a métodos que permitan determinar ambas formas vitamínicas como el de 2,4,dinitrofenilhidrazina de Roe y Colaboradores (7-8).

Entre los productos que interfieren en la determinación se encuentra el ácido d-isoascórbico, llamado también eritrórbico, isómero del ácido ascórbico que carece de propiedades vitamínicas y que se añade con cierta frecuencia a algunos alimentos por ser un conservador tan eficaz y más barato que el propio ácido ascórbico.

1.4.2. Modelos matemáticos para la cinética de degradación de la vitamina C

La cinética de degradación de la vitamina C, al igual que la degradación de otras vitaminas, el crecimiento microbiano o la muerte térmica, de microorganismos responden a una ecuación diferencial de primer orden (1).

$$-\frac{d\{C\}}{dt} = K\{C\}$$

Siendo

C: Concentración

t: tiempo

K: Constante de velocidad de degradación

Integrando para entre las condiciones iniciales y finales, la ecuación queda de la siguiente forma

$$\int_{\{C_0\}}^{\{C\}} \frac{dC}{\{C\}} = -k \int_0 dt$$

$$\ln \frac{\{C\}}{\{C_0\}} = -kt$$

Donde:

C = Concentración al tiempo t

C_0 = Concentración inicial



Es decir que la variación de concentración con respecto al tiempo es proporcional a una constante de velocidad de degradación que multiplica a la concentración inicial. Debido a que las concentraciones van disminuyendo, tienen el signo negativo.

Esta ecuación considera la variación de la concentración a una temperatura constante, la parte dependiente de la temperatura es la constante de velocidad de degradación k . El cálculo de esta constante se lo puede

realizar, mediante la ecuación de Arrhenius y el método de Flynn (11)



Capítulo 2

2. DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Para el estudio de la cinética de degradación de la vitamina C en el jugo de maracuyá, es necesario realizar un diseño experimental que facilite la ejecución del mismo. El diseño del experimento consiste en la determinación de:

- Las variables que pueden intervenir en el proceso de degradación de la vitamina C.
- El número de corridas experimentales que se van a realizar,
- Los métodos que se van a utilizar,
- Los materiales necesarios.
- La cuantificación de contenidos

Todo esto nos llevará a planificar el experimento con el fin de obtener la ecuación y conocer la ecuación de la cinética de

degradación de la vitamina C en jugo fresco de maracuyá para su posterior comparación de resultados con la pérdida de vitamina C que ocurre durante el proceso industrial de concentrado de maracuyá.

Variables que intervienen en el proceso de degradación de la vitamina C.

Para estudiar la pérdida de la vitamina C, como una reacción de primer orden, hay que tener en claro que el ácido L-ascorbico tiene una oxidación reversible a ácido dehidroascorbico, y que este último es muy inestable a la acción del calor (2). Los factores que aceleran esta reacción de oxidación son:

- El oxígeno del aire
- La presencia de luz
- Los álcalis
- La presencia de metales como el Cobre
- La temperatura

Se ha tratado de aislar la mayor cantidad de variables posibles, así las muestras eran puestas en matraces de vidrio, evitando el contacto

con materiales metálicos. Estos eran colocados en baño maría con tapa para evitar la presencia de luz. El oxígeno del aire no se aisló, pero todas las muestras estuvieron en las mismas condiciones de aire atmosférico.

Las variables con las que se realizó el experimento fueron la temperatura y el tiempo de exposición a las mismas.

Número de corridas experimentales

Una vez establecidos los factores con los que se va a trabajar (tiempo y temperatura) se procede a calcular el número de corridas experimentales que se van a hacer. Se realizará el experimento tomando en consideración cuatro temperaturas y cinco tiempos de estudios para cada una de ellas.

Cada corrida experimental consiste en mantener la temperatura constante y realizar la cuantificación de la vitamina C en el jugo a cuatro tiempos diferentes.

Para comparar resultados se realizó cada corrida tres veces, es decir que se ejecutaron 12 corridas experimentales y cada muestra por triplicado, una de ellas servía de blanco para la muestra.

2.1. **Métodos y materiales**

Se determinaron los siguientes métodos para el desarrollo del estudio:

- Método de cuantificación de la Vitamina C
- Método para el tratamiento de muestras

2.1.1. **Método de laboratorio para la cuantificación de la Vitamina C**

El método más apropiado para realizar el experimento es el de Roe y Colaboradores (ANEXO B), debido a que el jugo de maracuyá es sometido a tratamientos térmicos, durante su procesamiento para la elaboración de jugo concentrado y congelado de maracuyá. La temperatura favorece a la conversión de ácido L-ascórbico a ácido dehidroascórbico, por lo que es



nercesario determinar el ácido ascórbico total, que se pueda cuantificar (1).

2.1.2. Materiales y equipos en la cuantificación de vitamina C.

Los materiales utilizados durante la fase experimental fueron:

- Baño de María; marca MEMMER, programable 25-99 °C , d = 0.1 °C
- Baño de María; Marca FANEM, d= 0.5
- Espectofotómetro UV/VIS (Rayos UV y visibles); marca PERKIN-ELMER. Modelo C6180437. Serie 73846.
- Celdas del espectrofotómetro de cuarzo de 10 mm de espesor, de marca Perkin-Elmer
- Tubos de ensayo de 20 ml
- Rejilla porta tubos
- Pipetas 2-5 ml
- Potenciómetro

- Refractómetro ABBE
- Cronómetro
- Balanza Analítica; marca METTLER
- Fiolas de 25 ml
- Termómetro de mercurio
- Buretas de 50 ml
- Vasos de Precipitación 100 y-500 ml



Y otros materiales y equipos comunes en laboratorio

Metodología para el tratamiento de la muestra y las corridas experimentales

Cada corrida experimental, se trabajó en días diferentes. La muestra es jugo fresco extraído de maracuyá. (aproximadamente 120 a 150 ml).

Se preparó jugo fresco al inicio de cada corrida experimental a partir de la fruta comprada en los mercados de la ciudad. La muestra se dividió en 5 matraces de 25 ml tapados con plástico parafilm, para evitar que existan evaporaciones y para que gotas de condensado del

baño de María no caigan sobre la muestra. Se Mantuvo la temperatura deseada, con la ayuda de un termómetro y un cronómetro. Al cumplirse el tiempo para sacar la muestra se retira solo un matraz y se agitó y enfrió rápidamente hasta aproximadamente 27°C, que era la temperatura a la que se encontraba el laboratorio y se procedía a realizar la técnica presentada en el APENDICE B para la determinación de ácido ascórbico total.

2.1.3. Parámetros de estudio para un mecanismo de degradación de primer orden

Los niveles de los parámetros seleccionados, tiempo y temperatura se muestran en la tabla IV.

TABLA IV
NIVELES ASIGNADOS PARA CADA FACTOR DE ESTUDIO
PARA LA CINETICA DE DEGRADACION DE LA VITAMINA
C EN EL JUGO DE MARACUYA

FACTORES						
NIVELES	TEMP. °C	TIEMPO (seg)				
	27	0	121	200	320	350
	40	0	60	120	180	240
	60	0	30	60	90	120
	90	0	20	40	60	82

Elaborado por: Priscila Castillo



2.2. Determinación del número de muestras

Debido a que son 12 corridas experimentales, se trabajará con 12 muestras diferentes. Cada una de las determinaciones se realiza por triplicado. El número de determinaciones o cuantificaciones será:

$$C^*N T$$

Donde:

C : Número de corridas

N: Número de niveles al cual se realizará el estudio

T: Determinación por triplicado

$$12 * 5 * 3 = 180$$

Es decir que se realizaron 180 determinaciones en el laboratorio para lograr este estudio.

2.3. Curvas de Calibración

La determinación cuantitativa, según el método de Roe y colaboradores es realizada en un espectrofotómetro UV/VIS, por lo que se hace necesario que antes de cualquier determinación de vitamina C, se realice las curvas de calibración del equipo con los estándares para poder sacar el factor f , que es el inverso de la pendiente del gráfico absorbancia vs. concentración, indispensable para el cálculo del ácido ascórbico total. La metodología para realizar la curva se encuentra en el ANEXO C

Se realizaron 3 corridas para determinar las curvas de calibración, las cuales se presentan en el ANEXO D

El factor f establecido para las 3 corridas experimentales se presentan en la tabla V.

TABLA V

**FACTOR f ESTABLECIDO DURANTE LAS CURVAS DE
CALIBRACION**

PRUEBA	FACTOR
1	58.82
2	58.14
3	58.48
Promedio f	58.48

Elaborado por: Priscila Castillo S.

El f promedio que nos servirá para los cálculos para la determinación de vitamina C es de 58.48

2.4. Cuantificación de la degradación de vitamina C como una ecuación de primer orden.

Los resultados promedios obtenidos en el estudio de la cinética para las temperaturas estudiadas, según el método de Roe y Colaboradores se presentan en las tablas VI-VII-VIII y IX



TABLA VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCION DE VITAMINA C A 27 °C A TRAVES DEL
TIEMPO

	TIEMPO			
	0 (min)	121 (min)	200 (min)	319 (min)
0 (seg)	7260 (seg)	12000 (seg)	19140 (seg)	21000 (seg)
MUESTRA 1	16.3754	16.2739	16.1543	15.8874
MUESTRA 2	15.9980	15.8787	15.7132	15.4781
MUESTRA 3	18.1100	17.9543	17.9488	17.6391
Indice de retención 1	1.0000	0.9938	0.9865	0.9702
Indice de retención 2	1.0000	0.9925	0.9822	0.9675
Indice de retención 3	1.0000	0.9914	0.9911	0.9740
Indice de retención promedio	1.0000	0.9926	0.9853	0.9706
				0.9690

Elaborado por: Priscila Castillo S.



