# CAPÍTULO 1

## 1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En las frutas ocurren muchos procesos físicos y químicos de interés durante la maduración organoléptica y la correspondiente senescencia. Los que están relacionados con la respiración del fruto son puramente químicos. También existen cambios físicos debido a la naturaleza del almacenamiento, transporte y distribución, específicamente por las condiciones de humedad y temperatura, acompañadas por la actividad bacteriana. Todo esto se lo podrá apreciar en los siguientes puntos.

### 1.1. Procesos metabólicos en frutas

La división de las frutas en dos clases debido a los cambios que presentan en su actividad respiratoria es arbitraria, pero ha estimulado la investigación orientada a descubrir cambios bioquímicos que controlan el esquema respiratorio climatérico. La velocidad a la que transcurre la respiración de un producto constituye un índice de la actividad metabólica de sus tejidos y una guía útil de su vida comercial. Si se estudia la actividad respiratoria de una fruta, a través del consumo de oxígeno o el

desprendimiento de dióxido de carbono por unidad de tiempo, a lo largo del desarrollo de la maduración fisiológica, organoléptica y la senescencia, se obtendrá una pauta respiratoria característica. La actividad respiratoria es más alta en las fases previas a la maduración y declina luego con la edad, tal como se puede apreciar en la figura 1.1.

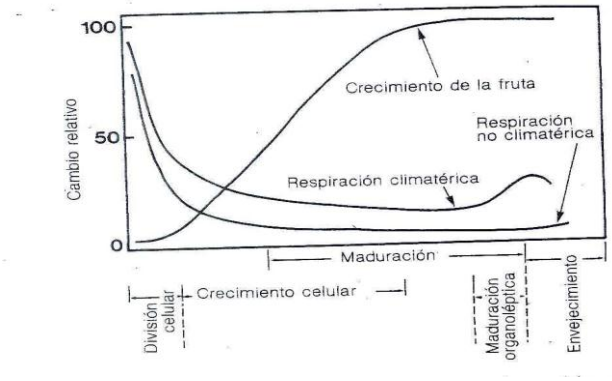



**Figura 1.1**

**Cambios sufridos por la respiración y el crecimiento durante el desarrollo de las frutas**

**Fuente:** [1]

Se llama fruto climatérico, (ver figura 1.2) a los frutos que producen un incremento de la actividad respiratoria, como el aguacate, que presenta el más alto pico de producción de $CO_2$, en comparación con el plátano, pera y manzana, lo que indica que su actividad respiratoria es elevada y su vida útil se encuentra disminuida [1]. En los frutos no climatéricos, no se presenta un pico en la producción de $CO_2$, más bien disminuye alrededor del tiempo, y su maduración se logra mientras se encuentra en la planta.

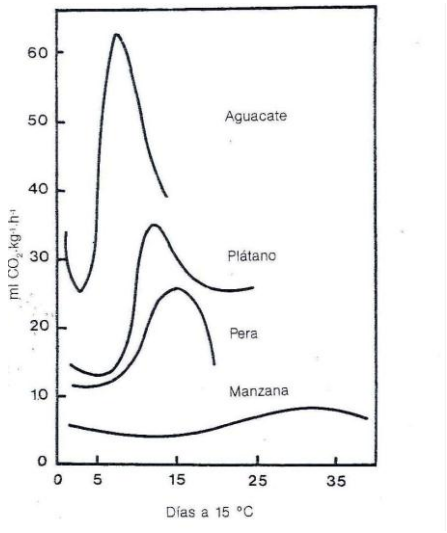



**Figura 1.2**

**Cambios respiratorios en algunas frutas climatéricas**

**Fuente:** [1]

Los frutos son cosechados una vez que se logra la maduración organoléptica, y este tipo de cambios se manifiestan de una forma independiente entre sí, pero al mismo tiempo, como en el caso del tomate (ver figura 1.3), se produce el incremento del licopeno que aporta el color rojo característico, con la correspondiente disminución de la presencia de clorofila [1]. De la misma manera mientras se incrementa la producción de dióxido de carbono también hay un aumento en la producción de etileno a medida que transcurre la maduración organoléptica.

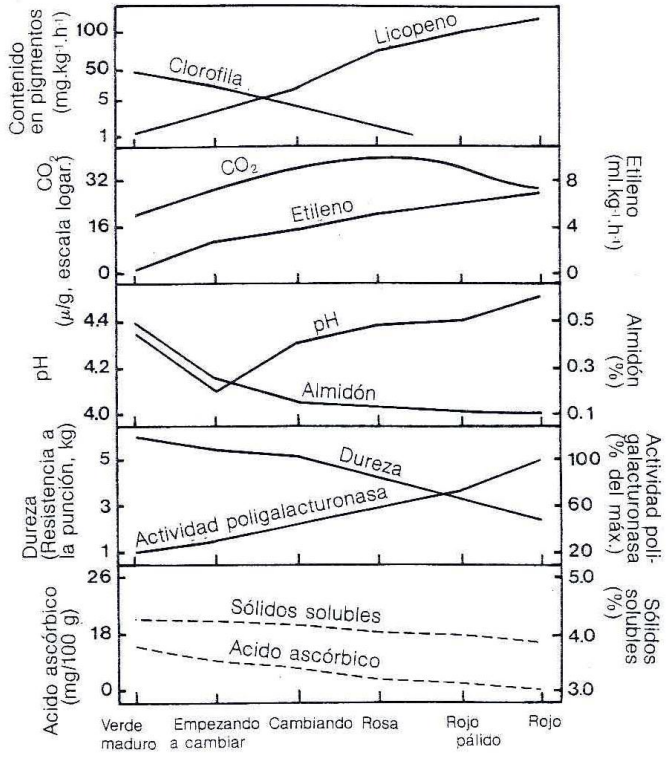



**Figura 1.3**

**Cambios fisicoquímicos sufridos por el tomate durante la maduración organoléptica**

**Fuente:** [1]

### 1.1.1. Factores químicos y bioquímicos

Diversos factores químicos se consideran durante las etapas postcosecha del fruto, entre los más importantes se puede distinguir los cambios de oxi-reducción, llevados a cabo por la utilización de energía química en los organismos vivos. La principal actividad química y

bioquímica del fruto se considera durante la respiración, que es la actividad fisiológica donde la célula oxida sustancias con la consiguiente liberación de energía, y es utilizada para los diversos trabajos metabólicos. En general, el sustrato oxidado es la glucosa. La oxidación puede ser completa, y se necesita de la presencia de $O_2$ libre, produciendo un desprendimiento de energía, que para ser útil exige una molécula que sirva de aceptor transportador, como el ATP [2].

La respiración se resume en la ecuación (1) para la respiración aeróbica, utilizando a la glucosa como sustrato [2]:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 673\,\frac{KCAL}{MOL} \quad \textbf{[Ec 1]}$$

El coeficiente respiratorio (CR), es decir, la relación entre el número de moles de $CO_2$ producidas y el número de moles de $O_2$ consumidas es igual a 1.

$$CR = \frac{6CO_2}{6O_2} = 1 \quad \textbf{[Ec 2]}$$

**Glucólisis**

Durante la glucólisis se obtiene un rendimiento neto de dos moléculas de ATP y dos moléculas de NADH; el ATP puede ser usado como fuente de energía para realizar el trabajo metabólico, mientras que el NADH puede tener diferentes destinos [4]. Puede usarse como fuente

de poder reductor en reacciones anabólicas; si hay oxígeno, puede oxidarse en la cadena respiratoria, obteniéndose tres moléculas de ATP; si no hay oxígeno, se usa para reducir el piruvato a lactato (fermentación láctica), o a $CO_2$ y etanol (fermentación alcohólica), sin obtención adicional de energía.

Las funciones de la glucólisis son:

- La generación de moléculas de alta energía (ATP y NADH) como fuente de energía celular en procesos de respiración aeróbica (presencia de oxígeno) y fermentación (ausencia de oxígeno).
- La generación de piruvato que pasará al ciclo de Krebs, como parte de la respiración aeróbica.
- La producción de intermediarios de 3 y 6 átomos de carbono que pueden ser utilizados en diferentes procesos celulares.

La reacción global de la glucólisis es la siguiente:

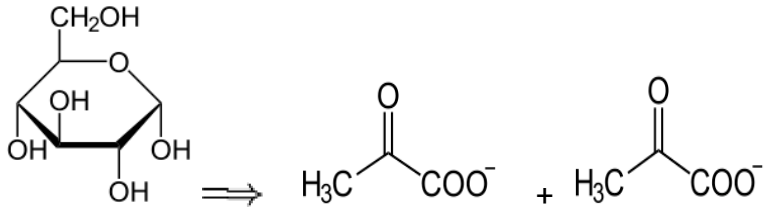



**Figura 1.4**

**Reacción global de la glucólisis**
**Fuente:** [4]

$$Glucosa + 2NAD^{+} + 2ADP + 2P_i \Rightarrow 2piruvato + 2NADH + 2ATP + 2H^{+} + 2H_2O \quad \textbf{[Ec 3]}$$

**El ciclo de Krebs o de los ácidos tricarboxílicos**

El ciclo de Krebs (también llamado ciclo del ácido cítrico o ciclo de los ácidos tricarboxílicos) es una ruta metabólica, es decir, una sucesión de reacciones químicas, que forman parte de la respiración celular en todas las células aeróbicas. En células eucarióticas, se realiza en las mitocondrias. En las procariotas, el ciclo de Krebs se realiza en el citoplasma, específicamente en el citosol. En organismos aeróbicos, el ciclo de Krebs es parte de la vía catabólica que realiza la oxidación de glúcidos, ácidos grasos y aminoácidos hasta producir $CO_2$, liberando energía en forma utilizable (poder reductor y GTP). El metabolismo oxidativo de los glúcidos, grasas y proteínas frecuentemente se divide en tres etapas, de las cuales, el ciclo de Krebs supone la segunda. En la primera etapa, los carbonos de estas macromoléculas dan lugar a

moléculas de acetil-CoA de dos carbonos, e incluye las vías catabólicas de aminoácidos (desaminación oxidativa), la beta oxidación de ácidos grasos y la glucólisis. La tercera etapa es la fosforilación oxidativa, en la cual el poder reductor (NADH y $FADH_2$) generado se emplea para la síntesis de ATP según la teoría del acoplamiento quimiosmótico. El ciclo de Krebs también proporciona precursores para muchas biomoléculas, como ciertos aminoácidos. Por ello se considera una vía anfibólica, es decir, catabólica y anabólica al mismo tiempo, ver figura 1.5.

$$CH_3CO\,COOH + 3H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 10H \quad \textbf{[Ec 4]}$$

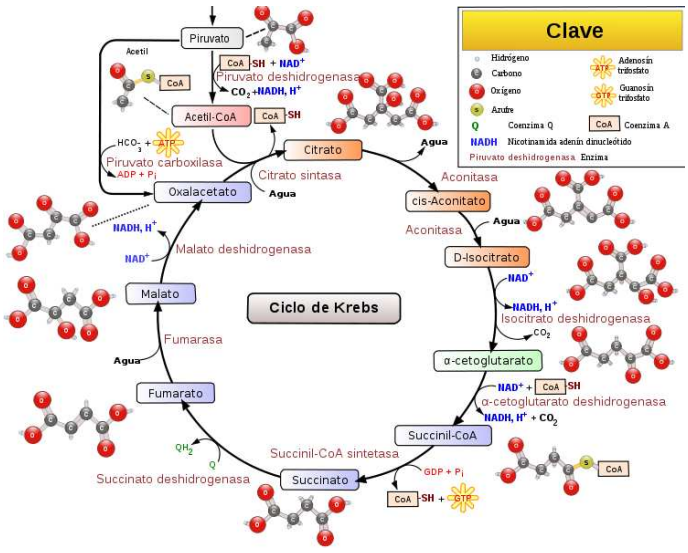



**Figura 1.5 Ciclo de Krebs**
**Fuente:** [5]

### 1.1.2. Acción de los microorganismos

Se debe considerar que la acción microbiana influye de gran manera en el metabolismo de las frutas, sus nutrientes se ven disminuidos o transformados en sustancias de desperdicio del agente patógeno. El microorganismo más importante en el deterioro de los frutos son los hongos [2], este grupo comprende a las levaduras y mohos, todo esto ocurre por el potencial de hidrógeno (ph), que presentan las frutas, lo que constituye un medio de exclusión de la mayoría de las bacterias.

Los hongos corresponden a uno de los microorganismos superiores (eucarióticos), que poseen características especiales, como la carencia de clorofila, lo que implica una dependencia del material orgánico alimenticio.

Una estructura tubular a manera de hilo ramificado con rígidas paredes quitinosas, las hifas crecen en la punta. A la producción masiva de hifas se les llama micelio. Además presentan los dos tipos de reproducción sexual y asexual. Pero los dos producen esporas las cuales constituyen el producto de la reproducción, con todo el material necesario para la formación de una nueva célula. Cuando las esporas llegan a los frutos (ver figura 1.6) como las fresas que son atacadas por mohos, los cuales se depositarán sobre su superficie húmeda lo que provocará que se hinchen y comiencen a emerger uno o más tubos de germinación, si existe alimento este pasará según el tipo de nutriente

por los diversos mecanismos de difusión o de transporte activo, considerando que la estructura celular del moho es superior, presentando con ello todas las características básicas de la membrana celular junto con la pared celular, es decir la repulsión hidrofílica a las sustancias polares, por ello necesitarían de las moléculas acarreadoras protéicas que faciliten su inclusión al interior del citoplasma del microorganismo. Pero se debe considerar que la corteza externa de las frutas está constituida en especial por pectina y cuando la espora se encuentre activa detectará por medio de receptores a la pectina y comenzará a producir la enzima pectinasa que se encargará de romper a la molécula de pectina, consiguiendo de esta forma una mayor cantidad de nutrientes del interior de la célula del fruto. Dando lugar al reblandecimiento del tejido externo y la pérdida de humedad.

Lo que debilita aún más la corteza del fruto y se debe considerar que los mohos se siguen reproduciendo y con ello aumentando sus requerimientos de nutrientes.

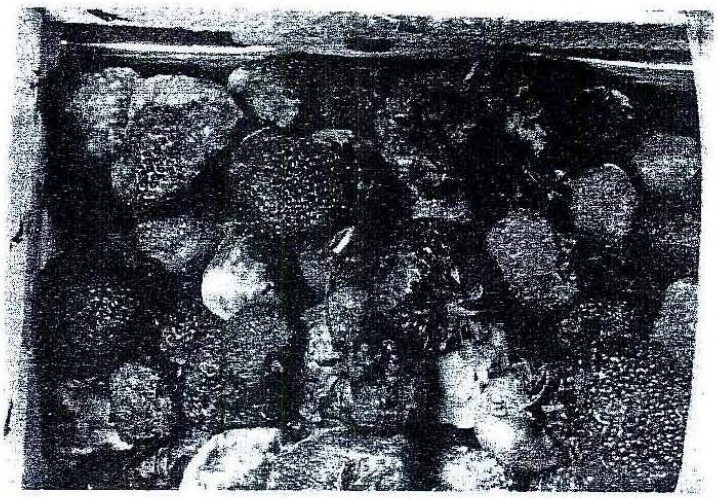


**Figura 1.6**

**Fresas atacadas por mohos**

**Fuente:** [1]

## 1.2. Causas del deterioro de las frutas

### 1.2.1. Procesos puramente físicos

Existen diversos factores que influyen en el deterioro de los alimentos y que están relacionados con factores físicos como la migración de humedad o su captación.

El primero de los casos se lo conoce como transpiración y se lleva cabo por la transferencia del vapor de agua del fruto hasta el aire ambiental siempre y cuando la humedad relativa del aire sea menor. En condiciones normales la humedad relativa del fruto es considerada del 100%, y su migración se efectúa hasta alcanzar la humedad de

equilibrio una vez realizado este proceso de difusión a través de los poros, hay un cambio en la concentración de los solutos, los cuales reducen la presión de vapor y la actividad de agua. También se lleva a cabo el transporte de sustancias solubles que provocan un pequeño encogimiento del material así como un ligero incremento de la presión interna. Este proceso se ve influenciado por diversos factores como:

Las **lesiones mecánicas y roturas epidérmicas**, provocadas por insectos y golpes. Estas generan magulladuras o cortes, lo cual lesiona la capa protectora (corteza del fruto), que aumenta la susceptibilidad al daño, y la pérdida del equilibrio en las funciones ordinarias de las células [3].

La **temperatura y humedad relativa de la atmósfera circundante.** La temperatura influye en la velocidad de las reacciones químicas lo que conllevaría más fácilmente a la senescencia del fruto [3].

La **morfología del fruto** y la relación entre superficie y volumen. Al ser mayor esta relación indicaría una mayor superficie de contacto con el ambiente externo (aire circundante), facilitando la transferencia de calor y de masa, que dependiendo de la humedad relativa y la temperatura puede ser dañina para el fruto [3].

**El espesor de la cutícula,** es decir la superficie externa del fruto tiene como misión proteger el contenido interno del ambiente que lo rodea,

su rigidez favorece al mantenimiento de las condiciones de vida normales de las células.

La **velocidad del aire que rodea al fruto**, la cual ejerce una influencia directa sobre la velocidad de transferencia de calor y de masa, hasta alcanzar el equilibrio, una mayor velocidad del aire genera un gradiente que dependiendo de las condiciones, provocaría una migración de humedad del interior del fruto a través de los poros hasta el ambiente, lo que conllevaría al marchitamiento del fruto. Todos estos factores producen pérdidas de peso por la migración de la humedad, y ya no existe manera de reponerla, el fruto no se encuentra unido a la planta y no puede recibir nutrientes ni agua. Además provocaría cambios osmóticos en el interior de las células, se difundirán a menor velocidad los nutrientes y las reacciones se ralentizarán. En lo que respecta a su apariencia física estará disminuida por la pérdida de la firmeza, y se acelerarán los procesos de senescencia del fruto, disminuyendo su vida útil [3].

### 1.2.2. Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura se ve reflejada en el período de almacenamiento de las frutas, ya que a medida que aumenta la temperatura disminuye el tiempo de vida útil, en la figura 1.7 [1] se puede apreciar para el cultivar de manzanas delicias, línea 1 a una

temperatura de -1 ºC el tiempo de vida útil es de 15 semanas, mientras que a 5 ºC es de 7, lo mismo ocurre con la pera, línea 3, la cual presenta a las mismas temperaturas menor tiempo de vida útil.

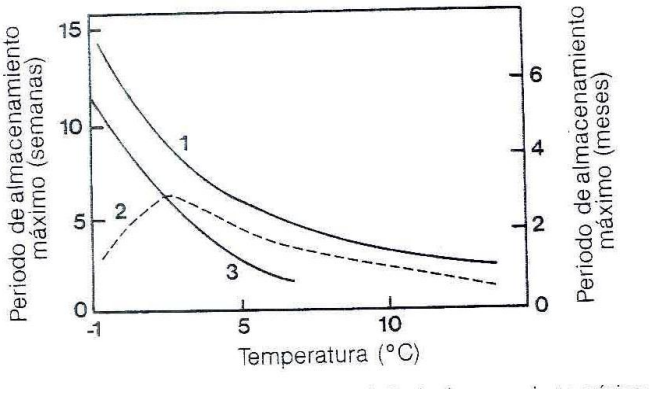



**Figura 1.7**

**Efecto de la temperatura sobre el almacenamiento de peras y manzanas**

**Fuente:** [1]

Si se observa el comportamiento de un proceso celular para la producción de un metabolito en función de la temperatura, se notará que en la zona biocinética el fenómeno empieza a ocurrir a una determinada temperatura [1]. Este punto se le llama mínimo, por la mínima temperatura a la que se efectúa en general, ocurre entre (5 y 10) ºC, conforme aumenta la temperatura el fenómeno se va acelerando de modo constante hasta un punto llamado óptimo, que ocurre con mayor intensidad ,este se encuentra entre los (30 y 40) ºC,

si aún se mantiene el incremento de temperatura, el fenómeno empieza a decrecer en intensidad y se desacelera con rapidez ,hasta que apenas puede ser observado en un punto llamado máximo por ser la máxima temperatura a la que ocurre (40 a 45) ºC. La aceleración del fenómeno entre el punto mínimo y el óptimo esta en función directa de la temperatura. Las reacciones termoquímicas, siguen la regla o ecuación de Van´t Hoff [3], aumentando al doble por cada 10 ºC de incremento, en las reacciones termobiológicas se separa un poco por estar catalizadas por enzimas y sujeta a diversas limitantes, sin embargo tiende a aproximarse a las reacciones termoquímicas. El aumento en intensidad de la reacción en función de la temperatura de la célula se llama el cociente 10 o de modo internacional el $Q_{10}$ y su valor es cercano a 2, la ecuación de Van´t Hoff es:

$$Q_{10} = 10^{10a} \quad \textbf{[Ec 5]}$$

a= 0.0376

En la figura 1.8 se presenta un efecto de la baja temperatura sobre la manzana conocido como moteado de Jonathan [1], debido a que el almacenamiento fue realizado a temperaturas inferiores a 5 ºC, y esto provocó el pardeamiento del fruto. Es un ejemplo de que la temperatura ejerce un efecto considerable en la calidad y tiempo de vida del fruto.

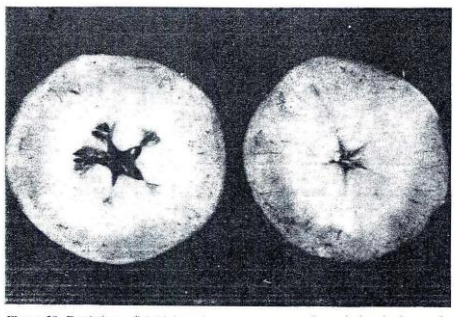


**Figura 1.8**

**Desórdenes fisiológicos presentados en las manzanas por las bajas temperaturas**

**Fuente:** [1]

### 1.2.3. Procesos bioquímicos y microbiológicos

La complejidad de las frutas como sistemas bioquímicos, se ve influenciada por la presencia de microorganismos, los cuales contribuyen con sus propios metabolitos y su maquinaria enzimática. La sola presencia de los microorganismos y sus actividades químicas puede constituir un factor de deterioro. La degradación de carbohidratos por parte de los microorganismos, es producto de la hidrólisis de los polisacáridos estructurales, tales como las pectinas y la celulosa, mediante enzimas extracelulares. En especial el deterioro por parte de los mohos en las frutas, se debe a que contienen todo el paquete de enzimas necesarias para la degradación de la pared celular, lo que conlleva al crecimiento del micelio y a su posterior proceso reproductivo. La hidrólisis de los disacáridos es debido a la presencia de  la sacarasa la cual logra desdoblar a esta molécula en

alpha glucosa y beta fructosa, que intervienen como metabolitos para la fosforilación oxidativa. La degradación completa de algún carbohidrato a dióxido de carbono y agua representaría la pérdida del sabor dulce y además el valor calórico. Sin embargo las condiciones de ph, falta de aire, entre otras, introducen límites que obligan a los microorganismos a obtener energía mediante formas menos económicas. Las posibilidades son numerosas así como los productos terminales. Entre las más importantes están la fermentación alcohólica [2]. El alcohol etílico es el producto principal de la degradación de los azúcares mediante levaduras en condiciones anaeróbicas, en tanto la concentración de azúcares sea relativamente alta y el ph se encuentre en el intervalo de 3,5 a 5. El catabolismo de la glucosa en ausencia de oxígeno produce:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2 \quad \textbf{[Ec 6]}$$

En esta reacción parte de los átomos de carbono terminan en $CO_2$, una forma más oxidada que la de los átomos de carbono de la molécula de glucosa, mientras que otros átomos de carbono terminan en etanol, que es más reducido (tiene más hidrógenos y electrones por átomo de carbono) que la glucosa.

### 1.3. Métodos para cuantificar la respiración de las frutas

La cosecha finaliza el intercambio de materia entre la fruta y el resto del vegetal. Como sistema biológico independiente, la fruta cosechada exhibe considerable actividad química en la que los procesos respiratorios juegan un papel de importancia. Bajo condiciones aeróbicas las frutas continúan respirando (absorbiendo $O_2$ y expeliendo $CO_2$), y oxidando sus reservas de carbohidratos. La mayor parte de la energía liberada se desprende como calor y puede determinarse por calorimetría. Se producen muchos cambios químicos y la mayoría de ellos influyen directamente en la calidad. Se puede registrar la tasa de respiración de las frutas cosechadas, mediante la determinación de la velocidad de emisión de $CO_2$ o de consumo de $O_2$ de la fruta colocada en un recipiente cerrado. En la actualidad la cromatografía de fase gaseosa provee un método adecuado para medir y registrar en forma continua la respiración de la fruta. Pero este método necesita realizarse en un cromatógrafo de gases, de un costo elevado, los científicos han adoptado otros métodos para poder determinar la velocidad de respiración de las frutas. Uno de ellos es determinando la cantidad de dióxido de carbono expelido por unidad de masa y tiempo, absorbiéndolo en una solución alcalina que reaccione con el $CO_2$ y lo fije en ácido carbónico cuantificable por medio de la titulación. Hay varias sustancias que se utilizan para este fin una de ellas es el hidróxido de sodio altamente concentrado hasta 5 N, o también el carbonato de potasio en mezcla con una solución de propano diol. Estudios más actuales han conllevado a la

determinación del apreciable valor de los métodos continuos sobre los discontinuos en la circulación de aire.

El método continuo consiste en la alimentación de aire permanente por parte de un compresor hasta un recipiente cerrado en donde se registra la temperatura del respirómetro. Otro sistema que se deriva de la alimentación de aire permanente consiste en la circulación a través de un ciclo en el cual se controla la humedad y la temperatura al ingreso del respirómetro [9]. En el método discontinuo, el fruto se encuentra en el interior de un recipiente (respirómetro), sin alimentación del aire, y se registran los cambios en la concentración interior del $CO_2$ y/o del $O_2$ del aire interno. Tiene la desventaja de que el tiempo que debe permanecer el fruto en el recipiente es limitado, ya que la falta de oxígeno, genera asfixia, así como también el incremento en la concentración de $CO_2$ da lugar a procesos catabólicos en anaerobiosis. Otro de los métodos consiste en la determinación de la cantidad de calor producido por un fruto en un recipiente. Se registran los valores de la producción de $CO_2$ en un determinado intervalo de tiempo utilizando soluciones alcalinas como 0,2 N del hidróxido de sodio, y luego por un análisis de la primera ley de la termodinámica consiguen un modelo de la cinética de respiración. A continuación se presenta una figura con la clasificación de los métodos utilizados para medir el $CO_2$ producido por las frutas.

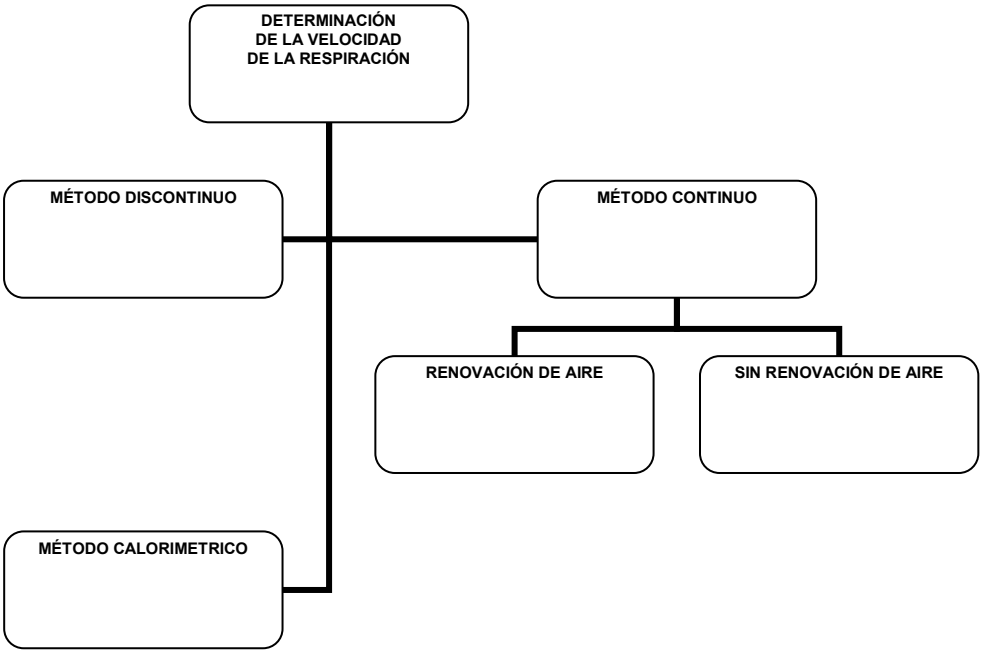



**Figura 1.9**

**Métodos utilizados para la determinación del $CO_2$ producido por frutos.**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

### 1.3.1. Formación del ácido carbónico

Comparado con la mayoría de los gases, el dióxido de carbono es muy soluble en el agua a 1 atm y a la temperatura ordinaria, su solubilidad es de 0,03 M [6]. Este valor se duplica en el alcohol, donde ejerce el efecto fisiológico de favorecer el paso de este líquido del estómago a los intestinos, desde los cuales lo incorpora a la sangre. Su solución acuosa es ácida, con un ph alrededor de 4. Aunque esta acidez se debe principalmente al ácido carbónico $H_2CO_3$ [6], formado al

reaccionar el agua con el dióxido de carbono, lo cierto es que jamás se ha podido aislar tal ácido. Experimentos recientes indican que, en las soluciones acuosas del dióxido de carbono, mas del 99% del soluto permanece formando moléculas : O : : C : : O :, aunque existe una pequeña parte que reacciona para dar $H_2CO_3$, los que se disocian en iones $H^+$ y $HCO_3^-$ , existen pues, dos equilibrios simultáneos:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3 \quad \text{[Ec 7]}$$

Puesto que dos especies en equilibrio con una tercera lo están también entre sí. La constante de este último equilibrio, impropiamente llamado disociación primaria del ácido carbónico, es de 4,2 x $10^{-7}$. La disociación del anión bicarbonato en los iones $H^+$ y $CO_3^{-2}$ tiene una constante de 4,8 x $10^{-11}$. Los aniones carbonato, $CO_3^{-2,}$ y bicarbonato $HCO_3^-$ , tienen una estructura plana, con un átomo de carbono unido a tres de oxígeno dispuestos en los vértices de un triángulo equilátero. La ordenación recuerda un poco a la del grafito, con más electrones de los necesarios para formar tres enlaces simples C-O, y de aquí que la distribución electrónica debe representarse como un híbrido de resonancia.

### 1.3.2. Métodos electrónicos para cuantificar el $CO_2$.

Se ha distinguido dos tipos de equipos para la cuantificación del dióxido de carbono, en ambiente cerrado y en solución acuosa.

En **ambiente cerrado,** cuando se envasan frutas en películas flexibles, que son impermeables a los gases a determinar, se realiza la medición del gas interior que existe entre la película interna y el alimento. Por medio de una aguja hipodérmica, se extraen muestras del gas, en tres diferentes puntos y luego se introduce en el equipo de medición para determinar la concentración en ppm de $CO_2$ y $O_2$. Estos equipos pueden ser portátiles para obtener resultados de manera instantánea. También poseen suficiente memoria para almacenar datos y registrar la información del tiempo.

Además otro método adaptado consistiría en colocar la fruta en el interior de un envase flexible con suficiente volumen para tomar muestras mayores del contenido interno del gas y utilizar un medidor de calidad de aire, que realiza la medición debido a la absorción del infrarrojo, la fuente infrarroja se controla mediante un breve impulso de radiación lo que minimiza el consumo de energía. Además poseen elevados rangos de medición en ppm hasta 1000 para el $CO_2$, registran los datos de manera automática y manual.

Las espectroscopías Raman e Infrarroja (IR) [7], se utilizan para analizar las características vibracionales de moléculas, estructuras cristalinas y cristales, utilizando para ello diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones.

Los espectros aparecen con numerosas bandas características en los intervalos del espectro infrarrojo (sobre 100 $cm^{-1}$ a 1000 $cm^{-1}$).

Aparecen bandas significativamente más estrechas en los espectros de los gases. Se puede asociar bandas individuales con grupos químicos específicos tales como el grupo carbonilo. Como ocurre en todas las espectroscopías, la energía a la cual aparecen bandas depende, de las propiedades de las moléculas, mientras que se pueden utilizar las magnitudes de las bandas individuales para determinar las concentraciones. Los espectros son a menudo complicados y rara vez se puede asignar cada banda de una molécula a grupos específicos. Únicamente en las moléculas más simples se puede asignar todas las bandas con movimientos atómicos específicos. Sin embargo un conocimiento incompleto de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopía infrarroja, en combinación con la espectroscopía de masas y con la resonancia magnética nuclear, forma la base del análisis químico orgánico cualitativo contemporáneo, la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas. Casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopía infrarroja están equipados con sistemas de análisis que utilizan trasformadas de Fourier de haz sencillo. Los espectros de las pruebas en blanco se obtienen y archivan, consultándose posteriormente éstas pruebas para cada muestra analizada bajo idénticas condiciones.

El principio de medición que utiliza la espectroscopia de emisión en el infrarrojo, en donde las moléculas que absorben la radiación infrarroja,

al calentarse también son capaces de emitir longitudes de onda características en el infrarrojo. El principal obstáculo para la aplicación analítica de este fenómeno ha sido la muy baja relación señal/ruido que caracteriza a la señal de emisor infrarroja, especialmente cuando la muestra se encuentra a una temperatura solo ligeramente superior a la ambiental.