TABLA VII

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCION DE VITAMINA C A 40 °C A TRAVES
DEL TIEMPO

	TIEMPO				
	0 (min)	60 (min)	120 (min)	180 (min)	240 (min)
0 (seg)	3600 (seg)	7200 (seg)	10800 (seg)	14400 (seg)	
MUESTRA 1	17.4500	14.8883	12.5588	10.7614	8.0811
MUESTRA 2	15.9980	13.3183	11.0258	9.7396	6.8423
MUESTRA 3	16.3353	13.8458	11.4690	9.7489	7.2284
Indice de retención 1	1.0000	0.8532	0.7197	0.6167	0.4631
Indice de retención 2	1.0000	0.8325	0.6892	0.6088	0.4277
Indice de retención 3	1.0000	0.8476	0.7021	0.5968	0.4425
Indice de retención promedio	1.0000	0.8444	0.7037	0.6074	0.4444

Elaborado por: Priscila Castillo S,

TABLA VIII

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCION DE VITAMINA C A 60 °C A TRAVES
DEL TIEMPO

	TIEMPO				
	0 (min)	30 (min)	60 (min)	90 (min)	150 (min)
	0 (seg)	1800 (seg)	3600 (seg)	5400 (seg)	9000 (seg)
MUESTRA 1	15.0400	14.5316	12.3960	10.2182	7.5110
MUESTRA 2	18.5400	17.3720	14.9785	13.2932	8.9289
MUESTRA 3	14.9756	14.2463	12.1946	9.8794	7.5537
Indice de retención 1	1.0000	0.9662	0.8242	0.6794	0.4994
Indice de retención 2	1.0000	0.9370	0.8079	0.7170	0.4816
Indice de retención 3	1.0000	0.9513	0.8143	0.6597	0.5044
Indice de retención promedio	1.0000	0.9515	0.8155	0.6854	0.4951



ESPOA
1958
ESCUELA SUPERIOR
POLITECNICA DEL LITORAL
BIBLIOTECA 'GONZALO ZEVALLOS'
F.I.M.C.P.

Elaborado por: Priscila Castillo S.

TABLA IX

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RETENCION DE VITAMINA C A 90 °C A TRAVES
DEL TIEMPO

	TIEMPO				
	0 (min)	20 (min)	40 (min)	60 (min)	82 (min)
	0 (seg)	1200 (seg)	2400 (seg)	3600 (seg)	4920 (seg)
MUESTRA 1	18.2750	16.3835	14.5908	13.1215	11.8605
MUESTRA 2	16.0153	14.0999	12.5864	11.3100	10.5989
MUESTRA 3	18.275	16.2099	14.4683	13.0081	12.0103
Indice de retención 1	1.0000	0.8965	0.7984	0.7180	0.6490
Indice de retención 2	1.0000	0.8804	0.7859	0.7062	0.6618
Indice de retención 3	1.0000	0.8870	0.7917	0.7118	0.6572
Indice de retención promedio	1.0000	0.8880	0.7920	0.7120	0.6560

Elaborado por: Priscila Castillo S.



2.5. Determinación del modelo matemático para la degradación de vitamina C en el jugo de maracuyá

La ecuación de primer orden que rige a la pérdida de vitaminas, es la siguiente:

$$\int_{\{C_0\}}^{\{C\}} \frac{dC}{\{C\}} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{\{C\}}{\{C_0\}} = -kt$$

Donde:

K = Constante de velocidad de degradación

C = Concentración al tiempo t

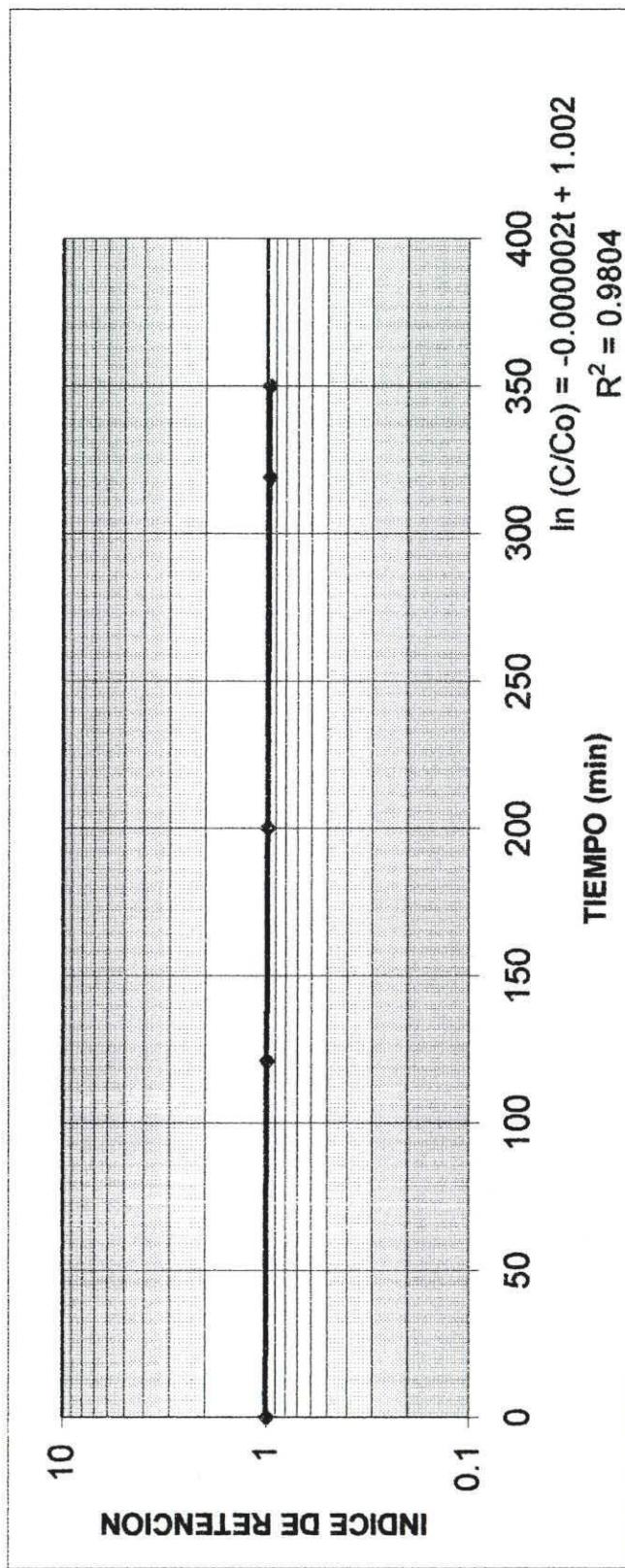
C₀ = Concentración inicial

t = Tiempo

Debido a C/C₀ es un índice de retención de la vitamina C, se graficó en escala logarítmica el índice de retención vs. el tiempo, con el fin de obtener un modelo matemático específico para cada una de las temperaturas estudiadas. Los gráficos 2.1 a 2.4 son resultados promedios de 3 corridas experimentales.

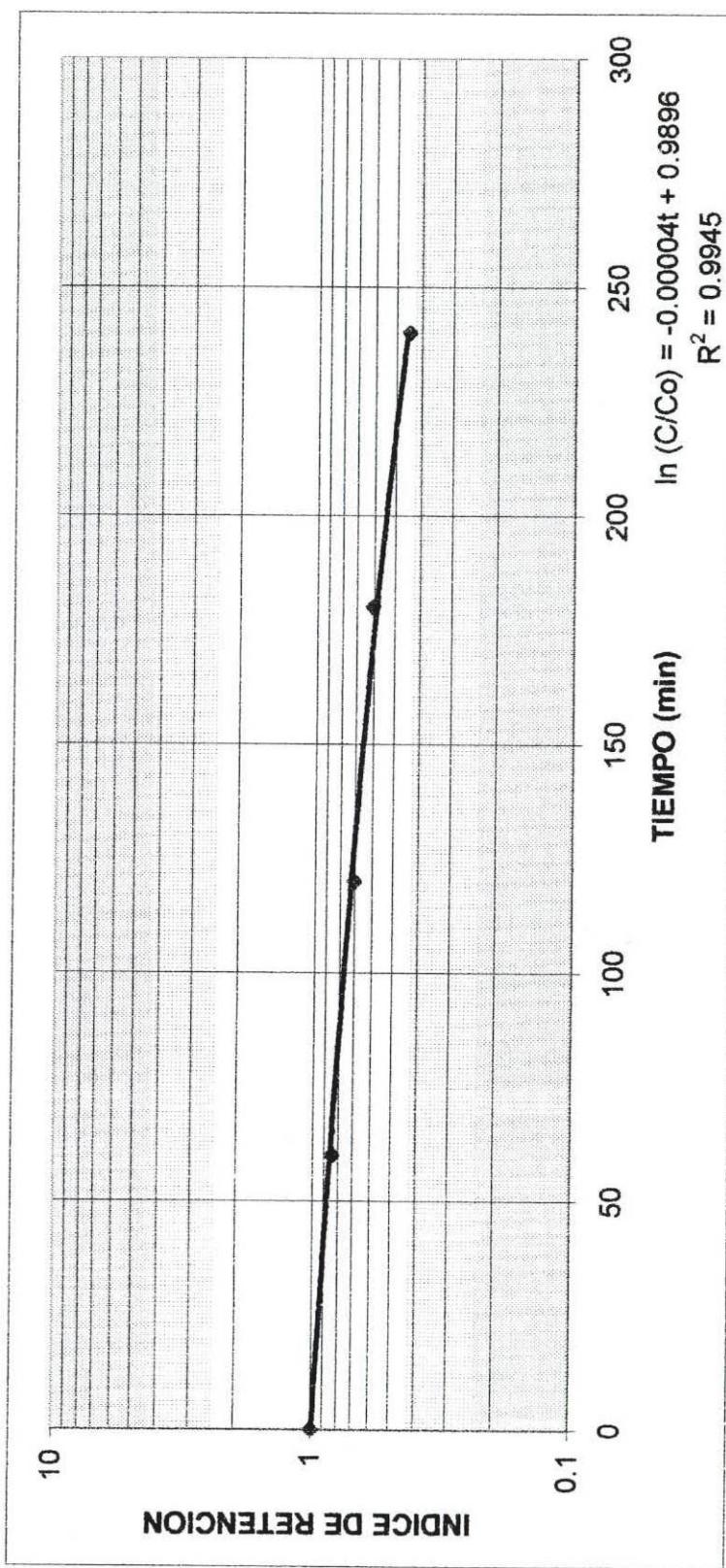


**GRAFICO 2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELO MATEMÁTICO PARA LA CINÉTICA DE
DEGRADACIÓN DE LA VITAMINA C EN JUGO DE MARACUYA A 27°C**