Los métodos espectroscópicos ópticos se fundamentan en seis fenómenos: absorción, fluorescencia, dispersión, emisión y quimioluminiscencia. Para medir cada fenómeno la mayoría de los componentes básicos de los instrumentos son muy parecidos, aunque difieren algo en su configuración. Además, las propiedades necesarias de estos componentes son las mismas independientemente de si se aplican a la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro. Los instrumentos espectroscópicos característicos incluyen cinco componentes:

- La fuente.
- Un recipiente transparente para contener la muestra.
- Un dispositivo que aísle una región restringida del espectro para la medida.
- Un detector de radiación, que convierta la energía radiante en una señal utilizable (en general eléctrica).

- Un sistema de procesamiento y lectura de la señal detectada en una escala de medida. En una pantalla de osciloscopio, en un medidor digital o en un registrador.

Las dos primeras configuraciones instrumentales que se usan para la medida de la absorción, fluorescencia, fosforescencia y dispersión, necesitan de una fuente externa de energía radiante. Para la absorción, el haz procedente de la fuente pasa directamente de la muestra al selector de longitud de onda, aunque en algunos instrumentos la posición de la muestra y el selector se invierte. En la tercera la fuente induce a la muestra, situada en un receptáculo a emitir una radiación fluorescente característica, fosforescente o dispersa, que se mide generalmente en un ángulo de 90 grados respecto a la fuente. Las espectroscopías de emisión y de quimioluminiscencia difieren de los otros tipos en que no requieren una fuente de radiación externa; la propia muestra es el emisor. En la espectroscopía de emisión, el receptáculo de la muestra es un arco, una chispa o una llama, que a la vez contiene a la muestra y le hace emitir una radiación característica [7]. En la espectroscopía de quimioluminiscencia, la fuente de radiación es una disolución del analito más los reactivos, contenida en una cubeta de vidrio porta muestras. La emisión se produce por la energía liberada en una reacción química en la que directa o indirectamente participa el analito. Los instrumentos para las espectroscopías

ultravioleta e infrarroja tienen las suficientes características comunes con los diseñados para la región visible que habitualmente se denominan instrumentos ópticos, aunque de hecho el ojo humano no es sensible ni a la radiación ultravioleta ni a la infrarroja. La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible o de rayos X [7]. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber la radiación en el infrarrojo una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de la vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de la radiación. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas, alrededor de sus centros de masa, produce una variación periódica en el dipolo que puede interaccionar con la radiación. Cuando se trata de especies homonucleares como el oxígeno, el nitrógeno o el cloro, el momento bipolar, no sufre un cambio

neto durante la vibración o la rotación y como consecuencia éste tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo [7]. Con la excepción de algunos compuestos de éste tipo, todas las demás especies moleculares absorberán radiación en el infrarrojo.

El **fundamento del método de absorción por radiación** consiste en que la radiación atraviesa una capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un procedimiento en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra. La absorción provoca que estas partículas pasen de su estado normal a temperatura ambiente o estado fundamental a uno o más estados excitados de energía superior. De acuerdo con la teoría quántica los átomos, moléculas o iones solo tienen un número limitado de niveles de energía discretos, de modo que para que se produzca la absorción de la radiación, la energía de los fotones excitados debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes [7]. Como estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de las frecuencias de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de una muestra. Por ello se realiza experimentalmente una representación gráfica de la

absorbancia en función de la longitud de onda o de la frecuencia (la absorbancia es una medida de la disminución de la potencia radiante).

**Absorción molecular.-** Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas, especialmente en estado condensado son considerablemente más complejos que los espectros atómicos, ya que el número de estados de energía de las moléculas es generalmente enorme si se compara con el de los átomos aislados. La energía E, asociada a las bandas de una molécula, esta formada por tres componentes. Esto es,

$$E = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad \textbf{[Ec 8]}$$

Donde la E electrónica representa la energía electrónica de la molécula que proviene de los estados energéticos de los distintos electrones enlazantes. El segundo término de la derecha se refiere a la energía total asociada al elevado número de vibraciones interatómicas presente en las especies moleculares. En general una molécula tiene muchos más niveles cuantizados de energía vibracional que niveles electrónicos [7]. Finalmente la E rotacional es la energía debida a los distintos movimientos rotacionales en el interior de una molécula, de nuevo el número de estados rotacionales es mucho mayor que el número de estados vibracionales. Así pues para cada estado de

energía electrónica de una molécula generalmente existen varios estados vibracionales posibles, y a su vez para cada uno de los estados vibracionales son posibles numerosos estados rotacionales. En consecuencia, el número posible de niveles de energía para una molécula es normalmente de unos órdenes de magnitud mayor que para una partícula atómica.

En **solución acuosa,** [7] realizando un método continuo de alimentación de aire, la salida del gas del respirómetro que contiene el $CO_2$, pasa a una solución acuosa en donde es absorbido, se puede determinar su concentración mediante un potenciómetro que tiene adaptado un electrodo para ión selectivo los cuales detectan gases disueltos en solución [7]. El elemento sensor está separado de la muestra en solución por una membrana permeable, y el gas presente en la muestra se difunde en la membrana y cambia el ph de una capa límite del electrolito en la superficie interna del sensor. La difusión continua hasta que la presión parcial de la muestra y de la capa límite son las mismas, el cambio de ph es proporcional al gas disuelto en la muestra.

Cuando una interfase se forma entre dos fases (es decir, las dos fases no se mezclan libremente) se genera un potencial electroquímico llamado potencial de unión liquida. Los potenciales de unión liquida crean dificultades a la hora de tomar medidas precisas de los potenciales en las células electroquímicas. Sin embargo son la base de

las medidas hechas con electrodos selectivos de iones. La manera más detallada en que trabajan estos dispositivos se la puede representar imaginando un plano que separa dos semicélulas, los iones de dióxido de carbono pueden desplazarse de un lado a otro del plano, pero debido a que la concentración del dióxido de carbono es diferente en cada semicélula, se produce un desequilibrio importante en el número de iones de dióxido de carbono que traspasan el plano imaginario, y se produce una acumulación de carga la cual puede ser medida como potencial electroquímico.

Un electrodo selectivo de ph está formado por una membrana de vidrio delgada localizada entre las dos disoluciones acuosas [7]. Para la medida de otros iones se utilizan membranas construidas por finas capas de distintos tipos de vidrios o de polímeros modificados químicamente (plásticos especiales).

La mayoría de estos productos que se comercializan son para la determinación específica de especies iónicas [7]. Generalmente, las especies no iónicas determinadas por electrodos ESI son gases. Sin embargo, estos electrodos son capaces de medir después de separar el gas de la matriz de la muestra y atravesar una membrana selectiva. Entonces el electrodo reacciona para formar especies iónicas. Para explicar como funciona el ESI, se selecciona un sistema sencillo de

electrodo selectivo para medidas de PH [7]. Las razones por las que representa un modelo tan sencillo son las siguientes:

- Las determinaciones analíticas que utilizan los electrodos selectivos de iones se llevan a cabo bajo condiciones reproducibles de fuerza iónica, temperatura, pretratamiento de muestras. Por tanto, para utilizar en el análisis el ESI no es necesario el conocimiento de la naturaleza exacta del error, si cambian las condiciones.
- Las interferencias que resultan de estos factores pueden abordarse empíricamente utilizando estándares apropiados.
- Generalmente, no existe un acuerdo en los detalles del funcionamiento de alguno de los electrodos.

  Considerando una membrana fina que separa dos volúmenes de líquidos. Para simplificar, la membrana tiene dos superficies y una zona de relleno entre ambas [7]. Las dos superficies están en contacto con las disoluciones en ambas caras de la membrana. La superficie de la membrana es especial; permitirá que penetren por la capa (debido a la permeabilidad) sólo algunos tipos de iones, y excluirá a cualquier otro ión, que pudiera estar presente. De forma más apropiada, la permeabilidad ocurre a través de la interfase entre la membrana y la disolución. Cuando la membrana se comporta de esta manera se dice que es una membrana permeable selectiva.

### 1.3.3. Cuantificación del calor emitido durante la respiración.

Los frutos durante la etapa de maduración generan calor no de una forma constante sino más bien con un aumento progresivo, mientras mayor sea el acercamiento a la etapa final de la madurez, que es el inicio de la senescencia [8]. Existen dos modelos matemáticos para determinar el calor producido por un fruto en la etapa de maduración, uno de ellos consiste en utilizar la ecuación de Poisson, Pitts y Sisson, ellos se encargaron de aplicar la primera ley de la termodinámica al control de volumen, lo cual dio como resultado la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\delta}{\delta x}\right)\left(k\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)\right)+\left(\frac{\delta}{\delta y}\right)\left(k\left(\frac{\delta T}{\delta y}\right)\right)+\left(\frac{\delta}{\delta z}\right)\left(k\left(\frac{\delta T}{\delta z}\right)\right)+q^{*}=\rho C_{p}\left(\frac{\delta T}{\delta t}\right) \quad \textbf{[Ec 9]}$$

De donde se deduce que no existe trabajo realizado durante la etapa de respiración, y el calor desarrollado es función de la entalpía y la transferencia de calor [8] en forma de conducción en las diferentes dimensiones x,y,z. Tomando en cuenta que en un alimento la k (conductividad térmica) se considera como constante y $\rho$ (densidad) y $C_p$ (calor específico), t (tiempo) y q* (razón de conversión de la energía interna). Lo que conduce a la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\delta^{2}T}{\delta x^{2}}\right)+\left(\frac{\delta^{2}T}{\delta y^{2}}\right)+\left(\frac{\delta^{2}T}{\delta z^{2}}\right)+\left(\frac{q^{*}}{k}\right)=\frac{1}{\alpha}\left(\frac{\delta T}{\delta t}\right) \quad \textbf{[Ec 10]}$$

Siendo la difusividad térmica definida por $\alpha$ = k / $\rho C_p$ .En estado estacionario ($\delta T/\delta$ t) es 0, y si la transferencia de calor ocurre en una sola dirección, se obtiene:

$$\left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2}\right)+\left(\frac{q^*}{k}\right)=0 \quad \textbf{[Ec 11]}$$

Es una ecuación diferencial de orden superior que puede ser resuelta con dos condiciones de frontera [8], según la forma del alimento. Se despeja el valor de q* y luego se multiplica por el tiempo.

Además existe otra forma general de expresar la cantidad de calor producida en frutas y vegetales en función de la temperatura, con la utilización de una función exponencial, general, de la siguiente manera:

$$q^* = a\,(e)^{bT} \quad \textbf{[Ec 12]}$$

Los valores de a y b que son constantes, dependen del tipo de alimento [8], esta ecuación indica que el calor está en función de la temperatura pero de una forma exponencial.

Ahora la actividad respiratoria se mide de acuerdo con el método indicado por Akamine y Goo (1971). Colocando los frutos en una cámara a diferentes temperaturas con circulación de aire y luego deben de pasar a través de una solución 0,2 N de NaOH contenida en un primer recipiente en la que se retiene al $CO_2$ del aire, luego continúa hasta el segundo recipiente que contiene la fruta, y posteriormente pasa a un tercer recipiente con una solución de 0,2 N de NaOH titrisol

en la cual el $CO_2$ producido por la fruta forma $Na_2CO_3$, que se titula con una solución estandarizada 0,2 N de HCl.

## 1.4. Fenómenos de transferencia de masa durante la respiración

En el respirómetro y en el reactor ocurren los procesos de transferencia de masa más importantes de los experimentos, debido a la difusión del $CO_2$ en el aire que ingresa al respirómetro y que posteriormente pasan hasta el reactor.

En el reactor se difunde el $CO_2$ en la solución de fosfato monosódico por la formación de burbujas en su interior, y las burbujas de aire se rompen y liberan el $CO_2$ en la solución.

### 1.4.1. Reacción química entre el fosfato disódico y el dióxido de carbono.

Se debe tomar en cuenta que el dióxido de carbono reacciona con el fosfato monosódico directamente para formar un carbonato titulable. Pero éste no es el caso, ya que como se detallará el compuesto que reacciona con el dióxido de carbono es el fosfato disódico [9]. Durante el proceso de respiración se generó dióxido de carbono el cual fue absorbido por la solución de fosfato monosódico a una temperatura de 5 ºC. Los cuales permanecen en solución debido a su solubilidad en agua a esta temperatura.

La primera reacción química de interés se suscita cuando se realiza la titulación ya que el fosfato monosódico reacciona con la solución de Na(OH) 0,1 N, para formar el fosfato disódico más agua:

$$NaH_2PO_4 + NaOH \text{ --------> } Na_2HPO_4 + H_2O \quad \textbf{[Ec 13]}$$

Luego el fosfato disódico reaccionará con el dióxido de carbono presente en la solución y con el agua, para formar el carbonato ácido de sodio [9]. Todo esto rechazaría al fosfato monosódico como reactivo necesario para la cuantificación del $CO_2$ presente en la solución acuosa, ya que solo reaccionaría con el ácido carbónico presente, y el restante $CO_2$ que se encuentra disuelto en agua, no reaccionaría, luego de la reacción del ácido carbónico con fosfato monosódico, disminuye la concentración presente en solución del ácido carbónico y esto conlleva a que más del dióxido de carbono reaccione con el agua para formar más ácido carbónico y de esta forma poder reaccionar poco a poco con el fosfato disódico y producir el carbonato ácido de sodio [9]. Esto se representa con la siguiente ecuación:

$$Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O \text{ ----> } NaHCO_3 + NaH_2PO_4 \quad \textbf{[Ec 14]}$$

El carbonato ácido de sodio, presente en la solución provocará el cambio de ph necesario y el viraje de la fenolftaleína, lo cual es lo que se cuantificó .Para la determinación del $CO_2$ presente en la solución.

### 1.4.2. Aplicación de la ley de Henry

El régimen de disolución de un constituyente gaseoso de una mezcla en un líquido absorbente, depende de la desviación del equilibrio que se mantenga, por este motivo será necesario considerar las características de equilibrio de los sistemas gas-líquido. En un sistema de dos componentes, si una cierta cantidad de un gas simple y un líquido relativamente no volátil se lleva al equilibrio, se dice que la concentración resultante del gas disuelto en el líquido es la solubilidad gaseosa a la temperatura y presión reinantes. A una temperatura dada la concentración de la solubilidad aumentará con la presión [10]. Cuando puede considerarse ideal la fase líquida, se calcula la presión parcial de equilibrio del gas de la solución sin recurrir a determinaciones experimentales. Utilizando la ley de Raoult, pero cuando se trata de líquidos no ideales la ley de Raoult dará resultados incorrectos. La ley de Henry se aplica en estos casos, como una línea recta la cual es:

$$y^* = \frac{p^*}{p_t} = mx \quad \textbf{[Ec 15]}$$

Donde m es una constante, la que es aplicable con distintos valores, dentro de un modesto intervalo de concentración líquida. La imposibilidad de seguir la ley de Henry, dentro de amplios intervalos de concentración puede ser el motivo de la interacción química con la

disociación líquida o electrolítica como sucede en el caso de agua-amoniaco, o de no idealidad en la fase gaseosa [10]. De los gases menos solubles, tales como el nitrógeno o el oxígeno en agua, puede esperarse que sigan la ley hasta las presiones parciales de equilibrio de 1 atm; los gases del tipo vapor (que se hallan por debajo de su temperatura crítica) generalmente seguirán la ley hasta presiones de aproximadamente 50% del valor de saturación a la temperatura prevaleciente, siempre que no tenga lugar una reacción química en el líquido. En todos los casos m puede establecerse experimentalmente. El factor más importante que afecta la solubilidad en un gas es la presión (la compresión tiende a aumentar la solubilidad del mismo por razones cinéticas). W. Henry (1803) fue el primero en establecer una relación cuantitativa entre solubilidad y presión. “La masa de gas disuelto en un volumen dado de disolvente a temperatura constante, es proporcional a la presión del gas con la cual está en equilibrio” [10]. La masa m de gas disuelta por unidad de volumen de disolvente es la concentración (en g/ml) y es proporcional a la concentración expresada en mol/lt de disolvente o solución ya que no hay cambio de volumen considerable cuando se disuelve el gas. La ley de Henry se cumple a presiones no muy elevadas y temperaturas no muy bajas. Para el propósito de estudio el dióxido de carbono es muy poco soluble en agua, su solubilidad depende de la presión. Para una atmósfera de presión se tienen los siguientes datos ver en la tabla 1.

**TABLA 1**

**Solubilidad del dióxido de carbono en agua.**

| **ºT (º C)** | **Solubilidad g/lt** |
|---|---|
| 0 | 3.2942 |
| 10 | 2.2859 |
| 20 | 1.667 |
| 30 | 1.2815 |
| 40 | 1.0181 |
| 50 | 0.8334 |
| 60 | 0.707 |

**Fuente:** [11]

Además se muestran los datos de solubilidad del dióxido de carbono a temperaturas de 5 ºC ,10 ºC y 15 ºC, revisar en las tablas 2,3 y 4, estos datos son útiles para realizar la curva de equilibrio del dióxido de carbono en agua.

## TABLA 2

### Datos para el diseño de la curva de equilibrio del $CO_2$ en agua a 5º C

| ºT | Solubilidad cc $CO_2$ en agua | Presión parcial $CO_2$ | cc de $CO_2$ en agua | cc de $CO_2$ en aire |
|---|---|---|---|---|
| ºC | g/lt | Pa | $X_a$ | $Y_a$ |
| 5 | 2,833 | 101325 | 1,16E-03 | 1 |
| 5 | 2,7342 | 98000 | 1,12E-03 | 0,96718 |
| 5 | 2,6784 | 96000 | 1,10E-03 | 0,94744 |
| 5 | 2,6226 | 94000 | 1,07E-03 | 0,927707 |
| 5 | 2,5668 | 92000 | 1,05E-03 | 0,90796 |
| 5 | 2,511 | 90000 | 1,03E-03 | 0,88823 |
| 5 | 2,4552 | 88000 | 1,00E-03 | 0,86849 |
| 5 | 2,3994 | 86000 | 9,82E-04 | 0,84875 |
| 5 | 2,3436 | 84000 | 9,59E-04 | 0,82901 |
| 5 | 2,2878 | 82000 | 9,36E-04 | 0,80927 |
| 5 | 2,232 | 80000 | 9,13E-04 | 0,78953 |
| 5 | 2,1762 | 78000 | 8,90E-04 | 0,76980 |
| 5 | 2,1204 | 76000 | 8,68E-04 | 0,75006 |
| 5 | 2,0646 | 74000 | 8,45E-04 | 0,73032 |
| 5 | 2,0088 | 72000 | 8,22E-04 | 0,71058 |
| 5 | 1,953 | 70000 | 7,99E-04 | 0,69084 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

**TABLA 3**

**Datos para el diseño de la curva de equilibrio del $CO_2$ en agua a 10ºC**

| ºT | Solubilidad cc $CO_2$ en agua | Presión parcial $CO_2$ | cc de $CO_2$ en agua | cc de $CO_2$ en aire |
|---|---|---|---|---|
| ºC | g/lt | Pa | $X_a$ | $Y_a$ |
| 10 | 2,319 | 101325 | 9,49E-04 | 1 |
| 10 | 2,2344 | 98000 | 9,14E-04 | 0,967184801 |
| 10 | 2,1888 | 96000 | 8,96E-04 | 0,947446336 |
| 10 | 2,1432 | 94000 | 8,77E-04 | 0,927707871 |
| 10 | 2,0976 | 92000 | 8,58E-04 | 0,907969405 |
| 10 | 2,052 | 90000 | 8,40E-04 | 0,88823094 |
| 10 | 2,0064 | 88000 | 8,21E-04 | 0,868492475 |
| 10 | 1,9608 | 86000 | 8,02E-04 | 0,848754009 |
| 10 | 1,9152 | 84000 | 7,84E-04 | 0,829015544 |
| 10 | 1,8696 | 82000 | 7,65E-04 | 0,809277079 |
| 10 | 1,824 | 80000 | 7,46E-04 | 0,789538613 |
| 10 | 1,7784 | 78000 | 7,28E-04 | 0,769800148 |
| 10 | 1,7328 | 76000 | 7,09E-04 | 0,750061683 |
| 10 | 1,6872 | 74000 | 6,90E-04 | 0,730323217 |
| 10 | 1,6416 | 72000 | 6,72E-04 | 0,710584752 |
| 10 | 1,596 | 70000 | 6,53E-04 | 0,690846287 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

**TABLA 4**

**Datos para el diseño de la curva de equilibrio del $CO_2$ en agua a 15 ºC**

| ºT | Solubilidad cc $CO_2$ en agua | Presión parcial $CO_2$ | cc de $CO_2$ en agua | cc de $CO_2$ en aire |
|---|---|---|---|---|
| ºC | g/lt | Pa | $X_a$ | $Y_a$ |
| 15 | 1,704 | 101325 | 6,97E-04 | 1 |
| 15 | 1,6464 | 98000 | 6,74E-04 | 0,96718 |
| 15 | 1,6128 | 96000 | 6,60E-04 | 0,94744 |
| 15 | 1,5792 | 94000 | 6,46E-04 | 0,92770 |
| 15 | 1,5456 | 92000 | 6,32E-04 | 0,90796 |
| 15 | 1,512 | 90000 | 6,19E-04 | 0,88823 |
| 15 | 1,4784 | 88000 | 6,05E-04 | 0,86849 |
| 15 | 1,4448 | 86000 | 5,91E-04 | 0,84875 |
| 15 | 1,4112 | 84000 | 5,77E-04 | 0,82901 |
| 15 | 1,3776 | 82000 | 5,64E-04 | 0,80927 |
| 15 | 1,344 | 80000 | 5,50E-04 | 0,78953 |
| 15 | 1,3104 | 78000 | 5,36E-04 | 0,76980 |
| 15 | 1,2768 | 76000 | 5,22E-04 | 0,75006 |
| 15 | 1,2432 | 74000 | 5,09E-04 | 0,73032 |
| 15 | 1,2096 | 72000 | 4,95E-04 | 0,71058 |
| 15 | 1,176 | 70000 | 4,81E-04 | 0,69084 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

### 1.4.3. Transferencia de masa local y global entre las fases gas/líquido

El alejamiento de la posición de equilibrio proporciona la fuerza motriz para la difusión. Muchas operaciones de transferencia de masa se llevan a cabo en la forma de flujo estacionario [10], con flujo continuo e

invariable de las fases en contacto y bajo circunstancias tales que las concentraciones en cualquier punto del equipo usado no cambian con el tiempo. El propósito principal en un equipo que mantenga en contacto íntimo dos fluidos, es que se lleve a cabo la difusión interfacial de los componentes. La rapidez de la transferencia de masa depende directamente de la superficie interfacial expuesta entre las fases; por lo tanto, la naturaleza y el grado de dispersión de un fluido en otro son de mayor importancia [10]. Es un hecho que la resistencia a la transferencia de masa se encuentra completamente dentro del líquido, y los coeficientes de la fase gaseosa no se necesitan, aproximadamente el 15% de los coeficientes para la fase líquida están relacionados mediante:

$$Sh_l = \frac{F_l d_p}{cD_l} = 2 + b' \,\mathrm{Re}_g^{\,0.779}\; Sc_l^{\,0.546}\left(\frac{d_p g^{1/3}}{D_l^{\,2/3}}\right) \quad \textbf{[Ec 16]}$$

Burbujas de gas aisladas: b’ = 0.061

Enjambres de burbujas: b’ = 0.0187

En donde se debe tomar en consideración:

$$F = k_L x_{BM} c = k_L' c = k_L' c - k_l' \frac{\rho}{M} \quad \textbf{[Ec 17]}$$

Con estas conversiones se pueden calcular los coeficientes de transferencia de masa locales.

El número de Reynolds para el gas debe calcularse con la velocidad de deslizamiento.

$$\mathrm{Re}_G = {d_p V_s \rho_L} \Big/ {\mu_L} \qquad \textbf{[Ec 18]}$$

Para burbujas aisladas,

$$\varphi_G = 0 \; y \; V_s = V_t \qquad \textbf{[Ec 19]}$$

En la mayoría de los casos, el líquido debe estar lo suficientemente bien agitado, de tal forma que las concentraciones de soluto en el líquido se puedan considerar uniformes. Por lo común, la velocidad de elevación en estado estacionario de burbujas aisladas de gas, que ocurre cuando la fuerza ascendente es igual a la fuerza de sujeción sobre las burbujas, varía con el diámetro.

Para un $d_p < 0.7\ mm$ , las burbujas son esféricas y se comportan como esferas rígidas; para estas burbujas, la velocidad terminal está dada por la ley de Stokes:

$$V_t = \frac{(9.8) {d_p}^2 \Delta\rho}{18\mu_L} \qquad \textbf{[Ec 20]}$$

Ahora, para un $0.7\,mm < d_p < 1.4\,mm$ . Como el gas circula dentro de la burbuja, la velocidad superficial no es cero. En consecuencia, la burbuja asciende más rápido que las esferas rígidas del mismo diámetro. No hay correlación de datos; se sugiere que $V_t$, puede

calcularse siguiendo la línea recta que está trazada entre los puntos A y B. Las coordenadas de estos puntos están dadas, respectivamente por las ecuaciones para un diámetro de partículas menor a 0.7 mm y mayor a 1.4 mm pero menor a 6 mm.

Para un diámetro de partícula entre $1.4\ mm < d_p < 6\ mm$, las burbujas no son esféricas y al ascender siguen una trayectoria zigzagueante o en espiral. Cuando se considera $d_p > 6\ mm$, las burbujas tienen la parte superior en forma de esfera. Para líquidos de baja viscosidad se utiliza la ecuación [21]:

$$Vt = \sqrt{\frac{2\sigma(9.8)}{d_p \rho_l}} + \frac{(9.8)d_p}{2} \quad \textbf{[Ec 21]}$$

## 1.5.0. Objetivos del estudio

### 1.5.1. Descripción del problema

Por la falta de datos de la velocidad de respiración de los frutos ecuatorianos tradicionales y no tradicionales, en ocasiones se toman velocidades de respiración de bibliografías de otros países en donde se cultiva la fruta, en condiciones parecidas, pero que pueden estar lejos de ser valores confiables para el diseño de procesos de conservación, así como el transporte, almacenamiento y distribución. Se obtendrían datos erróneos que podrían sobrestimar o subestimar la capacidad de

operación de los equipos, los cuales tienen un costo considerable en el mercado. El conocimiento de la velocidad de deterioro de las frutas no tradicionales es muy necesario, debido al impacto que estas puedan tener en un futuro cuando sean industrializadas y comercializadas a mercados externos, y se requiera precisar el tiempo de vida útil, más aún si está afectada su calidad y es procesada como pulpa, su velocidad de respiración aumenta y el deterioro sería más pronunciado.

### 1.5.2. Objetivos generales

- Construir un prototipo para medir la velocidad de respiración de los frutos, mediante un método continuo de circulación de aire sin renovación.

- Medir la velocidad de respiración de los frutos climatéricos y no climatéricos ecuatorianos no tradicionales a dos temperaturas, por el método continuo de circulación de aire, sin renovación.

### 1.5.3. Objetivos específicos:

- Construcción de un prototipo que sirva para la determinación de la velocidad de respiración de los frutos, bajo condiciones controlables del aire a temperaturas entre 30 ºC y 5 ºC.

- Cálculo de la tasa de producción de $CO_2$ del banano maduro con (ºBrix>22) utilizando como sustancia fijadora el fosfato monosódico a 0.023 N y 0.043 N.

- Cálculo de la tasa de producción de $CO_2$ de la mandarina madura con (ºBrix>9) utilizando como sustancia fijadora el fosfato monosódico a 0.023 N y 0.043 N.

- Cálculo de la tasa de producción de $CO_2$ del banano con (ºBrix<22) y66utilizando como sustancia fijadora el fosfato monosódico a 0.023 N y 0.043 N.

- Cálculo de la tasa de producción de $CO_2$ de la mandarina con (ºBrix<9) utilizando como sustancia fijadora el fosfato monosódico a 0.023 N y 0.043 N.

# CAPÍTULO 2

## 2. METODOLOGÍA, MATERIALES Y EQUIPOS

### 2.1. Diseño del prototipo

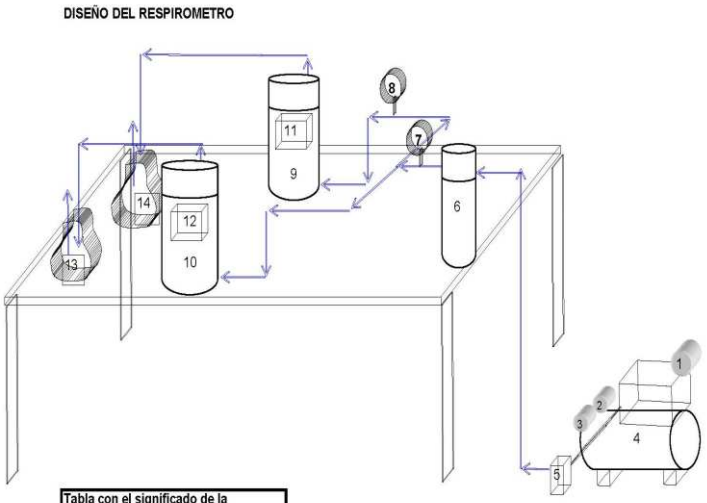
Para determinar la velocidad de la tasa de producción de $CO_2$ por hora y kilogramo de fruta, se utilizó un prototipo con un sistema abierto de flujo de aire, proporcionado por un compresor, el que lo envió hasta un filtro de silica gel en donde se reguló el porcentaje de humedad, y luego en recipientes plásticos que contienían a la fruta se midió la temperatura y la humedad relativa del aire , que posteriormente pasaron hasta un reactor (fiola) en el cual se generó una reacción química entre el dióxido de carbono presente y el fosfato monosódico, la cual se determinó por medio de titulación con hidróxido de sodio 0.1N.

### 2.1.1. Fundamentos del método de trabajo

Los primeros estudios sistemáticos basados en el calor desprendido por frutas fueron llevados a cabo durante los años veinte, en sistemas cerrados por Warburg [12]. Los sistemas abiertos han sido bastante estudiados y consisten en la alimentación continua de aire, y la absorción del $CO_2$ generado por unidad de tiempo en una solución de NaOH, con producción de $Na_2CO_3$, que reacciona con BaCl para producir $BaCO_3$, el cual se titula con HCl utilizando fenolftaleina como indicador. El presente estudio utilizó componentes clásicos de los respirómetros del pasado pero con la modificación de la utilización de una solución de fosfato monosódico como sustancia fijadora del $CO_2$.

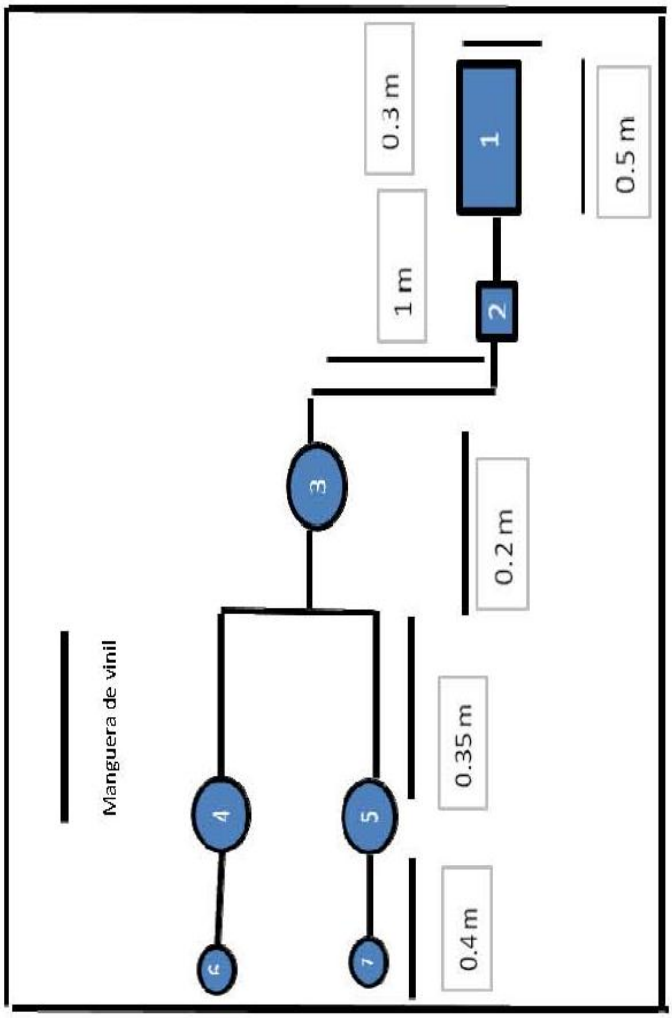
### 2.1.2. Lay out del prototipo

Las imágenes del prototipo se muestran en la figura 2.1 y en el plano 1**,** consisten en la presentación de las partes principales como son: compresor, filtro de silica gel, respirómetro y reactor.




| Tabla con el significado de la Numeración | |
|---|---|
| 1 | Entrada de aire |
| 2 | Manómetro 1 |
| 3 | Manómetro 2 |
| 4 | Tanque de Compresión |
| 5 | Filtro de Aceite |
| 6 | Filtro de Silicagel |
| 7 | Manómetro 3 |
| 8 | Manómetro 4 |
| 9 | Respirómetro |
| 10 | Respirómetro |
| 11 | Predictor del Clima |
| 12 | Predictor del Clima |
| 13 | Reactor |
| 14 | Reactor |

**Figura 2.1**
**Diseño del prototipo**
**Elaborado por:** Aldo Guillade Valle, 2010.




**Plano 1.-** Vista horizontal del prototipo
**Elaborado por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

### 2.1.3. Componentes del sistema

Los componentes con sus respectivas cantidades se muestran en la tabla 5.