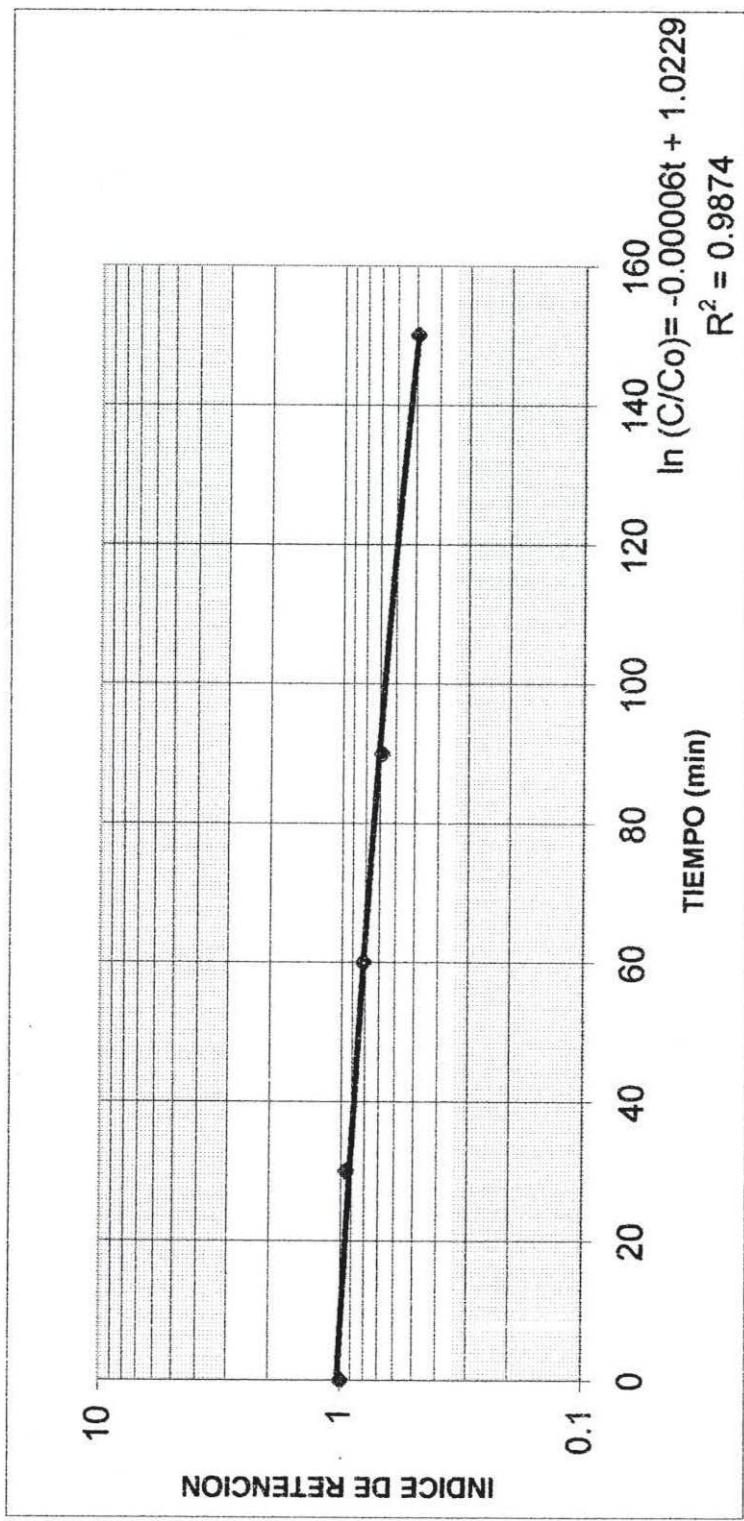
Elaborado por: Priscila Castillo S.

GRAFICO 2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELO MATEMÁTICO PARA LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LA VITAMINA C EN JUGO DE MARACUYA A 40 °C



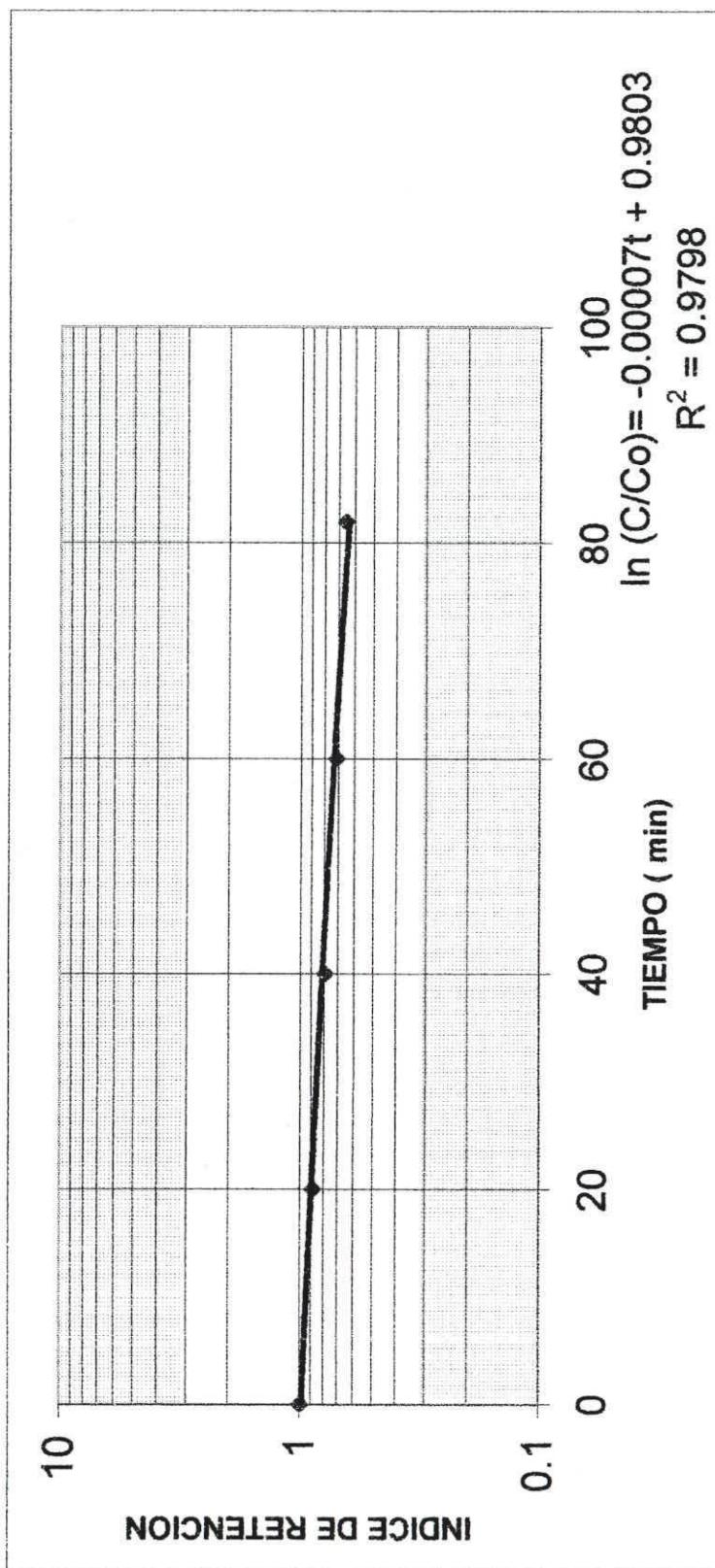
Elaborado por: Priscila Castillo S.

GRAFICO 2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELO MATEMÁTICO PARA LA NÉTICA
DE DEGRADACIÓN DE LA VITAMINA C EN JUGO DE MARACUYA A 60 °C



Elaborado por: Priscila Castillo S.

GRAFICO 2.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELO MATEMÁTICO PARA LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LA VITAMINA C EN JUGO DE MARACUYA A 90 °C



Elaborado por: Priscila Castillo S.

Ajuste de los modelos encontrados para la cinética de degradación de la vitamina C a diferentes temperaturas

Los modelo y los coeficientes de correlación obtenidos por el programa EXCEL, Windows 2000 se presentan en la tabla X.

TABLA X
MODELOS EXPERIMENTALES DETERMINADOS PARA
LAS TEMPERATURAS DE ESTUDIO

TEMPERATURA	MODELO MATEMATICO	COEFICIENTE DE CORRELACION (r^2)
27	-0.000002 t + 1,0019	0.97
40	-0.00004 t + 0.9896	0.99
60	-0.00006 t + 1.0229	0.98
90	-0.00007 t + 0.9803	0.97

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Se realizó un análisis de varianza para cada uno de los modelos, con el cual se determinó el grado de ajuste del

modelo a los datos experimentales. Se realizó una tabla donde se presente el análisis de varianza del modelo como se presenta a continuación

TABLA XI
ANALISIS DE VARIANZA

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD
MODELO	$SCM = b' \cdot X' \cdot Y$	$\gamma_{SCM} = p$
RESIDUOS	$SCR = SCT - SCM$	$\gamma_{SCR} = n - p$
TOTAL	$SCT = Y' \cdot Y$	$\gamma_{SCT} = n$

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Donde:

n = Número de datos obtenidos

p = Número de coeficientes que aparecen en el modelo matemático obtenido

Y = Matriz de respuestas experimentales

b = Matriz de coeficientes obtenidos en el modelo

X = Matriz de variables del modelo

Posteriormente se utilizó la distribución Fisher, siendo la hipótesis nula la igualdad entre los resultados experimentales y los resultados del modelo obtenido. La distribución de Fisher se aplicó de la siguiente manera:

$F_{EXP} = \sigma^2_{SCM} / \sigma^2_{SCR}$, de tal manera $F_{EXP} > F_{CRIT}$, el ajuste es satisfactorio.

$$\sigma^2_{SCM} = SCM / \gamma_{SCM}$$

$$\sigma^2_{SCR} = SCR / \gamma_{SCR}$$

Y F critico (F_{CRIT}) se encuentra con las coordenadas (γ_{SCM} , γ_{SCR}) es tomado del ANEXO E, con una probabilidad del 95 %

Análisis de varianza para el modelo matemático a 27°C

$$\ln(C/Co) = -0.000002 t + 1.002$$

coeficiente de correlación= 0.9804

TABLA XII

RESULTADOS DEL ANALISIS DE VARIANZA PARA LA CINETICA DE DEGRADACION DE LA VITAMINA C A 27°C

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	VARIANZA
MODELO	4.779	2	2.3895
RESIDUOS	0.0372	3	0.0124
TOTAL (NO CORREGIDO)	4.8371	5	