**TABLA 5**

**Componentes del prototipo**

| COMPONENTE | CANTIDAD |
|---|---|
| Compresor de aire, marca Shimaha, presión de trabajo entre (90 y 120) $psi_g$ | 1 |
| Filtro coalescente | 1 |
| Filtro de silica gel, constituido por la carcaza de un filtro de carbón activado y en su interior conteniendo 1 kilogramo de silica gel. | 1 |
| Manómetro de distribución principal | 1 |
| Manómetro de distribución secundario | 2 |
| Respirómetro, envase plástico de tapa tipo rosca. | 2 |
| Predictor climático, termómetro y psicrómetro. | 2 |
| Fiola de vidrio de 500 ml | 2 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

## 2.2. Especificación de las frutas utilizadas en el prototipo

La respectiva especificación del banano y mandarina, utilizados en las corridas experimentales se pueden ver en la tabla 6 y 7**.**

**TABLA 6**
**Características del banano utilizado en las pruebas.**

| FRUTA | BANANO (VERDE) | BANANO (MADURO) |
|---|---|---|
| Variedad | Zingiberales, família Musaceae, género Musa Acuminata Colla | Zingiberales, família Musaceae, género Musa Acuminata Colla |
| ºBrix | <22 | ≥22 |
| Peso | >200 g | >200 g |
| Diámetro | (3.09 -3.17) cm | (3.09 -3.17) cm |
| Longitud | > 17.78 cm | > 20.32 cm |
| Color | Verde Carácterístico | Amarillo Carácterístico |

**Fuente:** [12, 13,14]

**TABLA 7**
**Características de la Mandarina utilizada en las pruebas**

| Fruta | Mandarina (verde) | Mandarina (madura) |
|---|---|---|
| Variedad | Citrus Reticulata Clementinas (Clemenules) | Citrus Reticulata Clementinas (Clemenules) |
| Peso (g) | 142.85 | 142.85 |
| ºBrix | <9 | ≥9 |
| Diámetro (mm) | (66-85) | (66-85) |
| Color | Verde | Naranja |

**Fuente:** [14]

## 2.3. Operación del prototipo

El sistema diseñado operó enviando aire a presión de 14.7 $psi_g$ por la manguera de vinil hasta el filtro de silica gel para remover el exceso de humedad del aire. Luego, ingresó al respirómetro por su parte inferior con el fin de tener suficiente empuje para arrastrar el dióxido de carbono producido por las frutas y conducirlo hasta el reactor que consiste en una fiola con solución de fosfato monosódico la cual por su alcalinidad fijó al dióxido de carbono en la solución en su forma carbónica produciéndose carbonato ácido de sodio. Luego se llevó a cabo una doble titulación con hidróxido de sodio 0.1 N. En la titulación el fosfato monosódico fue transformado en fosfato disódico, luego la solución formó el carbonato ácido de sodio y fosfato de sodio (ver Anexo 1).

### 2.3.1. Limitantes relacionadas a la absorción del dióxido de carbono por parte de la solución

La absorción del $CO_2$, se verifica con:

La **presión de trabajo,** en pruebas preliminares al diseño de experimentos cuando se registró 5 $lb/in^2$ de presión en los manómetros. En la titulación no existió presencia de dióxido de carbono o fue muy escasa.

La **inmersión de la manguera que condujo el aire en el reactor.** En el interior de cada fiola se sumergió la manguera que transportaba el aire, cuando se encontró en el fondo, entonces se requirió de mayor presión de trabajo para que el aire fluya, caso contrario no hubiese pasado y hubiese comenzado a comprimirse en el respirómetro o a salir por las válvulas de paso del aire.

El **exceso de burbujeo**, que se produjo al colocar la manguera en la parte más superior y trabajar con la válvula del paso de aire totalmente abierta, provocó un exceso de burbujeo y el líquido se derramó, además produjo la falta de estabilidad del recipiente.

La **escasez de burbujeo,** cuando disminuyó la presión de trabajo en los manómetros 3 y 4 (ver figura 2.1), se debió controlar la presencia del burbujeo deseado en la fiola, un burbujeo normal estuvo entre 200 a 250 burbujas por minuto. Debió ser verificado durante cada muestreo de la temperatura y humedad relativa.

### 2.3.2. Cálculo del rendimiento de absorción con respecto al método teórico

Se compararon los datos de [24, 25 y 26], con los promedios obtenidos por fruta en las temperaturas de refrigeración y temperatura ambiente en forma de porcentaje, esto se puede ver en la tabla 40 (sección 3.1.2), la producción de $CO_2$ por parte del banano a temperatura de 13 ºC y 20 ºC, en la forma experimental. Lo mismo ocurrió con la mandarina pero a temperaturas de comparación de 14 ºC y 20 ºC, esto se puede apreciar en la tabla 41 (sección 3.1.2).

### 2.3.3. Preparación de reactivos

**Solución de fosfato monobásico de sodio al 0.023 N**

- Limpiar los materiales de vidrio (fiola de 500 ml, vaso de precipitación de 1 litro, agitador de vidrio), con agua destilada.
- Pesar 2.6 g de fosfato monobásico de sodio en la balanza digital.
- Medir 1 lt de agua destilada, y colocar el fosfato monobásico de sodio en el vaso de precipitación y luego adicionar el litro de agua destilada. Con el agitador de vidrio mezclar por un minuto.
- Verter los 500 ml de agua destilada en fiolas de vidrio de 500 ml y luego colocar la tapa.

**Solución de fosfato monobásico de sodio al 0.043 N**

- Limpiar los materiales de vidrio (fiola de 500 ml, vaso de precipitación de 1 litro, agitador de vidrio), con agua destilada.
- Pesar 5.2 g de fosfato monobásico de sodio en la balanza digital.
- Medir 1 lt de agua destilada, y colocar el fosfato monobásico de sodio en el vaso de precipitación y luego adicionar el litro de agua destilada, con el agitador de vidrio mezclar por un minuto.
- Verter los 500 ml de agua destilada en fiolas de vidrio de 500 ml y luego colocar la tapa.

## 2.4.-Procedimiento de operación del sistema.

Antes de empezar el experimento es necesario realizar lo siguiente:

**a. Preparación del sistema de compresión**

- Cambiar de aceite.
- Purgar el tanque de compresión.
- Verificar la presión de trabajo, que estuvo entre (90 y 120) $psi_g$.
- Limpiar el filtro de aceite.

**b. Preparación de la solución de fosfato monosódico, pesado de materia prima y colocación del silica gel**

- Pesar los gramos de fosfato monosódico, en la balanza digital, cuando se realizaron las pruebas con 0.023 N se pesaron 2.6 gramos y para las pruebas con 0.046 N se pesaron 5.2 gramos.
- Limpiar las fiolas con agua destilada.
- Medir 1 lt de agua destilada.
- Disolver el fosfato monosódico en agua destilada.
- Pesar la materia prima a utilizar (mandarina o banano), aproximadamente 1 kg por cada respirómetro.
- Colocar la materia prima en los respirómetros.
- Conectar las mangueras y sellar los respirómetros con cinta aislante.
- Cerrar las válvulas de paso, antes de los respirómetros.
- Colocar el silica gel en el interior del filtro y cerrar el mismo.

**c.- Encendido del compresor y apertura de la válvula de paso del aire**

- Abrir las válvulas de paso del aire hasta llegar a las fiolas con la solución de fosfato monosódico y verificar la presencia de burbujeo.
- Comprobar la ausencia de fugas en el respirómetro y corregir con cinta aislante y silicón.

## 2.5. Pruebas experimentales.

Las pruebas se realizaron en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FIMCP, con temperatura promedio del aire de 25 ºC y humedad relativa del 70%. Se registraron los siguientes datos:

La temperatura ambiental (termómetro alcohol de -20 ºC a 110 ºC).

Se registró la **temperatura interna** y el porcentaje de humedad de los respirómetros, para lo cual se utilizó la estación meteorológica de bolsillo.

Se **registró el sonido** producido por el compresor con un sonómetro analógico de (60 – 120) db.

Se registraron las **presiones del tanque de aire del compresor** y **salida del aire del compresor** (manómetros instalados en el equipo, ver figura 2.1).

### 2.5.1. Diseño de experimentos

El objetivo del diseño de experimentos escogido fue obtener la mayor cantidad de información posible acerca de la respiración de los frutos, tomando en consideración distintas variables de la investigación. Las variables fueron:

**Temperatura**

- Temperatura de refrigeración (5-15) ºC
- Temperatura ambiente >25ºC

**Tipo de Fruto**

- Fruto Climatérico (Banano, Zingiberales, familia Musaceae y género Musa (Soto 1985)
- Fruto no Climatérico (Mandarina, Citrus Reticulata Clementinas ,Clemenules)

**Madurez de los frutos**

- Fruto climatérico maduro (banano con sólidos solubles mayor a 22ºBrix)
- Fruto climatérico inmaduro (banano con sólidos solubles menor a 22ºBrix)
- Fruto no climatérico maduro (mandarina con sólidos solubles mayor a 9 ºBrix)
- Fruto no climatérico inmaduro (mandarina con sólidos solubles menor a 9 ºBrix)

**Concentración de la solución de fosfato monosódico**

- Solución 0.043 N
- Solución 0.023 N

Con estas cuatro variables se escogió el diseño de experimentos $2^k$, lo que indica que se realizaron 8 experimentos, los cuales se detallan en la tabla 8.

**Tabla 8**

**Corridas experimentales del diseño $2^4$**

| Tipo de fruto | Madurez (º Brix) | cc de la Solución | ºT |
|---|---|---|---|
| Mandarina | < 9 | 0.023 N | (5-15)º C |
| Banano | ≥22 | 0.023 N | (>20 º C) |
| Banano | ≥22 | 0.023 N | (5-15)º C |
| Mandarina | ≥9 | 0.023 N | (>20 º C) |
| Mandarina | ≥9 | 0.043 N | (>20 º C) |
| Mandarina | < 9 | 0.043 N | (5-15)º C |
| Banano | ≥22 | 0.043 N | (5-15)º C |
| Banano | <22 | 0.043 N | (5-15)º C |
| Mandarina | ≥9 | 0.023 N | (5-15)º C |
| Banano | <22 | 0.023 N | (5-15)º C |
| Banano | <22 | 0.043 N | (>20 º C) |
| Mandarina | < 9 | 0.023 N | (>20) º C |
| Mandarina | ≥9 | 0.043 N | (5-15)º C |
| Mandarina | < 9 | 0.043 N | (>20 ) º C) |
| Banano | ≥22 | 0.043 N | (>20 ) º C) |
| Banano | <22 | 0.023 N | (>20 ) º C) |

**Fuente:** Minitab 13.

### 2.5.2. Pruebas en frutas climatéricas

El banano fue escogido por considerarse como fruta característica del país, así como por su notable producción de $CO_2$, la facilidad para encontrarlo en el mercado y su importancia para hacer estudios sobre la tasa de respiración. La materia prima fue banano maduro con una cantidad igual o mayor a 22º Brix de sólidos solubles y banano verde con una concentración menor a 22º Brix. El tamaño escogido fue

mediano, cuando se encontró en estado de madurez con ligeras manchas negras.

### 2.5.3. Pruebas en frutas no climatéricas

Se escogió a la mandarina como fruta no climatérica, debido a que es un fruto tradicional del país. Para la experimentación se trabajó con dos tipos de estado de maduración, mandarina con una concentración de sólidos solubles mayor a 9º Brix, y mandarina con una concentración de sólidos solubles menor a 9º Brix.

## 2.6. Metodología de validación de resultados

Para realizar la validación de los resultados fue necesario utilizar tanto el análisis de varianza como la regresión lineal con la finalidad de determinar la diferencia significativa de las variables escogidas en el diseño, temperatura, concentración de la solución, tipo de fruto y la concentración de sólidos solubles. En la regresión lineal se buscó el ajuste de los datos de una función directamente proporcional entre la temperatura del experimento y la producción de $CO_2$ por parte de los frutos.

### 2.6.1. Cálculo del análisis de varianza

Los modelos usados para los análisis de esta clase de experimentos presentan el siguiente tipo de expresión:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \tau_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\tau)_{ik} + (\beta\tau)_{jk} + (\alpha\beta\tau)_{ijk} + \rho_l + \varepsilon_{ijkl} \quad \text{[Ec 22]}$$

Esta ecuación trata sobre la función que existió entre una variable dependiente (y) y distintas variables independientes denominadas como $x_1$, $x_2$, $x_3$…, las cuales representaron los factores en el diseño experimental. Para determinar, si los factores ejercieron algún tipo de influencia en los resultados de los experimentos se utilizó la prueba F, con un nivel de significación del 5% de probabilidad, todo esto a partir de realizar el análisis de varianza del experimento $2^k$, que en este estudio fue de $2^4$, es decir 16 experimentos. A partir de los cuales se estimó las interacciones de los factores y el estudio de los efectos principales. Además fue calculada la suma de los cuadrados, las que pueden expresarse en términos de combinaciones lineales de los totales de los tratamientos, esto se realizó cuando se asignó a una condición experimental. El valor correspondiente del experimento, puede apreciarse en la tabla 9.

Se puede ver en el anexo 2, la condición experimental y las combinaciones lineales. Las combinaciones lineales son números que en este caso son +1 y -1, representando los niveles de cada factor, como por ejemplo: temperatura de refrigeración -1 y temperatura ambiente +1, concentración de la solución 0.023 N como -1 y 0.043 N +1, así mismo tipo de fruto mandarina -1 y banano +1, fruta con mayor concentración de ºBrix +1 y menor concentración º Brix -1. Mientras que las condiciones experimentales son los factores principales del experimento junto con sus interacciones.

**Tabla 9**

**Factores del experimento con su respectiva condición experimental**

| Tipo de fruto | Madurez (º Brix) | cc de la Solución | ºT (º C) | Condición Experimental |
|---|---|---|---|---|
| Mandarina | < 9 | 0.023 N | 5-15 | 1 |
| Banano | ≥22 | 0.023 N | >20 | a |
| Banano | ≥22 | 0.023 N | 5-15 | b |
| Mandarina | ≥9 | 0.023 N | >20 | ab |
| Mandarina | ≥9 | 0.043 N | >20 | c |
| Mandarina | < 9 | 0.043 N | 5-15 | ac |
| Banano | ≥22 | 0.043 N | 5-15 | bc |
| Banano | <22 | 0.043 N | 5-15 | abc |
| Mandarina | ≥9 | 0.023 N | 5-15 | d |
| Banano | <22 | 0.023 N | 5-15 | ad |
| Banano | <22 | 0.043 N | >20 | bd |
| Mandarina | < 9 | 0.023 N | >20 | abd |
| Mandarina | ≥9 | 0.043 N | 5-15 | cd |
| Mandarina | < 9 | 0.043 N | >20 | acd |
| Banano | ≥22 | 0.043 N | >20 | bcd |
| Banano | <22 | 0.023 N | >20 | abcd |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

Una vez elaborada la tabla de los signos en conjunto con las interacciones se procedió a la asignación de la suma de los cuadrados basándose en una clasificación bidireccional con 16 tratamientos y una sola réplica. En donde se utilizaron los siguientes términos:

$$C = \frac{T^2}{kn} \qquad \textbf{[Ec 23]}$$

El término C es el término correctivo, el valor de T es la sumatoria de los resultados de los experimentos que en éste caso se los elevó al cuadrado. El valor de n es el número de réplicas del estudio y el valor de k correspondió al número de experimentos. Además se calculó la sumatoria de los cuadrados de los totales SST, que correspondió a elevar al cuadrado a cada resultado de los experimentos y luego restar del valor correctivo.

$$SST = \sum_{I01}^{K} \sum_{J=1}^{N} y^2_{ij} - C \qquad \textbf{[Ec 24]}$$

La sumatoria del cuadrado de los tratamientos correspondió al cuadrado de la sumatoria de las réplicas que luego se dividieron para el número de réplicas del experimento.

$$SST_r = \frac{\sum_{i=1}^{k} T^2_i}{n} - C \qquad \textbf{[Ec 25]}$$

El valor de la sumatoria de los cuadrados del error se calculó a partir de la sumatoria de los cuadrados del total menos el cuadrado de los tratamientos.

$$SSE = SST - SST_r \qquad \textbf{[Ec 26]}$$

Luego se construyó una tabla de los signos en donde fue calculado los cuadrados de los tratamientos en SSA, SSB…. y SS (ABCD), y con esto determinar el total de los efectos y luego dividir los totales de los cuadrados de los efectos entre 16. Los cálculos se los pudo realizar a

partir del anexo 2, en el que se muestra la condición experimental con la tabla de los signos.

### 2.6.2. Cálculo del análisis de regresión

Una vez calculados los valores de la concentración de $CO_2$ en (mg/kg h), de cada experimento entonces se procedió a graficarlos colocando en el eje vertical la concentración de dióxido de carbono y en el eje de las abscisas la temperatura, pero primero se utilizó el gráfico de dispersión para verificar que existe una relación lineal entre la producción de $CO_2$ (mg/kg h) versus la temperatura (º C).

Pasos para el análisis de regresión:

**a.** Elaborar una tabla de valores para la concentración de dióxido de carbono y la temperatura, de los experimentos tanto de la mandarina como para el banano.

**b.** Luego obtener las siguientes sumatorias:

$$\sum_{i=1}^{n} y_i \qquad \textbf{[Ec 27]}$$

Donde $y_i$ correspondió a todos los valores de $CO_2$, $n_1$ representó al tamaño de la muestra.

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \textbf{[Ec 28]}$$

En este caso $x_i$ representó los valores de la temperatura en grados centígrados,

$$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i \qquad \textbf{[Ec 29]}$$

El valor de $x_i y_i$ es la multiplicación de cada uno de los valores de concentración de $CO_2$ por la temperatura.

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^{\,2} \qquad \textbf{[Ec 30]}$$

Este valor representó elevar al cuadrado cada una de las temperaturas obtenidas, la expresión a evaluar fue la siguiente:

$$\sum_{i=1}^{n} y_i = an + b\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \textbf{[Ec 31]}$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i = a\sum_{i=1}^{n} x_i + b\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \qquad \textbf{[Ec 32]}$$

De esta expresión se despejó los valores de a y b los que representaron las constantes para poder obtener la ecuación de regresión:

$$\hat{y} = a + bx \qquad \textbf{[Ec 33]}$$

Donde y^ fue el valor estimado de la concentración de $CO_2$ y el valor de x representó a la temperatura, escrito de otra manera fue:

$$y = a + bT \qquad \textbf{[Ec 34]}$$

En donde a representa la constante que sube o baja a la línea recta de la regresión y b es la pendiente de la recta cuyo valor correspondió al ángulo de inclinación con respecto al eje de las x.

## 2.7. Fenómenos de transferencia de calor y masa

La transferencia de calor y masa ocurrieron durante el proceso de absorción del dióxido de carbono en el reactor, a continuación se explican los métodos de cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en las condiciones experimentales.

### 2.7.1. Cálculo los coeficientes de transferencia de masa

La resistencia de la fase líquida a la transferencia de masa es la más importante, y debido a ello los coeficientes para la fase gaseosa no se necesitan. El 15% de los coeficientes para la fase líquida están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$Sh_l = \frac{F_l d_p}{cD_l} = 2 + b' \,\mathrm{Re}_g^{\,0.779}\; Sc_l^{\,0.546}\left(\frac{d_p g^{1/3}}{D_l^{\,2/3}}\right) \qquad \textbf{[Ec 35]}$$

Se selecciona a la constante b' para enjambres de burbujas. Las condiciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa líquida fueron:

- Reactor (fiola), con un diámetro medio de 5 cm o 5 *$10^{-2}$ m, con 12 cm o 12*$10^{-2}$ m de profundidad.
- La solución de fosfato monosódico permaneció estática en el recipiente, no existió recirculación. El flujo volumétrico del aire se dividió en dos debido a que existieron dos líneas trabajando al mismo tiempo, 75 lt/min o 0.00125 $m^3$/s.

- Para el flujo másico se consideró el trabajo del aire a las temperaturas de salida, tomando de referencia la temperatura promedio en el respirómetro.
- Pruebas a temperatura ambiental: 25.4 ºC o 298.4 K
- Pruebas a temperaturas de refrigeración: 12.43º C, 285.43 K.
- La presión de salida del aire fue de (90-120) $psi_g$, como promedio se utilizó 105 $psi_g$, o lo que correspondió a 119.7 $psi_a$, 8.1428 atm, que se descomprimieron hasta alcanzar 16.7 $lb/in^2$. A temperatura ambiental el flujo másico fue de 0,01206 kg/s. Mientras que con temperatura de refrigeración el flujo fue de 0,01261 kg/s.
- El burbujeador solo fue la manguera colocada en la parte inferior de la fiola, el diámetro interno de la manguera fue de 5/16" (0,0079375 m).
- La viscosidad del aire a la temperatura ambiental fue de $1.983 * 10^{-5}$ kg/m*s, en cambio para la temperatura de refrigeración fue de $1,85 * 10^{-5}$ kg/m*s.

Con estos datos se calculó el número de Reynolds a partir de la siguiente ecuación:

$$\mathrm{Re}_0 = \frac{4\omega_o}{\pi d_o \mu} \qquad \textbf{[Ec 36]}$$

También se calculó el diámetro de la partícula con la siguiente ecuación:

$$d_p = 0.0071\,\mathrm{Re}_0^{-0.05} \quad \textbf{[Ec 37]}$$

El valor de $D_r$, en este caso correspondió al diámetro del reactor el cual fue de 5 cm o $5*10^{-2}$ m.

Con estos dos últimos datos se calculó la relación $V_g/V_s$, para las diferentes temperaturas, utilizando la figura 2.2.

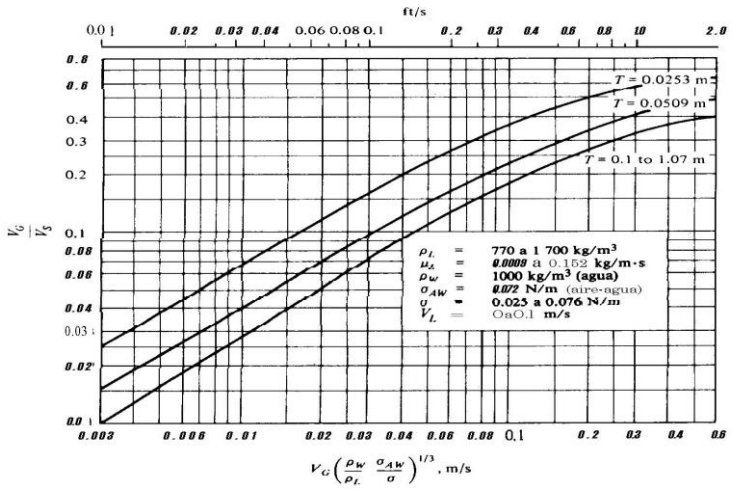



**Figura 2.2**
**Gráfico de la velocidad de deslizamiento en tanques de burbujeo**

**Fuente:** [10]

La velocidad de deslizamiento $V_s$, se la despejó de la relación $\mathbf{V_g/V_s}$. Se calculó el diámetro de la burbuja a la presión promedio de la columna a partir de $d_p$ en el orificio. La retención del gas se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$V_s = \frac{V_g}{\varphi_g} - \frac{V_L}{1-\varphi_g} \qquad \textbf{[Ec 38]}$$

El área interfacial, se calculó con la siguiente ecuación:

$$a = \frac{6\varphi_g}{d_p} \qquad \textbf{[Ec 39]}$$

Para la difusividad del $CO_2$ en agua se tomó en cuenta las temperaturas promedio de las pruebas. Se la calculó a partir de la tabla de las difusividades por medio de la interpolación para la temperatura de refrigeración y para la temperatura ambiental por extrapolación, ver en la figura 2.3.

| Soluto | Disolvente | Temp. °C | Conc. del soluto kmol/m³ | Difusividad † m²/s x 10⁹ |
|---|---|---|---|---|
| $Cl_2$ | Agua | 16 | 0.12 | 1.26 |
| HCl | Agua | 0 | 9 | 2.7 |
| | | | 2 | 1.8 |
| | | 10 | 9 | 3.3 |
| | | | 2.5 | 2.5 |
| | | 16 | 0.5 | 2.44 |
| $NH_3$ | Agua | 5 | 3.5 | 1.24 |
| | | 15 | 1.0 | 1.77 |
| $CO_2$ | Agua | 10 | 0 | 1.46 |
| | | 20 | 0 | 1.77 |
| NaCl | Agua | 18 | 0.05 | 1.26 |
| | | | 0.2 | 1.21 |
| | | | 1.0 | 1.24 |
| | | | 3.0 | 1.36 |
| | | | 5.4 | 1.54 |
| Metanol | Agua | 15 | 0 | 1.28 |
| Ácido acético | Agua | 12.5 | 1.0 | 0.82 |
| | | | 0.01 | 0.91 |
| | | 18.0 | 1.0 | 0.96 |
| Etanol | Agua | 10 | 3.75 | 0.50 |
| | | | 0.05 | 0.83 |
| | | 16 | 2.0 | 0.90 |
| n-Butanol | Agua | 15 | 0 | 0.77 |
| $CO_2$ | Etanol | 17 | 0 | 3.2 |
| Cloroformo | Etanol | 20 | 2.0 | 1.25 |

**Figura 2.3**

**Tabla de las difusividades de solutos en el agua.**

**Fuente:** [10]

El número de Schmidt, se calculó a partir de la ecuación [40]:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{\nu}{D_{AB}} \qquad \textbf{[Ec 40]}$$

Pero los datos de la viscosidad de la solución fueron los mismos que los del agua a las temperaturas ambiental y de refrigeración.

Para calcular el número de Sherwood se utilizó la siguiente ecuación:

$$Sh_l = \frac{F_l d_p}{cD_l} = 2 + b' \,\mathrm{Re}_g^{\,0.779}\; Sc_l^{\,0.546}\left(\frac{d_p g^{1/3}}{D_l^{\,2/3}}\right) \quad \textbf{[Ec 41]}$$

El coeficiente de transferencia de masa se despejó del número de Sherwood encontrado a partir de la siguiente expresión:

$$Sh = \frac{Fl}{cD_{AB}} \quad \textbf{[Ec 42]}$$

El valor de c, se lo adoptó como 55.2 kmol/m$^3$, debido a que es una mezcla diluida.

### 2.7.2. Cálculo la difusividad del $CO_2$ en el aire

Durante la etapa de respiración del fruto el dióxido de carbono producido por las frutas fue transportado hasta el ambiente del respirómetro y luego se difundió en el aire que lo rodeaba para ser transportado hasta la solución de fosfato monosódico 0.023 N y 0.043 N. Este proceso de difusión fue muy importante ya que era necesario conocer que tan buena era la difusión para compararla con otras difusividades a la misma temperatura y poder indicar si este proceso fácilmente pudo ocurrir.

Para ello se consideraron los siguientes datos:

$$D_{ab} = \frac{\left(0{,}00107 - 0{,}000246\sqrt{1/M_a + 1/M_b}\right)T^{3/2}\sqrt{1/M_a + 1/M_b}}{P_t\left(r_{ab}\right)^2\left[f\left(kT/\varepsilon_{ab}\right)\right]} \quad \textbf{[Ec 43]}$$

$$r_{ab} = \frac{r_a + r_b}{2} \qquad \textbf{[Ec 44]}$$

$$f\left(\frac{kT}{\varepsilon_{ab}}\right) \qquad \textbf{[Ec 45]}$$

$$\frac{\varepsilon_{ab}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{k}\frac{\varepsilon_b}{k}} \qquad \textbf{[Ec 46]}$$

$$\frac{kT}{\varepsilon_{ab}} \qquad \textbf{[Ec 47]}$$

Observar los valores en la tabla 10**.**

**TABLA 10**
**Datos para el cálculo de la difusividad del dióxido de carbono en el aire**

| **Aire** | **Dióxido de carbono** |
|---|---|
| Mb<br>29 gr/mol | Ma<br>44 gr/mol |
| $\acute{\varepsilon}_b$ /k<br>97 K | $\acute{\varepsilon}_a$/k<br>190 K |
| $r_b$<br>3,617 ºA | $r_a$<br>3,996 ºA |

**Fuente:** [10]

### 2.7.3. Cálculo del balance termodinámico del paso del aire

Para determinar las condiciones de frontera del sistema termodinámico se calculó la pérdida de presión en el filtro de silica gel, respirómetro y en el reactor, una vez que se determinaron estos valores se calcularon

las presiones de salida de cada uno de estos componentes del prototipo.

Las temperaturas fueron registradas durante las pruebas. Además se determinó la potencia del compresor, la cual se muestra a continuación.

**Ciclo de compresión:** El aire entró a temperatura ambiente (277,8 K), luego por medio de una compresión politrópica adiabática se lo comprimió hasta alcanzar 8.14 atmósferas de presión absoluta, el flujo de aire producido fue de 150 lt/min, el cual circuló por una manguera de 5/11 de pulgada con una velocidad de 23.87 m/s.

$$W = \frac{n}{n-1} m \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \qquad \textbf{[Ec 48]}$$

$$q = i \qquad \textbf{[Ec 49]}$$

$$i = \frac{cp}{cv} \qquad \textbf{[Ec 50]}$$

**Secado del aire:** Por medio del sílica gel se removió la humedad del aire desde un 70% hasta un 50%. Con la ecuación 51 se calculó el diferencial de presión en el lecho del sílica gel.

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{1{,}75 * (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{v^2 L}{9.8 * D} \qquad \textbf{[Ec 51]}$$

**Respirómetro:** El aire a una temperatura de 25 ºC, ingresó al área del respirómetro por la parte inferior y arrastró el $CO_2$ producido por la fruta. La densidad del aire a la entrada fue de 1.1845 kg/m$^3$, y la del $CO_2$ fue de 1,77kg/m$^3$, por ello existió arrastre del fluido. La caída de presión se calculó en 0,00635 atm. Con la ecuación 54 se calculó el diferencial de presión en el respirómetro.

$$h = 1{,}24\left(\Delta T\right)^{1/3} \qquad \textbf{[Ec 51]}$$

$$Q = h * A * \Delta T \qquad \textbf{[Ec 52]}$$

$$Q = m * cp * \Delta T \qquad \textbf{[Ec 53]}$$

$$\frac{\Delta P}{\rho * v^2} = \frac{(3 + 4{,}5\tilde{n})}{g}\left(\frac{S_1}{d}\right)^{-0{,}23} \mathrm{Re}^{-0{,}26} \qquad \textbf{[Ec 54]}$$

$$T_s = 2^{\circ}C \ y \ T_{\infty} = 30^{\circ}C$$
$$h = 3{,}76\, W/m^2\,{}^{\circ}C$$
$$A = 2{,}51 * 10^{-4}\, m^2$$
$$Q = 2{,}24 * 10^{-4}\, kW$$
$$T_2 = 29{,}58^{\circ}C$$

**Absorbedor:** El aire a una presión de 1.136 atm pasó por el fluido (agua) en donde fue absorbido el $CO_2$. Por lo tanto se utilizó la ecuación 55 para despejar la presión de la columna en el absorbedor.

$$P = \rho * 9.8 * h \qquad \textbf{[Ec 55]}$$

## 2.8. Cálculo de los iones presentes en solución

En el reactor (fiola), se operó con dos tipos de soluciones, las de 0.023 N de fosfato monosódico y la de 0.043 N de fosfato monosódico [6]. Como se disolvió en agua una sal como el fosfato monobásico de sodio $NaH_2PO_4$, la disolución resultante fue ligeramente ácida [6]. Esto se debió a que la disociación:

$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{-2} \quad \textbf{[Ec 56]}$$

$$K_{II} = 6.2 * 10^{-8}$$

Es algo más intensa que la hidrólisis:

$$H_2PO_4^- + H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3PO_4 \textbf{ [Ec 57]}$$

$$K_H = \frac{K_A}{K_I} \qquad \textbf{[Ec 58]}$$

$$K_H = \frac{K_A}{K_I} = 1.3 * 10^{-12}$$

Las soluciones de monofosfato de sodio, $Na_2HPO_4$, fueron en cambio, ligeramente básicas [6], porque la hidrólisis de la ecuación 59:

$$HPO_4^{-2} + H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_2PO_4^- \textbf{ [Ec 59]}$$

$$K_H = \frac{K_A}{K_{II}} = 1.6 * 10^{-7}$$

Es algo más fuerte que la disociación de la ecuación 60:

$$HPO_4^{-2} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{-3} \qquad \textbf{[Ec 60]}$$

$$K_{III} = 10^{-12}$$

En cuanto a las disoluciones del fosfato sódico neutro, $Na_3PO_4$, fueron totalmente básicas [6], debido a que no existió disociación ácida que pueda equilibrar a la enérgica hidrólisis:

$$PO_4^{-3} + H_2O \Leftrightarrow OH^- + HPO_4^{-2} \qquad \textbf{[Ec 61]}$$

$$K_H = \frac{K_A}{K_{III}} = 10^{-2}$$

El ácido ortofosfórico $H_3PO_4$, ácido triprótico cuya disociación gradual fue según [6]:

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^{-2} \qquad \textbf{[Ec 62]}$$

$$K_I = 7.5 * 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{-2} \qquad \textbf{[Ec 63]}$$

$$K_{II} = 6.2 * 10^{-8}$$

$$HPO_4^{-2} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{-3} \qquad \textbf{[Ec 64]}$$

$$K_{III} = 10^{-12}$$

Se ve que el ácido fosfórico es un ácido politrópico débil y que sus constantes de ionización, para la segunda y tercera etapas, disminuyeron marcadamente. Por tanto es posible predecir que en una disolución de ácido fosfórico la concentración de ácido no ionizado es la más grande y

que las únicas especies presentes también en concentraciones significativas son los iones $H^+$ y $H_2PO_4^-$.