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Usando el estadígrafo de Fischer

$$F_{EXP} = 2.3895/0.0124 = 192.7$$

$$F_{CRIT} = (2*3*0.05) = 9.55$$



$F_{EXP} > F_{CRIT}$; $192.7 > 9.55$. El ajuste se considera satisfactorio, por lo tanto el modelo se considera apropiado

Análisis de varianza para el modelo matemático a 40°C

$$\ln(C/C_0) = -0.00004 t + 0.9896$$

coeficiente de correlación = 0.99



TABLA XIII

**RESULTADOS DEL ANALISIS DE VARIANZA PARA LA
CINETICA DE DEGRADACION DE LA VITAMINA C A 40°C**

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	VARIANZA
MODELO	2.7196652	2	1.35
RESIDUOS	0.05461061	3	0.018
TOTAL (NO CORREGIDO)	2.7742	5	

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Usando el estadígrafo de Fischer I

$$F_{EXP} = 1.35/0.018 = 74.16$$

$$F_{CRIT} = (2*3*0.05) = 9.55$$



$F_{EXP} > F_{CRIT}$; $74.16 > 9.55$. El ajuste se considera satisfactorio, por lo tanto el modelo se considera apropiado

Análisis de varianza para el modelo matemático a 60°C

$$\ln(C/C_0) = -0.00006 t + 1.0229$$

coeficiente de correlación = 0.98



TABLA XIV

**RESULTADOS DEL ANALISIS DE VARIANZA PARA LA
CINETICA DE DEGRADACION DE LA VITAMINA C A 60°C**

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	VARIANZA
MODELO	3.2695	2	1.63
RESIDUOS	0.015	3	0.005
TOTAL (NO CORREGIDO)	3.2852	5	

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Usando el estadígrafo de Fischer I

$$F_{EXP} = 1.63 / 0.005 = 326$$

$$F_{CRIT} = (2 * 3 * 0.05) = 9.55$$

$F_{EXP} > F_{CRIT}$; 326 > 9.55. El ajuste se considera satisfactorio, por lo tanto el modelo se considera apropiado

Análisis de varianza para el modelo matemático a 90°C

$$\ln(C/C_0) = -0.00007 t + 0.9803$$

coeficiente de correlación= 0.97

TABLA XV

**RESULTADOS DEL ANALISIS DE VARIANZA PARA LA
CINETICA DE DEGRADACION DE LA VITAMINA C A 90°C**

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	VARIANZA
MODELO	3.3480	2	1.67
RESIDUOS	0.01	3	0.0033
TOTAL (NO CORREGIDO)	3.2852	5	

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Usando el estadígrafo de Fischer I

$$F_{EXP} = 1.67/0.003 = 501$$

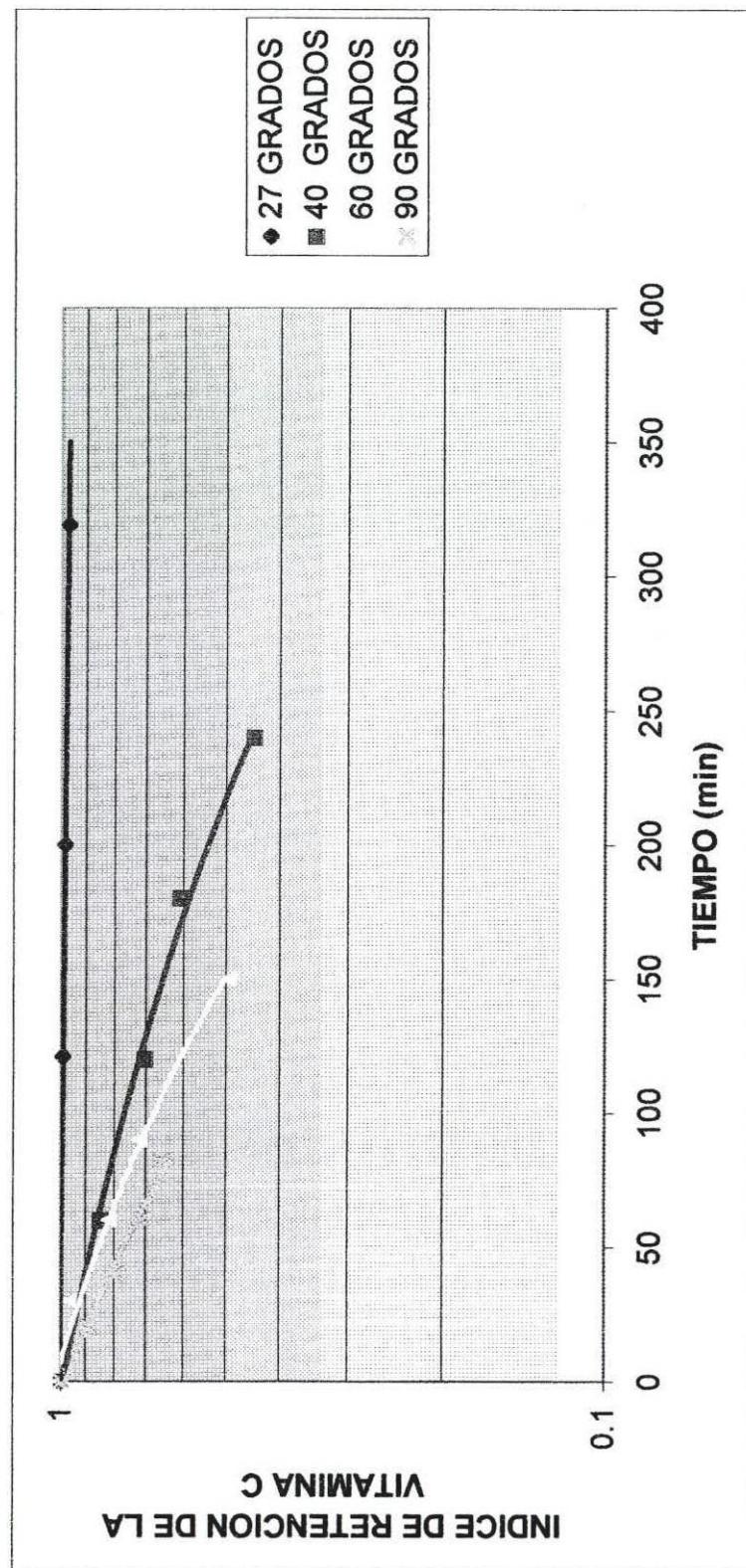
$$F_{CRIT} = (2*3*0.05) = 9.55$$

$F_{EXP} > F_{CRIT}$; 501 > 9.55. El ajuste se considera satisfactorio, por lo tanto el modelo se considera apropiado

Para comparar el efecto de la temperatura sobre el índice de retención del ácido ascórbico en el jugo de maracuyá se elaboró el gráfico 2.5

GRAFICO 2.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO SOBRE LA RETENCION DE ACIDO

ASCORBICO EN JUGO FRESCO DE MARACUYA



Elaborado por: Priscila Castillo Soto.

Es importante conocer que las ecuaciones deducidas de pruebas experimentales solo son válidas para las temperaturas a las cuales fueron realizadas. Para conocer el índice de retención o la cantidad de ácido ascórbico a cualquier temperatura es indispensable calcular K. La constante de velocidad de degradación, esta regida por la ecuación de Arrhenius, la cual establece

$$K = k'e^{E_A/R(T_A)}$$

Donde:

K: Constante de velocidad de degradación

K': Factor de frecuencia

E_A : Energía de activación

R: Constante de los gases

T_A : Temperatura Absoluta.

Para poder establecer la energía de activación E_A , se elabora el gráfico 2.6 que relaciona la constante de velocidad de degradación y el inverso de la temperatura absoluta.

La tabla XVI se muestra las constantes de velocidades de degradación para las temperaturas estudiadas en grados Kelvin

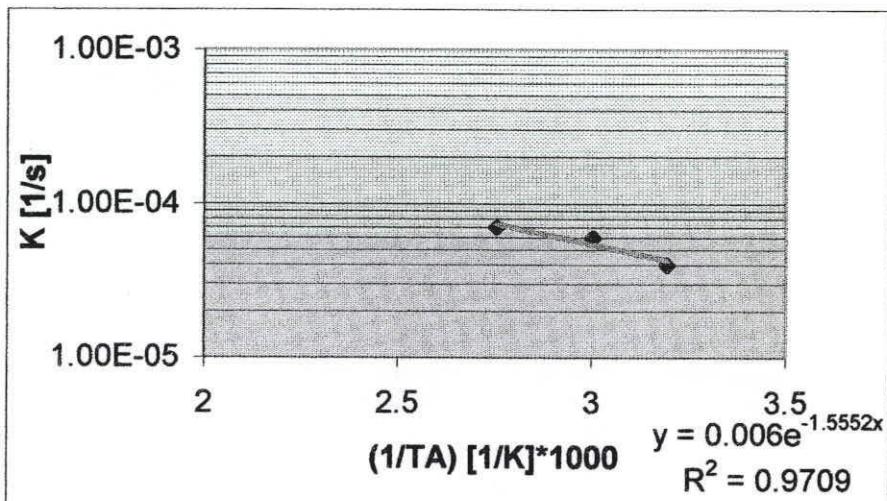
TABLA XVI
CONSTANTES DE VELOCIDADES DE DEGRADACION A
LAS TEMPERATURAS ABSOLUTAS ESTUDIADAS

TEMP (°C)	T _A (°K)	K (1/s)	(1/T _A) ¹⁰⁰⁰
27	299	2.00*10 ⁻⁶	3.36700
40	313	4.00*10 ⁻⁵	3.19488
60	333	6.00*10 ⁻⁵	3.00300
90	363	7.00*10 ⁻⁵	2.75482

Elaborado por: Priscila Castillo S



GRAFICO 2.6 DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION EN LA CINETICA DE DEGRADACION DE ACIDO ASCORBICO EN JUGO DE MARACUYA



Valores Promedios de tres muestras

Si conocemos que la ecuación de Arrhenius

$$K = k'e^{EA/R(TA)}$$

Y el modelo matemático dado por EXCEL, Microsoft Office 2000, es:

$$K = 0.006 e^{-1.5552x}$$

Donde se deduce que:

$$K' = 0.006$$



$$-E_A/R = -1.5552$$

$$x = 1/T_A * 1000$$

Despejando la energía de activación y conociendo que la constantes de los gases es igual a 8,314 KJ/gmol °K, se deduce que la energía de activación es:

$$-E_A/R = -1.5552 * 8.314$$

$$EA = 12,92 \text{ KJ/g mol.}$$

De acuerdo con el concepto de Energía de activación, se necesitarán 12,92 Kjh para degradar un gramo mol de ácido ascórbico en el jugo de maracuyá

2.6 Monitoreo de las pérdidas de Vitamina C durante el procesamiento en la Industria.

Se monitoreo dos tipos de procesos que hacían el mismo producto pero con diferentes tecnologías. Las principales diferencias se detallan en la tabla XVII

TABLA XVII

**DIFERENCIAS ENTRE LOS PROCESOS A Y B EN LA
ELABORACION DE JUGO CONCENTRADO DE MARACUYA**

ETAPAS DE PROCESO	PROCESOS	
	A	B
RECEPCION	No hay diferencia	
LAVADO	No hay diferencia	
SELECCION	No hay diferencia	
EXTRACCION	No hay diferencia	
PULPEADO	No hay diferencia	
CLARIFICACION	<ul style="list-style-type: none"> • Elimina exceso de pulpa y pepas 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrifuga que recircula la pulpa extraída del extractor
PASTEURIZACION	<ul style="list-style-type: none"> • Intercambiador de placas <p>Temp. = 95 -100°C Tiempo= 2 minutos</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Intercambiador de placas <p>Temp. = 95 -100°C Tiempo= 2 minutos</p>
PRIMERA EVAPORACION	<ul style="list-style-type: none"> • Primera evaporación, Evaporador de película ascendente (13-15 Brix a 23Brix) Q= 2400 lt/hora de concentrado P= 260 PSI Tiempo= 49 seg-1min Temp. = 25 °C 	

TABLA XVII (Continuación)

ETAPAS DE PROCESO	PROCESOS	
	A	B
EVAPORACION	Evaporador de película ascendente (13-15 Brix a 50 Brix) Q= 700 lt/hora de concentrado P= 260 PSI Tiempo= 1 min Temp. = 62-63 °C	<ul style="list-style-type: none"> Evaporación tipo centrífuga (23 a 50+0.5 Brix) Q =2400 lt/hora de concentrado P= 115 PSI Tiempo= 45 seg-1min Temp. = 63 °C
ENFRIAMIENTO	No hay diferencia	
CONGELACION	No hay diferencia	

Elaborado por: Priscila Castillo Soto

2.6.1. Selección de los puntos de control

Los puntos de control escogidos, permiten cuantificar la pérdida de vitamina C a lo largo de todo el proceso. Se muestreó en los procesos A y B siete puntos, tomando muestras de jugo de maracuyá procedente de:

- Materia prima
- Extracción
- Clarificación

- Pasteurización
- Primera evaporación (Solamente en proceso B)
- Evaporación
- Producto final

2.6.2. Determinación del número y método para la toma de muestras

Se estableció realizar el muestreo por duplicado para cada empresa, y en cada punto de control se trabajo por triplicado.

TABLA XVIII
MUESTREO EN LAS PROCESOS MONITOREADOS

	PROCESO A	PROCESO B	
Muestreo	2	2	
Puntos de control	6	7	
Diluciones en puntos de control	2	3	
Total de muestras a cuantificar	8	10	
Total de determinaciones	48	60	108

Elaborado por: Priscila Castillo S.



El número total de determinaciones en el laboratorio fueron 108

Método para la toma de muestra

Las muestras se tomaron en envases plásticos ámbar, para evitar la acción de los rayos de luz, previamente lavados con agua y jabón, y luego enjuagados. Antes de llenar los frascos con la muestra, se lavaba el frasco con el jugo. Se cerraba y se mantenía junto con las otras muestras en una caja aislada a temperaturas de 5- 6°C, hasta el momento de realizar el análisis cuantitativo.

Una vez en el laboratorio se determinó el contenido de sólidos solubles mediante el uso de un refractómetro ABBE y el pH con un potenciómetro calibrado. En el caso de las muestras procedentes de la primera evaporación, evaporación y del producto final, se diluyó hasta la concentración los sólidos solubles de la materia prima. Posteriormente las determinaciones se

realizaron de acuerdo a la técnica de cuantificación descrita en el ANEXO B

2.7 Cuantificación de la Vitamina C en los puntos de Control

Los resultados obtenidos en los puntos de control en los procesos monitoreados se presentan en las tablas XIX y XX

TABLA XIX

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL MUESTREO DEL PROCESO A

	PRUEBA 1			PRUEBA 2		
	BRIX	pH	Vit. C (mg/100g)	BRIX	pH	Vit. C (mg/100g)
Materia prima	15	3.1	15.05	14.5	2.85	15.8
Extraccion	14	3.1	14.91	14	2.85	15.42
Clarificacion	14	3.1	11.91	14	2.85	12.13
Pasteurizacion	14	3.1	11.69	14	2.85	11.91
Concentrado (dil)	15	3.0	11.01	14.5	2.85	11.02
Producto final (dil)	15	3.0	10.87	14.5	2.85	10.89
Concentrado	51.5	3.0	34.89	51	28	32.7
Producto final	49.7	3.0	33.626	49	2.8	31.94

Elaborado por: Priscila Castillo

TABLA XX

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL MUESTREO DEL PROCESO B

	PRUEBA 1			PRUEBA 2		
	BRIX	pH	Vit. C (mg/100g)	BRIX	pH	Vit. C (mg/100g)
Materia prima	14.0	2.9	15.40	14.9	3	14.850
Extracción	13.2	2.9	14.91	14.3	3	14.320
Clarificación	13.2	2.9	14.25	14.3	3	14.120
Pasteurización	13.2	2.9	12.86	14.3	3	12.770
Primera Evaporación (dil)	14.0	2.9	11.69	14.9	3.1	11.860
Concentración(dil)	14.0	2.9	11.54	14.9	3.1	11.690
Producto final (dil)	14.0	2.9	11.32	14.9	3.1	11.480

Primera Evaporación	21.5	3	20.17	22	3.1	21.7
Concentración	48	2.9	31.14	48	3.1	33.154
Producto final	49	2.9	30.12	49	3.1	32.147

Elaborado por: Priscila Castillo

Capítulo 3

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos a partir de las pruebas realizadas en los puntos de monitoreo permiten conocer el porcentaje de pérdida de vitamina C durante todo el proceso y en cada una de las etapas del mismo. Las tablas XXI a XXIV y los gráficos 3.1 y 3.2, presentan las perdidas por cada una de las etapas en los procesos A y B y las pérdidas totales.

TABLA XXI
PERDIDAS PORCENTUALES DE VITAMINA C POR ETAPA EN
PROCESO A

ETAPA DE PROCESO	MUESTRA 1	MUESTRA 2	PROMEDIO
MATERIA PRIMA	0.0000	0.0000	0.0000
EXTRACCION	0.9302	2.4051	1.6676
CLARIFICACION	20.1207	21.3359	20.7283
PASTEURIZACION	1.8472	1.8137	1.8304
CONCENTRADO (dil)	5.8169	7.4727	6.6448
PRODUCTO FINAL (dil)	1.2716	1.1797	1.2256

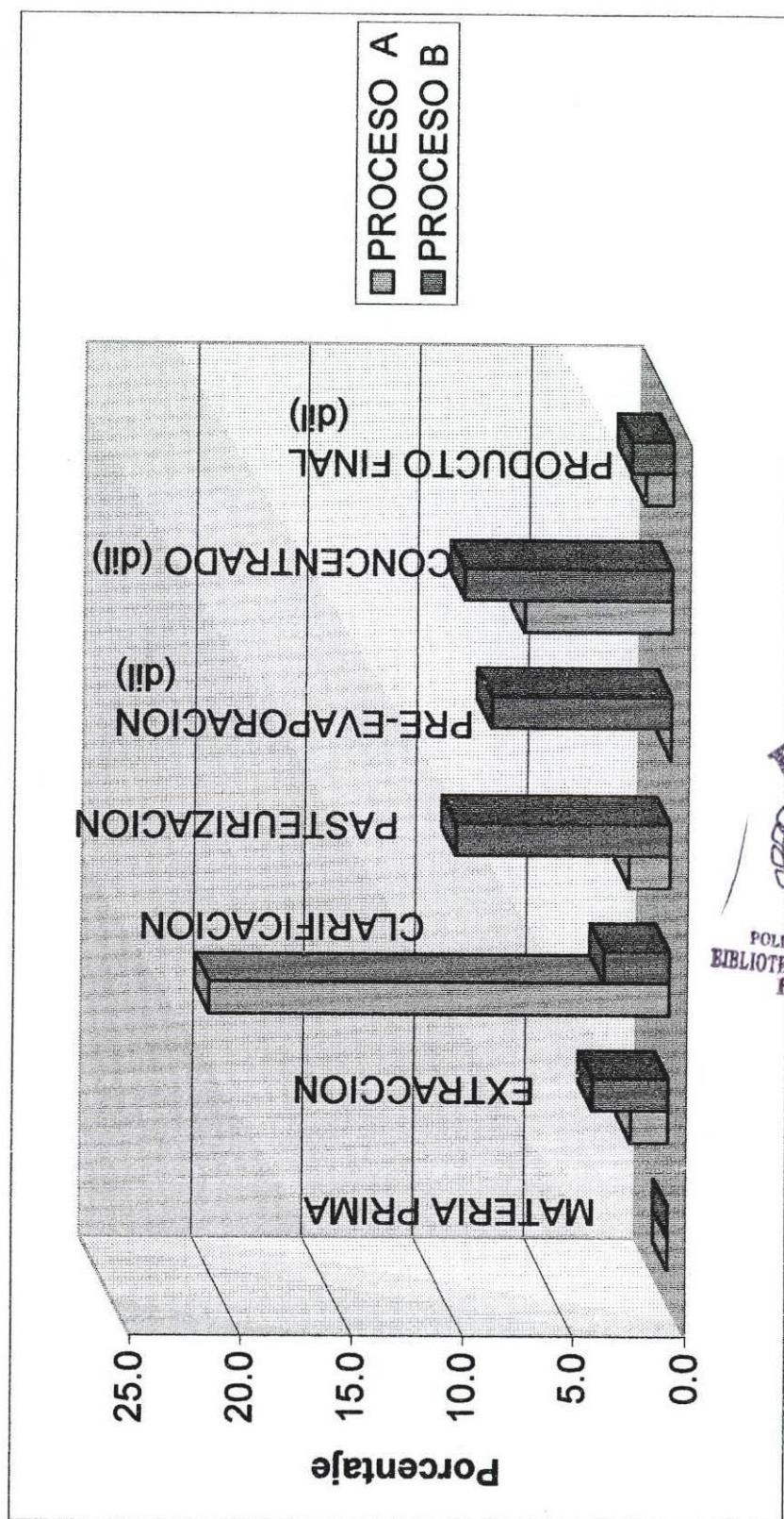
Elaborado por: Priscila Castillo S.