Las soluciones con 0.023 N y 0.043 N utilizadas durante las pruebas correspondieron respectivamente a 0.023 M y 0.043 M.

Para el primer cálculo del ión presente se partió de que la disociación del fosfato monobásico en agua, deja libre el ión de sodio y no interviene en las reacciones posteriores por ser totalmente polar, mientras que el ión $H_2PO_4$-, es el ión inicial, y el primer cálculo fue usando la solución 0.023 M.

$$\frac{\left[H_2PO_4^{-1}\right][OH]^{-1}}{HPO_4^{-2}} = 1.61*10^{-7}$$

$H_2PO_4^{-1}$ = x mol/lt

$OH^{-1}$ = x mol/lt

$HPO_4^{-2}$ = 0.0235 - x mol/lt

$$\frac{x*x}{0.0235-x} = 1.61*10^{-7}$$

$H_2PO_4^{-1}$ = 6.13*10-5 mol/lt

OH- = 6.13*10-5 mol/lt

$HPO_4^{-2}$ = 0.023439 mol/lt

Ahora con la solución 0.043 N, se obtuvo:

$$\frac{\left[H_2PO_4^{-1}\right][OH]^{-1}}{HPO_4^{-2}} = 1.61*10^{-7}$$

$H_2PO_4^{-1}$ = x mol/lt

$OH^{-1}$ = x mol/lt

$HPO_4^{-2}$ = 0.043 - x mol/lt

$$\frac{x*x}{0.043-x}=1.61*10^{-7}$$

$H_2PO_4^-$ = 8.29*10-5 mol/lt

OH- = 8.29*10-5 mol/lt

$HPO_4^{-2}$ = 0.0429 mol/lt

Luego que se obtuvo el nuevo ión se procedió a calcular la siguiente hidrolización de este compuesto ($HPO_4^{-2)}$, lo que correspondió a $PO_4^{-3}$, y se calculó primero para la solución 0.023 N:

$$\frac{\left[HPO_4^{-2}\right]\left[OH\right]^{-1}}{PO_4^{-3}}=1.0*10^{-2}$$

$HPO_4^{-2}$ = x mol/lt

$OH^{-1}$ = x mol/lt

$PO_4^{-3}$= 0.0235 - x mol/lt

$$\frac{x*x}{0.0235-x}=1.0*10^{-2}$$

$HPO_4^{-2}$ = 0.0153 mol/lt

$OH^{-1}$ = 0.0153 mol/lt

$HPO_4^{-3}$ = 0.008 mol/lt

Ahora para obtener el ión $PO_4^{-3}$ para la solución 0.043 N:

$$\frac{\left[HPO_4^{-2}\right][OH]^{-1}}{PO_4^{-3}} = 1.0*10^{-2}$$

$HPO_4^{-2}$ = x mol/lt

$OH^{-1}$ = x mol/lt

$HPO_4^{-3}$ = 0.043 - x mol/lt

$$\frac{x*x}{0.043-x} = 1.0*10^{-2}$$

$HPO_4^{-2}$= 0.0207 mol/lt

$OH^{-1}$ = 0.0207 mol/lt

$PO_4^{-3}$= 0.0222 mol/lt

Las reacciones más importantes fueron la disociación del fosfato monobásico de sodio en su anión $HPO_4^{-2}$ debido a la hidrólisis en agua, su presencia fue la que reaccionó con el dióxido de carbono y agua, para producir el carbonato ácido de sodio [9].

$$Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O \text{ --------> } NaHCO_3 + NaH_2PO_4 \quad \textbf{[Ec 65]}$$

# CAPÍTULO 3

## 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1. Relacionados al diseño del prototipo

Para el análisis del diseño del prototipo se consideró los siguientes puntos:

- **Materia prima utilizada en el experimento**
- **Concentración de la solución de fosfato monosódico**
- **Recolección de datos del ambiente interno del respirómetro**
- **Presión de trabajo del compresor**
- **Operación de dos líneas al mismo tiempo**

- **Materia prima utilizada en el experimento**

El respirómetro fue diseñado para contener un kilogramo de fruta. Para los experimentos se utilizaron banano y mandarina. Aproximadamente de 4 a 5 unidades grandes de banano. En el caso de la mandarina entre 5 y 7 unidades.

- **Concentración de la solución de fosfato monosódico**

Con el fin de sustituir el NaOH, para la absorción de $CO_2$, se utilizó fosfato monosódico 0.023 N y 0.043 N. Cabe indicar que para cada muestra se experimentó con una fiola de 500 ml de capacidad. Para la solución 0.023 N, el consumo de hidróxido de sodio para cada muestra fue de alrededor de 5 ml, mientras que para la solución 0.043N, correspondió a 10 ml. Una concentración del 0.023 N, de fosfato monosódico puede captar hasta 343 mg de $CO_2$, mientras que la solución 0.043 N puede absorber 686 mg de $CO_2$, que fueron transformados en $NaHCO_3$ según la reacción presentada en la sección 1.4.1. La captación del $CO_2$ se puede apreciar en la tabla 11.

**TABLA 11**

**Capacidad de absorción de $CO_2$ de las soluciones de fosfato monosódico utilizadas en el experimento**

| Normalidad | Capacidad de absorción de $CO_2$ (mg) |
|---|---|
| 0.023 | 343 |
| 0.046 | 686 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

- **Recolección de datos del ambiente interno del respirómetro**

Con la finalidad de caracterizar el ambiente interno de los respirómetros se instaló en cada uno de ellos, una unidad de predicción climática, la cual midió la temperatura ambiental con una décima de precisión. El equipo medidor de humedad registró entre (30 y 90) % de humedad relativa y entre las temperaturas de (0 a 52) ºC, esto se lo puede apreciar en la tabla 12. Los controles de temperatura y humedad ambiental se realizaron cada 10 minutos registrados con un cronómetro, para las pruebas a temperatura ambiental. Las pruebas realizadas a temperatura de refrigeración el control se realizó cada 20 minutos ver la tabla 13, debido a que constantemente fue sellado el refrigerador, para evitar la condensación en la parte superficial del envase.

**TABLA 12**

**Características de la unidad de predicción Climática**

| Característica | Especificaciones |
|---|---|
| **Humedad Relativa** | 30% a 90% |
| **Escala de temperatura** | 0º C a 52 º C |
| **Precisión del reloj** | +/- 1 s /día |
| **Presión barométrica** | (0.6 - 1) bar |
| **Lectura de la altitud** | -30 m a 2133 m sobre el nivel del mar |
| **Temperatura de funcionamiento** | 0º C a 52 º C |

**Fuente:** Guía de usuario de la estación meteorológica de bolsillo 63236.

**TABLA 13**

**Tiempo de control de las pruebas experimentales.**

| Temperatura (ºC) de las pruebas | Controles |
|---|---|
| Ambiente | Cada 10 minutos |
| Refrigeración | Cada 20 minutos |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

- **Presión de trabajo del compresor**

La presión promedio del tanque de aire en el manómetro número uno fig 2.1, fue de 97.95 $lb/in^2$, y la del manómetro número dos fig 2.1, de la presión de salida del compresor fue de 95.89 $lb/in^2$. El sonido durante el experimento, estuvo entre (66.57 - 87.53) decibeles. Las presiones de trabajo registradas fueron las indicadas para hacer encender y apagar el compresor sin que existan excesos en su funcionamiento y evitar que se queme el motor. El sonido fue monitoreado cada diez minutos y correspondió a 74.4 decibeles promedio, que es muy inferior a lo que se considera ruido (90 decibeles en adelante). Los valores se pueden observar en la tabla 14. Según esta tabla se puede indicar que a mayor presión mayor sonido, el sonido máximo registrado fue de 87.53 decibeles con una presión en el manómetro uno de 102.92 $psi_g$, al igual que el manómetro número dos.

**TABLA 14**

**Presiones y sonidos registrados durante los experimentos**

| Fecha | Presión manómetro 1 (lb/in$^2$) | Presión manómetro 2 (lb/in$^2$) | Sonido (decibeles) |
|---|---|---|---|
| **06/11/2010** | 96.23 | 94.25 | 74.15 |
| **16/11/2010** | 96.42 | 97.14 | 68.71 |
| **04/11/2010** | 95.84 | 92.3 | 76 |
| **08/11/2010** | 99.38 | 99.38 | 78.15 |
| **09/11/2010** | 102.92 | 102.92 | 87.53 |
| **13/12/2010** | 103 | 99.83 | 86.08 |
| **18/11/2010** | 91.2 | 90.6 | 67.2 |
| **20/11/2010** | 100.71 | 99.42 | 80.64 |
| **27/10/2010** | 99.92 | 84 | 77.15 |
| **27/11/2010** | 93.15 | 94.15 | 74.5 |
| **27/11/2010** | 99,42 | 97,28 | 67,57 |
| **27/11/2010** | 93.15 | 94.15 | 74.5 |
| **29/11/2010** | 101.14 | 101.28 | 66.57 |
| **20/11/2010** | 99.42 | 97.28 | 67.57 |
| **30/10/2010** | 96.08 | 94.08 | 68.75 |
| **31/10/2010** | 99.33 | 96.33 | 76.11 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

- **Operación de dos líneas al mismo tiempo**

Al operar con dos líneas al mismo tiempo se hizo funcionar al compresor de tal manera que envió la cantidad de aire necesaria para producir burbujeo en los reactores con promedios que estuvieron entre 150 a 200 burbujas por minuto, generando una caída de presión del aire en el interior de la fiola, debido a la resistencia que ejerció el agua.

### 3.1.1. Especificación de la materia prima a ser utilizada en el prototipo

El banano perteneció al orden Zingiberales, familia Musaceae y género Musa (Soto 1985). Las especies más destacadas son: Musa Acuminata Colla que ha dado origen a las variedades comerciales, Musa balbisiana Colla y Musa acuminata diploide (Sierra, 1993). El producto vegetal (bananos) de la variedad Cavendish Valery, fue obtenido en el Mercado Municipal Caraguay de la ciudad de Guayaquil. Los bananos se seleccionaron en tamaño, forma y maduración aparente. La longitud de la curvatura exterior del banano medida desde el extremo distal hasta el extremo proximal, donde se consideró la pulpa fue de (23.3 +/- 1.13) cm. Los diámetros externos correspondieron a 25.5 cm y 75% de la longitud de la curvatura fueron de (3.4 +/- 0.2) cm, (3.6 +/- 0.23) cm y (3.4 +/- 0.19) cm respectivamente. Las condiciones óptimas para la maduración del banano se pueden ver en la tabla 15. En donde se

indica que la temperatura óptima fue de (13 a 14) º C para el almacenamiento y transporte [23], y para la maduración fue de (15 a 20) ºC, con una humedad relativa entre el 90% y 95% [24]. La producción de $CO_2$, varió dependiendo de la temperatura, para banano según la tabla 16. En la figura 3.1 se pueden ver los diferentes estados de madurez del banano, cuando se realizaron los experimentos con banano verde el estado fue el número dos con el color verde claro, y las pruebas que se realizaron con banano maduro correspondieron al estado que se muestra con el número 5, cuando estaba empezando el estado de maduración.

**Figura 3.1**

**Estados de madurez del banano**

**Fuente:** [23]

**TABLA 15**

**Características óptimas para la maduración y transporte del banano usado en los experimentos**

| Condiciones de Temperatura y Humedad | Rango |
|---|---|
| Temperatura óptima para el almacenamiento y transporte | (13-14)°C |
| Temperatura óptima para la maduración | (15-20)°C |
| Humedad relativa | (90 – 95)% |

**Fuente:** [24]

**TABLA 16**

**Producción de dióxido de carbono del banano usado en los experimentos.**

| **Temperatura (º C)** | 13 | 15 | 18 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| **ml $CO_2$/kg h** | 10-30 | 12-40 | 15-60 | 20-70 |

**Fuente:** [24]

En lo que respecta a la mandarina su nombre científico fue la citrus reticulata y existen diversas variedades según la época del año, pero se utilizó las Clementinas (clemenules) las cuales son más tardías, de menor tamaño, mejor calidad gustativa y semilladas. El momento óptimo de recolección fue cuando se alcanzó un color (amarillo, anaranjado y/o rojo) que cubrió un 75% de la superficie de la fruta, y un cociente de sólidos solubles/acidez igual o mayor a 6.5. Cuyo tamaño correspondió al mediano con un diámetro de (60-70) mm y un

peso de (100-160) gramos. La temperatura óptima para la maduración de la mandarina fue de (5 a 8) ºC y de (90 a 95) % de humedad relativa [25], ver en la tabla 17. La producción de $CO_2$ para la mandarina se observa en la tabla 18. Con una velocidad de producción de etileno menor a 0.1 µl/kg·h a 20°C.

**TABLA 17**

**Características óptimas para la maduración y transporte de la mandarina usada en los experimentos**

| Condiciones de Temperatura y Humedad | Rango |
|---|---|
| Temperatura óptima (ºC) | 5 a 8 |
| Humedad relativa (%) | 90 a 95 |

**Fuente:** [25]

**TABLA 18**

**Producción de dióxido de carbono para la mandarina**

| **ºT (º C)** | 5 | 10 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|
| **ml $CO_2$/ kg·h** | 2-4 | 3-5 | 6-10 | 10-15 |

**Fuente:** [25]

En la figura 3.2, se muestran los dos estados de madurez de la mandarina, el estado uno tuvo ºBrix <9, sin presencia del olor característico con una textura dura, con presencia de ligeras manchas blancas características de la fruta, semillada, y su interior de color pálido ver figura 3.2.1.

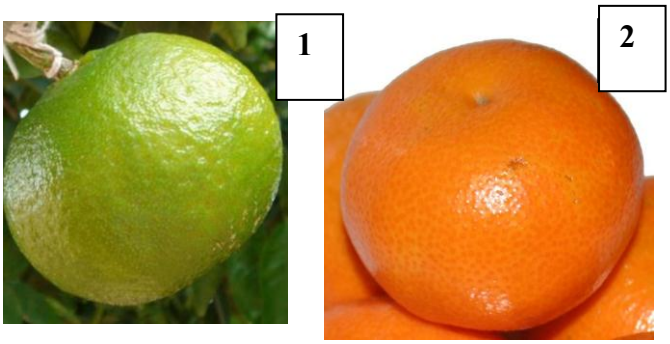



**Figura 3.2**

**Mandarina en estado de inmadurez organoléptica, con que se realizaron los experimentos**

En la figura 3.2.2, se muestra el estado de madurez dos de la mandarina, con una concentración de sólidos solubles mayor a nueve, con presencia de color característico fuerte, al 100% de color naranja en su corteza y pulpa, de textura blanda con presencia de semillas.

Durante las pruebas realizadas, los datos que se obtuvieron se pueden observar en la tabla 19.

**TABLA 19**

**Pesos de cada muestra de banano y mandarina en el respirómetro, junto con sus º Brix correspondientes.**

| Pesos (kg) | | Pesos (kg) | | º Brix | |
|---|---|---|---|---|---|
| Banano | | Mandarina | | Muestras (Banano y Mandarina) | |
| 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1,01 | 1,01 | | | 23.2 | 24 |
| 0,98 | 1 | | | 11.8 | 14.4 |
| | | 0,91 | 0,95 | 11.4 | 10.2 |
| 0,98 | 1,06 | | | 24 | 23.2 |
| 1,06 | 1,04 | | | 14 | 13.6 |
| | | 0,76 | 0,83 | 14 | 14.8 |
| | | 0,79 | 0,78 | 9 | 8.8 |
| 1,07 | 1,01 | | | 17.2 | 15.8 |
| 0,91 | 1,01 | | | 24.3 | 22.8 |
| | | 0,67 | 0,71 | 8.5 | |
| | | 0,68 | 0,57 | 8.8 | |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

El promedio de los pesos registrados durante las experiencias fue para banano de 1.0075 kg, mientras que para mandarina fue de 0.7668 kg. La concentración de sólidos solubles promedio para el banano con grado de madurez 6 según figura 3.1, fue de 23.1 ºBrix con ligeras manchas negras, para el de grado de madurez 2 según figura 3.1 fue de 13.78 ºBrix se puede apreciar esto en la tabla 20 los bananos utilizados tenían una coloración verde en su totalidad.