TABLA XXII
PERDIDAS PORCENTUALES DE VITAMINA C POR ETAPA EN
PROCESO B

ETAPA DE PROCESO	MUESTRA 1	MUESTRA 2	PROMEDIO
MATERIA PRIMA	0.0000	0.0000	0.0000
EXTRACCION	3.1818	3.5690	3.3754
CLARIFICACION	4.4266	1.3966	2.9116
PASTEURIZACION	9.7544	9.5609	9.6576
PRE-EVAPORACION (dil)	9.0980	7.1261	8.1120
CONCENTRADO (dil)	10.2644	8.4573	9.3609
PRODUCTO FINAL (dil)	1.9064	1.7964	1.8514

Elaborado por: Priscila Castillo S.

GRAFICO 3.1 PERDIDAS PORCENTUALES DE VITAMINA C POR ETAPA EN PROCESO A Y B



Elaborado por: Priscila Castillo S.



TABLA XXIII

PERDIDAS PORCENTUALES DE VITAMINA C EN EL PROCESO A

ETAPA EN PROCESO	MUESTRA 1	MUESTRA 2	PROMEDIO
MATERIA PRIMA	0.000	0.000	0.000
EXTRACCION	0.930	2.405	1.668
CLARIFICACION	20.864	23.228	22.046
PASTEURIZACION	22.326	24.620	23.473
CONCENTRADO (dil)	26.844	30.253	28.549
PRODUCTO FINAL (dil)	27.774	31.076	29.425

Elaborado por: Priscila Castillo S.

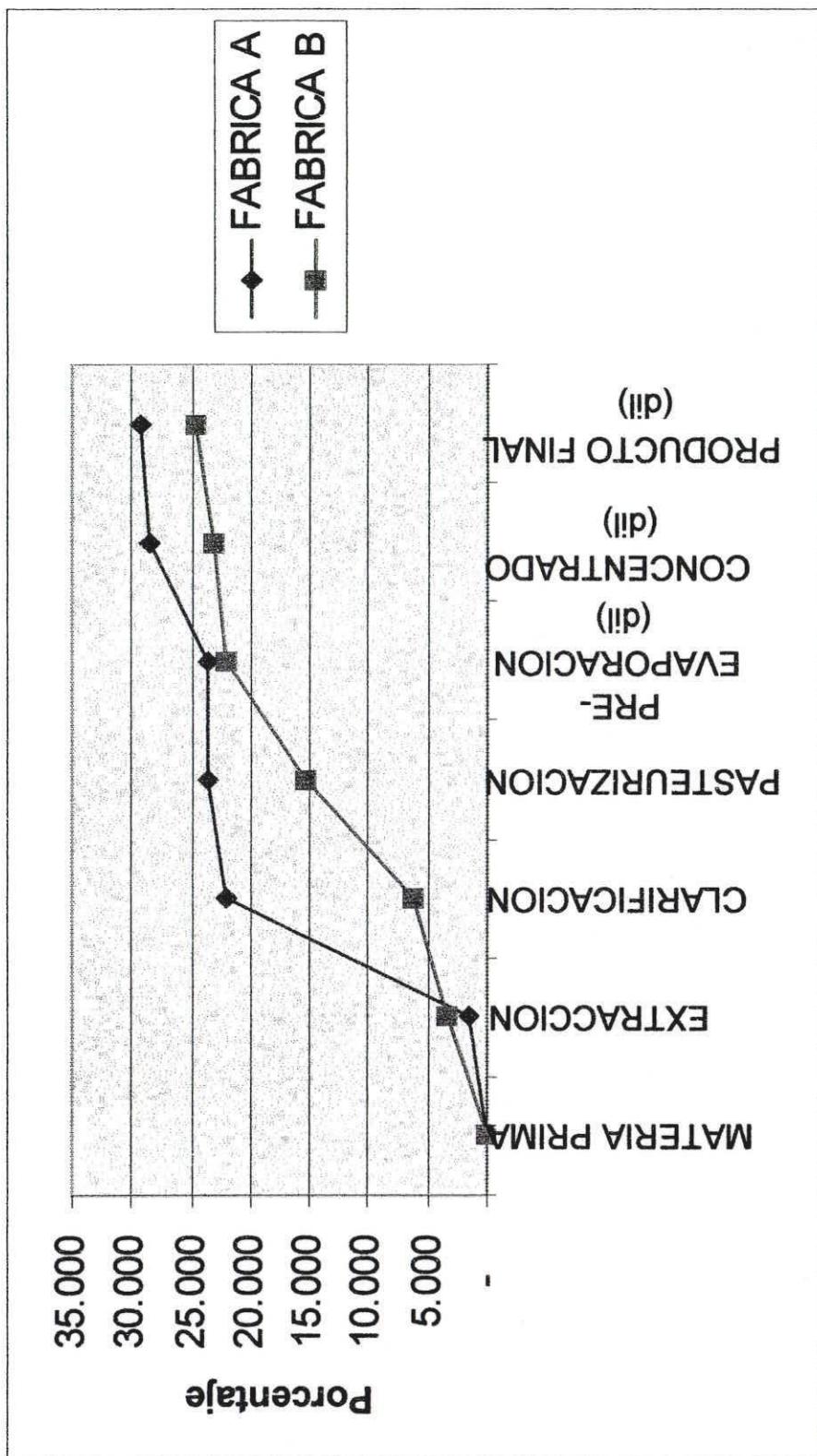
TABLA XXIV

PERDIDAS PORCENTUALES DE VITAMINA C EN EL PROCESO B

ETAPA EN PROCESO	MUESTRA 1	MUESTRA 2	PROMEDIO
MATERIA PRIMA	-	-	-
EXTRACCION	3.182	3.569	3.375
CLARIFICACION	7.468	4.916	6.192
PASTEURIZACION	16.494	14.007	15.250
PRE-EVAPORACION (dil)	24.091	20.135	22.113
CONCENTRADO (dil)	25.065	21.279	23.172
PRODUCTO FINAL (dil)	26.494	22.694	24.594

Elaborado por: Priscila Castillo S

GRAFICO 3.2. PERDIDAS PORCENTUALES DE VITAMINA C EN LOS PROCESOS A y B



Elaborado por: Priscila Castillo S.

3.1. Utilización del modelo matemático para la cuantificación de Vitamina C aplicado al proceso industrial

Son calculables las pérdidas en el proceso, mediante nuestra ecuación aquellas en las que interviene la temperatura y el tiempo de exposición al mismo. Recordando las ecuaciones tenemos que

$$\ln (C/C_0) = kt$$

donde K se calcula para la temperatura de estudio en grados Kelvin, según la ecuación de Arrhenius

$$K = 0.006 e^{-1.5552 (1/T_A * 1000)}$$

Las etapas calculables para el proceso A son pasteurización y evaporación y para el proceso B son pasteurización. Primera evaporación y concentración

PROCESO A

Pasteurización:

Características

Intercambiador de placas

Temp. = 99°C o 372°K

Tiempo= 2 minutos o 120 seg

Si:

$$K = 0.006 e^{-1.5552(1/372*1000)}$$

$$K = 9.1731 * 10^{-5}$$

Reemplazando en la fórmula

$$\ln (C/C_0) = -kt$$

$$\ln (C/C_0) = -9.1731 * 10^{-5} (120)$$

$$\ln (C/C_0) = -0.01100$$

Podemos deducir que el índice de retención es del 98.9 % en esa etapa es decir que la pérdida es de 1,09 %. del contenido con que comenzó en esa etapa

Evaporación

Se realiza en un evaporador de película ascendente

Q= 700 lt/hora de concentrado

P= 260 PSI

Tiempo= 1 min o 60 seg

Temp. = 63 °C o 336 K

Si:

$$K = 0.006 e^{-1.5552(1/336*1000)}$$

$$K = 95.8612226 * 10^{-5}$$

Reemplazando en la fórmula podemos decir que la retención en esa etapa es de 99,64 % es decir se pierde 0.4 % de la cantidad con la que comenzó la etapa

PROCESO B



Pasteurización

En ambos casos la pasteurización tiene las mismas características. Utiliza Intercambiador de placas, y los parámetros son

Temp. = 99°C

Tiempo= 2 minutos o 120 seg

Por lo que se pierde lo mismo que en el proceso A

Evaporación

Este proceso se subdivide en dos partes: la primera - evaporación y la evaporación

- Primera evaporación (13-15 Brix a 23Brix)

Se realiza en un evaporador de película ascendente

Q= 2400 lt/hora de concentrado

P= 260 PSI

Tiempo= 60 seg

Temp. = 25 °C o 298 K

La constante de velocidad de degradación para la vitamina C a esa temperatura es 3.2483×10^{-5} , la retención de la etapa es de 99.8 % y la perdida de 0.2 %.

La evaporación:

Se realiza en un evaporador tipo centrífuga (13-15 a 50+-0.5

Brix)

Q =2400 lt/hora de concentrado

P= 115 PSI

Tiempo= 45 seg

Temp. = 63 °C

La constante de velocidad de degradación para la vitamina C a esa temperatura es 5.8612×10^{-5} y la retención de la etapa es de 99.7 % y la perdida de 0.3 %.

3.2. Análisis de los resultados obtenidos en los puntos de control en la industria con los del modelo matemático determinado

Nuestros resultados teóricos aplicados a cada etapa del proceso en comparación con los datos experimentales se resumen en la tabla XXV:

TABLA XXV
CUADRO COMPARATIVO DE LAS PERDIDAS EN LAS
ETAPAS DE LOS PROCESO A Y B CON LOS DATOS
TEÓRICOS

	PROCESO A		PROCESO B	
	Teórico	Real	Teórico	Real
PASTEURIZACION	1.09	1.83	1.09	9.65
PRE-EVAPORACION			0.2	8.11
EVAPORACION	0.4	6.64	0.3	9.36

Elaborado por: Priscila Castillo S.

Hay que tener consideración que la vitamina C es el más lábil de los nutrientes y que una gran parte se pierde en el procesamiento de alimentos. El ácido ascórbico es relativamente termoestable. Sin embargo el ácido dehidroascórbico es fácilmente destruido por el calor. La oxidación del ácido ascórbico y la degradación térmica son entre otras las más importantes en la inestabilidad de la vitamina C.

Datos bibliográficos indican que el jugo de naranja puede perder hasta 100 % de ácido Ascórbico cuando se calienta en un recipiente abierto, sin embargo, concentrado al vacío y congelado retiene 95% de su contenido original.

Otra forma de destrucción del ácido ascórbico es a través de las reacciones de oxidación efectuadas por la enzima ácido ascórbico oxidasa que puede estar presente y no recibe la correcta inactivación al inicio del proceso.



La fruta en mal estado puede originar al ingreso de oxígeno dentro de la fruta, para el aceleramiento de la degradación de la vitamina C

Los resultados experimentales muestran que el ácido ascórbico es relativamente termoestable y que la incidencia de otros factores afectan en cada una de las etapas del proceso, provocando perdidas totales del 24-29 % en los procesos A y B.

IV.-CONCLUSIONES

El estudio de la cinética de pérdida de vitamina C en el jugo concentrado y congelado de vitamina C, conlleva a las siguientes conclusiones:

1. El contenido de vitamina C en el jugo de maracuyá se encuentra entre 14 y 18 mg/100 g.
2. La ecuación de Arrhenius calcula la constante de velocidad de degradación en función de la temperatura y el tiempo de exposición.
3. Datos experimentales demuestran que la energía de activación de degradación de la vitamina C en el jugo de maracuyá es 12,92 KJ/g mol
4. Las pérdidas de vitamina C durante el proceso de elaboración de jugo concentrado y congelado de maracuyá es de 29,4 y 24,5 en los procesos monitoreados A y B respectivamente.



5. El jugo concentrado de maracuyá es un producto de exportación reconocido por la alta calidad organoléptica y que es comercializado por sus parámetros concentración y pH
6. La calidad nutricional del producto final (jugo de maracuyá concentrado a 50 Brix y congelado) no es considerada debido a que algunos productores suelen confundirse en la concentración de vitamina C en el producto final; esto es consecuencia que como se encuentra concentrado, su contenido aumenta de 100-120 %.
7. Según el estudio durante el proceso de elaboración de jugo concentrado y congelado de maracuyá, la degradación de la vitamina C no depende de la temperatura y tiempo de exposición.
8. En las etapas anteriores a los tratamientos térmicos se observa porcentajes de pérdidas de vitamina C entre 9-20 %, esto se debe a que el proceso permite que otros factores que no sean temperatura influyan en la degradación de la vitamina C, así como también, las operaciones

propias del proceso pueden producir perdidas y diluciones de la vitamina C.

9. En ambos procesos se pudo constatar que agua de lavado caía a la extractora, produciendo que la concentración de vitamina C disminuya por dilución.
10. Este estudio es el inicio para seguir una investigación mas profunda para identificar las principales causas de la pérdida de vitamina C en los procesos A y B. Se pueden enumerar algunos de los factores que intervienen no solo en la degradación de la vitamina C, sino también en la pérdida de ella por: mala calidad de la materia prima inicial, diseño que permite el ingreso de agua al sistema de operaciones previas, lo cual provoca una dilución de Vitamina C.
11. Tomando en cuenta todos los factores como temperatura, ausencia de aire, adecuada inactivación de la enzima ascórbico oxidasa, ausencia de trazas de cobre en el equipo de proceso y buen diseño de la línea pueden lograrse condiciones de trabajo bajo las cuales la pérdida de vitamina C se reduzca al mínimo.



BIBLIOGRAFIA

1. ALVARADO, JUAN DE DIOS. Principios de ingeniería aplicados a los alimentos. Editorial. Secretaría General de la OEA en Ecuador. Quito, Ecuador. pp 86-97
2. BADUI DERGAL, SALVADOR. Química de alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza, España
3. BRAVERMAN, J.B. Introducción a la bioquímica de los alimentos. Editorial. Acribia. Zaragoza, España.
4. CASTRO, RAFAEL. Informe de prácticas profesionales. Programa de Tecnología en Alimentos, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2000



5. CHEFTEL, JEAN CLAUDE introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Vol I. Editorial acribia. Zaragoza, España. 1976 pp.301-303
6. CORNEJO, FABIOLA. Modelación matemática de la cinética de deshidratación osmotica de la Carica papaya. (Tesis, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción. Escuela Superior Politécnica del Litoral.,2000)
7. HART, LESLIE; FISCHER, HARRY. Análisis moderno de los alimentos, Editorial Acribia, Zaragoza, España,1991, pág 553
8. MATISSEK, REINHARD. Análisis de los alimentos. Fundamentos Métodos, Aplicaciones. Editorial. Acríbia. Zaragoza, España
9. PEARSON. Análisis y Composición de alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza, España
10. QUIMI, FLOR. Informe de prácticas profesionales. Programa de Tecnología en Alimentos, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1993



11. FACULTAD DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, Curso de
Conceptos Modernos y Técnicas de la esterilización de Alimentos.
Universidad de Campinas, 1971
12. <http://www.corpei.org.ec>
13. <http://www.thetropicalsource.com>
14. <http://www.ultimatecitrus.com>
15. <http://www.sica.gov.org.ec>



ANEXOS

ANEXO A

PRODUCCION DE MARACUYA EN EL ECUADOR

	1996	1997	1998	1999
Area cosechada (HA)	3610	9167	13040	32847
Producción (TM)	34904	70890	91820	373436
Rendimiento (TM/HA)	9.67	7.73	7.04	11.37

Fuente: Servicio de Información Agropecuaria del Ministerio de
Agricultura y Ganadería-Ecuador

ANEXO B

METODO DE CUANTIFICACION DE ACIDO ASCORBICO TOTAL POR ROE Y COLABORADORES

1. Diluir 2 ml de jugo hasta 50 ml con ácido oxálico 0.5 %
2. Pipetear 2 ml de esta solución en 3 tubos
3. Agregar a cada tubo una gota de solución de Indofenol y mezclar
4. Agregar a cada tubo 2 ml de solución de ácido oxálico –tiourea
5. Separar un tubo de cada grupo como blanco o testigo
6. Agregar a los otros 2, 1 ml de sol de dinitrofenilhidrazina
7. Incubar los tubos en baño de agua a 37°C por 3 horas y transferir a baño con hielo
8. Cuando el contenido este frio (en hielo), agregar lentamente por las paredes 5 ml de ácido sulfúrico al 85 % con bureta
9. Tapar los tubos con parafilm y agitar cada uno
10. Al testigo agregar 1 ml de solución de dinitrofenilhidrazina y agitar
11. Sacar tubos de baño de hielo y dejar en reposo por 30 minutos
12. Leer la intensidad del complejo EX en espectrofotómetro a 540 nm
13. Para calcular la concentración de vitamina C, expresada en (mg/100 g), en caso de que se aplique el método en forma estricta sin otras diluciones aplicar:

$$\{A\} = EX (f) (2.5)$$

donde:

$\{A\}$: Concentración de Vitamina C total (mg/100 g)

EX: Intensidad del complejo o Absorbancia

f: Inverso de la pendiente

Preparación de soluciones

SOLUCION	PREPARACION	OBSERVACIONES
Acd. Oxálico al 0.5%	5 g de ácido oxálico se disuelven en agua hasta 1 litro	
Solución de Indofenol	Disolver 0,200 g de 2,6 diclofenol-indofenol sódico en 100 ml de agua caliente; filtrar y	Guardar en frasco oscuro en refrigerador. Duración 2 semanas
Solución ácido oxálico-tiourea	Disolver 2 g de tiourea y 0,5 g de ácido oxálico en agua destilada, llevar a volumen de 100 ml	Duración 3 semanas
Solución dinitrofenilhidrazina	Disolver 2 g de 2,4 dinitrofenilhidrazina en 100 ml de ácido sulfúrico aproximadamente 9 N	
Solución de Acido Sulfúrico 9 N	Añadir 30 ml de ácido sulfúrico concentrado de densidad 1,84 g/cm ³ a 90 ml de agua destilada en frio	
Solución de ácido sulfúrico al 85 %	A 100 ml de agua destilada; agregar 900 ml de ácido sulfúrico concentrado de densidad 1,84 g/cm ³ y enrasar a 1000 ml	

ANEXO C

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACION DE VITAMINA C

Solución Patrón

- Diluir 50 mg de ácido ascórbico (previamente desecado) con 100 ml de agua destilada

Observaciones

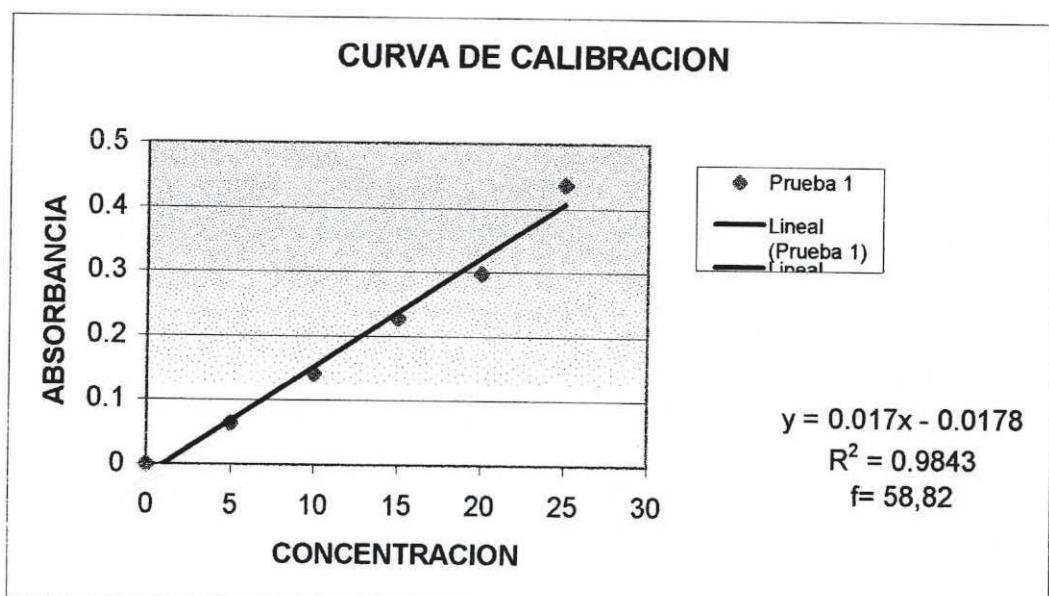
Guardar en frasco oscuro y en refrigeración. Duración 3 semanas

1. Pipetear 0,1,2,3,4,5 ml de solución patrón a balones de 100 ml y completar con ácido oxálico al 0.5 %
2. Añadir 2 ml de solución de indofenol
3. Graficar la concentración contra la absorbancia o densidad óptica
4. Calcular un factor (f) del inverso de la pendiente.

ANEXO D

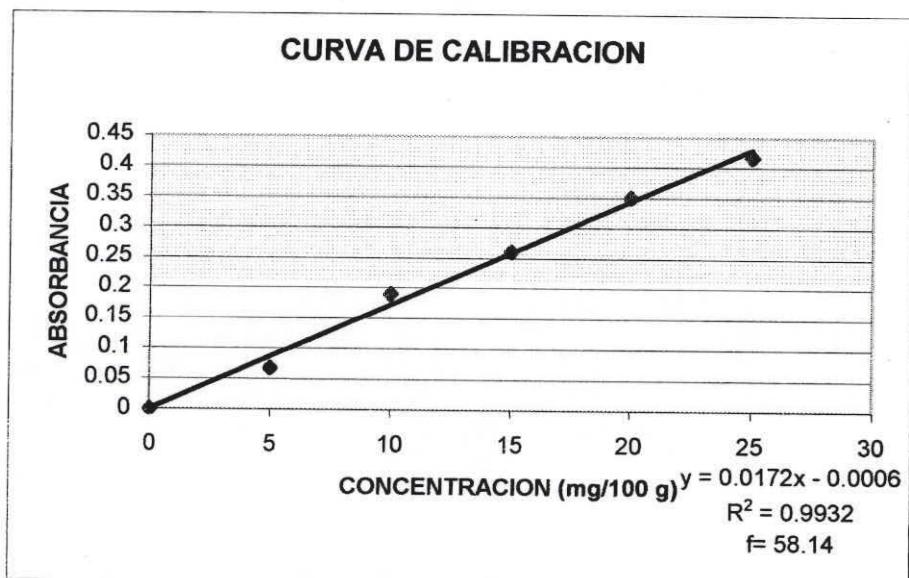
PRUEBA 1

	CONCENTRACION ($\mu\text{g/ml}$)	VALOR	TESTIGO	ABS. REAL
Estandar 0	0	0	0	0
Estandar 1	5	0.077	0.013	0.064
Estandar 2	10	0.159	0.018	0.141
Estandar 3	15	0.238	0.01	0.228
Estandar 4	20	0.315	0.017	0.298
Estandar 5	25	0.451	0.014	0.437



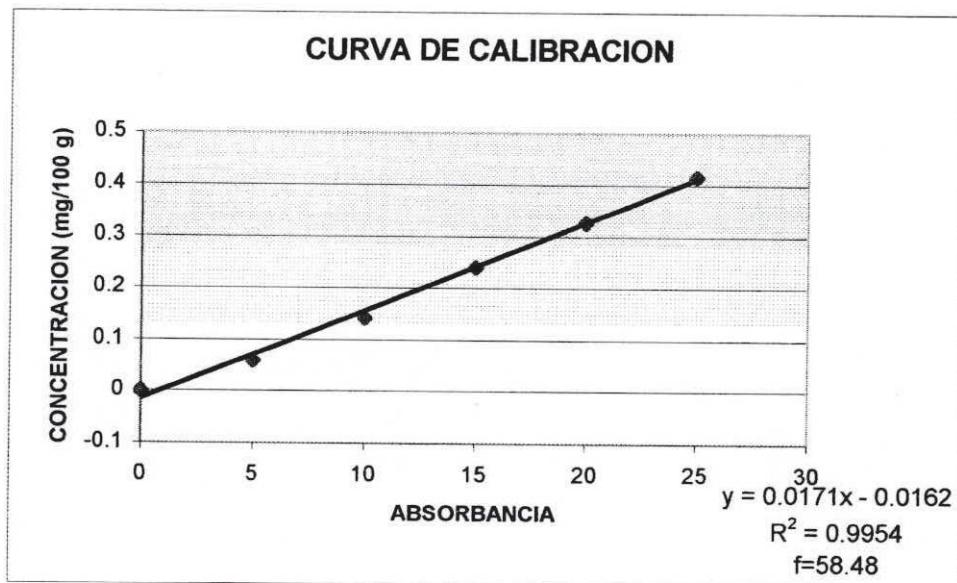
PRUEBA 2

	CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g/ml}$)	ABS.
Estandar 0	0	0
Estandar 1	5	0.067
Estandar 2	10	0.19
Estandar 3	15	0.26
Estandar 4	20	0.35
Estandar 5	25	0.417



PRUEBA 3

	Concentración ($\mu\text{g/ml}$)	Abs.
Estandar 0	0	0
Estandar 1	5	0.058
Estandar 2	10	0.142
Estandar 3	15	0.24
Estandar 4	20	0.327
Estandar 5	25	0.417





ANEXO E

TABLA DE FISHER

POLITECNICA DEL LITORAL
BIBLIOTECA "GONZALO CONCHA"
1958

gl del denominador	Probabilidad de que el efectivo sea menor que F	gl del numerador								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1	100	39.96	49.31	53.59	55.83	57.21	58.20	58.91	59.41	59.86
	050	151.8	199.3	213.7	224.6	230.2	235.0	236.8	238.9	240.5
	025	612.4	799.3	864.2	899.6	921.0	937.1	948.7	956.7	963.1
	010	4032	4992.3	5403	5623	5764	5839	5928	5982	6027
	005	16211	20000	21617	22500	23056	23117	23175	23225	23271
2	100	8.37	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38
	050	18.31	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38
	025	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.35	39.37	39.38
	010	98.51	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.35	99.37	99.38
	005	199.51	199.00	199.2	199.2	199.1	199.1	199.1	199.1	199.1
3	100	3.54	3.46	3.39	3.34	3.31	3.28	3.27	3.25	3.24
	050	10.13	9.53	9.29	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81
	025	17.14	16.04	15.54	15.10	14.80	14.73	14.62	14.51	14.47
	010	34.17	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.57	27.19	26.72
	005	55.11	49.80	47.47	45.19	43.10	41.81	41.11	41.11	41.11
4	100	4.24	4.32	4.19	4.11	4.03	4.01	3.98	3.95	3.94
	050	7.71	6.94	6.19	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.90
	025	12.22	10.63	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90
	010	21.20	18.00	16.69	15.52	15.21	15.21	14.98	14.80	14.72
	005	31.11	26.20	24.76	23.14	22.16	21.97	21.57	21.11	21.11
5	100	4.05	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.31	3.32
	050	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.80	4.82	4.77
	025	10.01	8.43	7.76	7.39	7.15	6.98	6.83	6.76	6.68
	010	16.16	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.16	10.29	10.16
	005	22.19	18.31	16.51	15.56	14.91	14.51	14.20	14.06	14.17
6	100	3.78	3.16	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96
	050	5.29	5.14	4.76	4.33	4.39	4.20	4.21	4.15	4.10
	025	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52
	010	13.75	10.92	9.78	9.15	8.73	8.47	8.26	8.10	7.98
	005	19.61	14.51	12.92	12.03	11.16	11.07	10.79	10.57	10.12
7	100	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.73	2.72
	050	5.59	5.14	4.74	4.33	4.12	3.97	3.87	3.73	3.58
	025	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.92	4.90	4.82
	010	12.23	9.53	8.15	7.65	7.16	7.19	6.99	6.81	6.72
	005	18.71	12.10	10.88	10.05	9.72	9.15	8.89	8.50	8.11
8	100	3.16	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56
	050	3.24	3.16	3.07	3.04	3.00	2.93	2.88	2.81	2.76
	025	3.66	3.48	3.38	3.05	3.03	2.93	2.87	2.81	2.76
	010	4.16	4.01	3.91	3.61	3.51	3.43	3.35	3.29	3.21
	005	5.16	4.91	4.76	4.41	4.31	4.22	4.18	4.03	3.91
9	100	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.41
	050	5.12	4.26	3.86	3.53	3.18	3.17	3.29	3.23	3.18
	025	7.21	5.71	5.08	4.72	4.10	4.32	4.20	4.10	4.03
	010	10.56	8.02	6.99	6.42	6.05	5.80	5.61	5.47	5.35
	005	13.61	10.11	8.72	7.96	7.17	7.13	6.88	6.62	6.51
10	100	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35
	050	4.96	4.10	3.71	3.40	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02
	025	6.91	5.46	4.83	4.47	4.21	4.07	3.95	3.85	3.79
	010	10.04	7.56	6.35	5.99	5.61	5.39	5.20	5.06	4.91
	005	12.81	9.11	8.08	7.11	6.87	6.51	6.10	5.12	5.07
11	100	3.23	2.66	2.66	2.34	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27
	050	4.81	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.93	2.90
	025	6.72	5.26	4.63	4.28	4.04	3.88	3.76	3.68	3.59
	010	9.63	7.21	6.22	5.67	5.12	5.07	4.89	4.71	4.63
	005	12.21	8.91	7.50	6.88	6.12	5.10	5.85	5.61	5.51
12	100	3.18	2.81	2.61	2.18	2.19	2.33	2.28	2.21	2.21
	050	4.73	3.89	3.19	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80
	025	6.53	5.10	4.47	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.44
	010	9.33	6.93	5.95	5.11	5.05	4.82	4.61	4.50	4.39
	005	11.73	8.51	7.21	6.12	5.07	5.76	5.57	5.37	5.17
13	100	3.11	2.76	2.56	2.13	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16
	050	4.57	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71
	025	6.11	4.97	4.33	4.00	3.77	3.60	3.49	3.39	3.31
	010	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.41	4.30	4.19
	005	11.17	8.12	6.91	6.21	5.79	5.10	5.25	5.06	4.91
14	100	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.21	2.19	2.15	2.12
	050	4.60	3.74	3.31	3.11	2.98	2.85	2.76	2.70	2.65
	025	6.30	4.86	4.21	3.89	3.66	3.50	3.38	3.27	3.21
	010	8.06	6.51	5.36	5.01	4.69	4.16	4.29	4.13	4.03
	005	11.06	7.92	6.60	6.00	5.56	5.26	5.01	4.86	4.71