**TABLA 20**

**Estadísticas descriptivas para los sólidos solubles del banano con ºBrix <22 y ºBrix ≥22 utilizados en las pruebas**

| Estadísticas descriptivas | Banano Maduro | Banano Inmaduro |
|---|---|---|
| **Media** | 23,1 | 13,78888889 |
| **Error típico** | 0,7745966 | 0,770361467 |
| **Mediana** | 24 | 14 |
| **Desviación estándar** | 2,3237900 | 2,311084402 |
| **Varianza de la muestra** | 5,4 | 5,341111111 |
| **Rango** | 8 | 6,7 |
| **Mínimo** | 17,2 | 10,5 |
| **Máximo** | 25,2 | 17,2 |
| **Nivel de confianza (95,0%)** | 1,7862231 | 1,776456727 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

Con respecto a la mandarina con grado de madurez 2 según la figura 3.2.2, los ºBrix promedio fueron de 11.55 de color anaranjado, de olor

característico, y con la concentración de sólidos solubles de 8.62 ºBrix para el grado de madurez uno según figura 3.2.1, esto se lo puede apreciar en la tabla 21. Además presentaron una coloración verde con pequeñas manchas amarillas.

**TABLA 21**

**Estadística descriptiva para los º Brix de la mandarina madura usada en las pruebas.**

| Estadísticas | Mandarina Madura | Mandarina Inmadura |
|---|---|---|
| **Media** | 11,983333 | 8,683333 |
| **Desviación estándar** | 1,933304 | 0,213697 |
| **Varianza de la muestra** | 3,737666 | 0,045666 |
| **Rango** | 4,6 | 0,5 |
| **Mínimo** | 10,2 | 8,5 |
| **Máximo** | 14,8 | 9 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010

### 3.1.2. Rendimiento de absorción con respecto al método teórico

Las soluciones de fosfato monosódico al 0.023 N como 0.043 N, tuvieron rendimientos de absorción, que se pueden apreciar en las tablas 22 y 23. En la tabla 22 correspondiente a banano, a 13 º C la producción de $CO_2$ según [24] correspondió a 38 mg/kg h, y la producción en la práctica fue de 42 mg/kg h, esto fue por que el banano que se escogió se encontraba en el estado de maduración

número 4 según la figura 3.1, por lo tanto cercana al estado de maduración comercial número 6, el rendimiento de absorción fue del 100%. A una temperatura de 20 ºC con un estado de maduración de 6 según la figura 3.1, la producción de $CO_2$ (mg/kg h) para banano fue de 57.5 mg/kg h y la reportada según [24], fue de 57 mg/ kg h, el rendimiento de absorción fue del 100%. A una temperatura de 20 ºC con un estado de maduración avanzado para banano, la producción de $CO_2$ fue de 85.5 mg/kg h, mientras que en los experimentos fue de 66 mg/kg h, el rendimiento de absorción fue de 77%, y a 20 ºC con un estado de maduración avanzado para banano la producción de $CO_2$ fue de 133 mg/kg h según [24], en el experimento la producción de $CO_2$ fue de 79.5 mg/kg h y el rendimiento de absorción de 59.7%. El rendimiento de absorción de la solución de fosfato monosódico tomando en consideración todos los valores de la tabla 22 fueron altos a temperaturas de refrigeración, mientras que a una temperatura de 20 ºC disminuyeron un poco por que el poder de captación del $CO_2$ con las soluciones de fosfato monosódico 0.023 N y 0.043 N, según los datos no fueron tan altos, bajo las condiciones a las cuales se llevó a cabo el experimento.

**TABLA 22**

**Rendimiento de absorción para banano en estado de maduración 2 y 5**

| Fruto Banano | ºT (ºC) | Producción $CO_2$ mg/kg*h | | Absorción (%) |
|---|---|---|---|---|
| | | Teórica | Experimental | |
| Verde | 13 | 38 | 42 | 100 |
| Maduro | 13 | 57 | 57.5 | 100 |
| Verde | 20 | 85.5 | 66 | 77 |
| Maduro | 20 | 133 | 79.5 | 59.7 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

En la tabla 23 se puede apreciar la producción de $CO_2$ a temperatura de refrigeración por parte de la mandarina en estado de maduración 1 ver figura 3.2.1 y según [25] la producción de $CO_2$ (mg/kg h) fue de 15.2 mientras que la experimental fue de 17.6 mg/kg h, con un rendimiento de absorción del 100%. Con mandarina en estado de maduración 2 según la figura 3.2.2, la producción según [26], fue de 30.324 mg/kg h esto resultó de una aproximación con una relación lineal según [28], y la experimental fue de 26.4 mg/kg h, el rendimiento

de absorción fue del 87%. A una temperatura de 20 ºC según [25] la producción de $CO_2$ (mg/kg h) fue de 23.75 y la experimental de 17.6 mg/kg h con lo cual el rendimiento de absorción fue del 74.1%, en tanto que con mandarina en el estado 2 de madurez según la tabla 23, a 20 ºC según [26] la producción teórica de $CO_2$ (mg/kg h) fue de 43.32, y la experimental de 39.6 mg/kg h, y el rendimiento de absorción fue de 91.4%. Revisando los rendimientos de absorción obtenidos en las soluciones 0.023 N y 0.043 N para la mandarina se puede indicar que su promedio fue del 88.125% en todas las condiciones en las que se realizó el experimento.

**TABLA 23**

**Rendimiento de absorción de la mandarina en estado de maduración 1 y 2, a temperatura de refrigeración y ambiente a 14ºC y 20 ºC**

| Fruto Mandarina | ºT (º C) | Producción $CO_2$ mg/kg*h | | Absorción (%) |
|---|---|---|---|---|
| | | Teórica | Experimen-tal | |
| Verde | 14 | 15.2 | 17.6 | 100 |
| Maduro | 14 | 30.324 | 26.4 | 87 |
| Verde | 20 | 23.75 | 17.6 | 74.1 |
| Maduro | 20 | 43.32 | 39.6 | 91.4 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

## 3.2. Pruebas experimentales

Los experimentos fueron analizados por medio de regresión lineal a través de un gráfico de dispersión y luego con el análisis de varianza para determinar la influencia de la temperatura, concentración de la solución, tipo de fruto y madurez, así como su interacción.

### 3.2.1. Análisis de regresión de la concentración de $CO_2$ versus temperatura

El primer paso para el análisis de regresión fue un gráfico de dispersión en donde se registró la producción de $CO_2$ (mg/kg h) versus la temperatura (ºC), tanto para el banano, figura 3.3, como para la mandarina figura 3.4. La figura 3.3 y figura 3.4 muestran como la producción de $CO_2$ (mg/kg h) varía con la temperatura, los puntos se encuentran dispersos entre la temperatura de refrigeración alrededor de 10º C y la temperatura ambiental de 25º C, mostrando una tendencia a incrementarse con la temperatura.

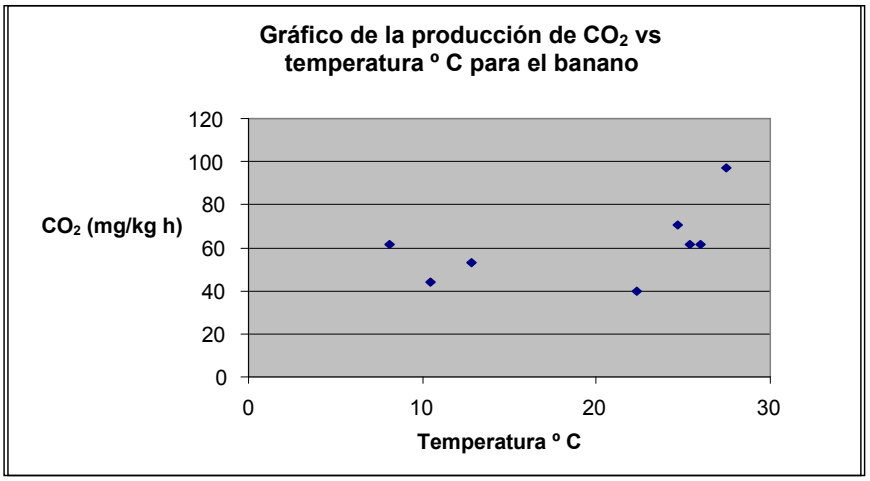



**Figura 3.3**

**Gráfico de dispersión de la temperatura (º C) versus la producción de $CO_2$ (mg/kg h) para el banano**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010

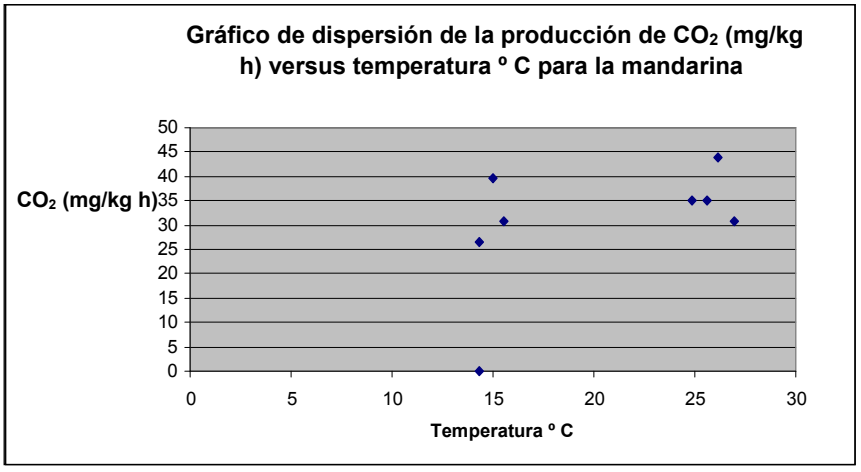



**Figura 3.4**

**Gráfico de dispersión de la temperatura (º C) versus la producción de $CO_2$ (mg/kg h) para la mandarina**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010

- **Análisis para banano (Tomando en consideración la temperatura (ºC))**

En la figura 3.5 se muestran los valores del dióxido de carbono (mg /kg h) producido por el banano en función de la temperatura.

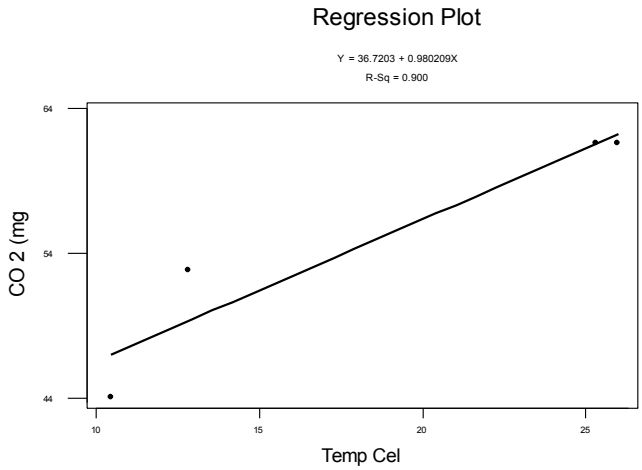



**Figura 3.5**

**Función entre la producción de $CO_2$ (mg/ kg h) versus temperatura (ºC) para el banano**

**Fuente:** Minitab 13

La ecuación de la regresión lineal entre la producción del dióxido de carbono y la temperatura (ºC), para el banano fue de:

$$CO_2\left(\frac{mg}{kg\,h}\right) = -36.7 + 0.98 * T(^{\circ}C) \quad \textbf{[Ec, 66]}$$

El análisis de varianza para el coeficiente y constante de la ecuación [66] se muestra en la tabla 24, el coeficiente de correlación correspondió a 0.9 el cual fue un valor que se lo consideró dentro de lo normal para este ajuste, es decir hay una función lineal creciente entre la producción del $CO_2$ producido por el banano en función de la temperatura. A mayor temperatura mayor producción de $CO_2$.

**TABLA 24**

**Análisis de varianza y predicción para la constante y coeficiente para la ecuación de producción de $CO_2$ (mg/ kg h) versus temperatura (ºC), para banano**

| Constante | Desv. Est. | Trat | P |
|---|---|---|---|
| 36.7 | 4.616 | 7.96 | 0.01 |
| 0.98 | 0.2315 | 4.23 | 0.05 |

**S=23,53 R-Sq=81,1%, R-Sq(adj)=71,7%**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

Los datos utilizados para la correlación se muestran en la tabla 25, se retiraron 4 datos, que no correspondieron al modelo de regresión, por que se salen de la gráfica, los motivos son la poca producción del $CO_2$ por parte del banano, la falta de cierre hermético durante algún momento de la prueba o la falta de la suficiente inmersión de la manguera de vinil en el reactor. También cabe considerar que la

solubilidad del $CO_2$ disminuyó con la temperatura, por ello es mejor realizar el experimento bajo condiciones de refrigeración.

**TABLA 25**

**Valores seleccionados para el análisis de regresión de la producción de $CO_2$ (mg/kg h) versus temperatura (ºC), para el banano.**

| Banano | |
|---|---|
| **ºT ( ºC)** | **$CO_2$ (mg/kg h)** |
| 10.450 | 44.0 |
| 12.835 | 52.8 |
| 25.330 | 61.6 |
| 25.980 | 61.6 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

- **Análisis para la mandarina (Tomando en consideración la temperatura (ºC))**

En la figura 3.6 se muestra la función entre la producción de $CO_2$ (mg/ kg h) y la temperatura (ºC), para la mandarina.

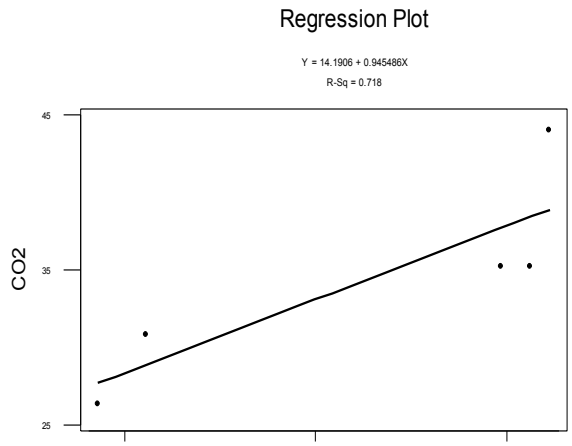



**Figura 3.6**

**Función entre la producción de $CO_2$ (mg/ kg h) versus temperatura (ºC) para la mandarina**

**Fuente:** Minitab 13

La ecuación 67 representa la regresión lineal entre la producción de $CO_2$ (mg /kg h) en función de la temperatura (ºC) para la mandarina. La constante fue de 14.2 y el coeficiente de 0.945. Si se compara estos valores con los de la ecuación [66], de la producción de $CO_2$ para el banano, son un poco diferentes ya que la constante fue de -36.7 mientras que el coeficiente de 0.98. Lo que indica que los resultados de la predicción de la producción de $CO_2$ para la mandarina a la misma temperatura fueron menores que para el banano.

$$CO_2\left(\frac{mg}{kg\ h}\right) = 14.2 + 0.945 * T(°C) \quad \textbf{[Ec 67]}$$

El análisis de varianza del coeficiente y constante para la ecuación [67], se muestran en la tabla 26, con un coeficiente de correlación de 0.718, inferior al que se consiguió con el banano 0.9, por lo tanto la correlación lineal más confiable fue para el banano que para la mandarina. Pero se consideró que con los cinco datos seleccionados se logró un ajuste de la función lineal entre la producción de $CO_2$ (mg/kg h) y la temperatura (ºC).

**TABLA 26**

**Análisis de varianza y predicción para la constante y coeficiente para la ecuación de producción de $CO_2$ (mg/ kg h) versus temperatura (ºC), para la mandarina.**

| Constante | Desv. Est. | Trat | P |
|---|---|---|---|
| 14.191 | 7.5 | 1.89 | 0.15 |
| 0.9455 | 0.3421 | 2.76 | 0.07 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

Los valores que se tomaron en consideración para llevar a cabo la regresión lineal entre la producción de $CO_2$ (mg/kg h) versus la temperatura (ºC), se muestran en la tabla 28, con una función directamente proporcional entre la producción de $CO_2$ (mg/kg h) y la temperatura (ºC).

**TABLA 27**

**Valores seleccionados para el análisis de regresión de la producción de $CO_2$ (mg/kg h) versus temperatura (ºC), para la mandarina.**

| Mandarina | |
|---|---|
| **Temperatura (º C)** | **$CO_2$ (mg/kg h)** |
| 14.295 | 26.4 |
| 15.545 | 30.8 |
| 24.865 | 35.2 |
| 25.620 | 35.2 |
| 26.125 | 44.0 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010

### 3.2.2. Resultados del análisis de varianza de los experimentos

Luego de haber realizado el análisis de regresión con los resultados de los experimentos, y notar la influencia de la temperatura en la producción de $CO_2$, con el análisis de varianza se realizó el estudio de cada una de las variables las cuales se muestran en la tabla 29, junto con su respectiva asignación de letra para mayor comprensión de la tabla ANOVA que se muestra en la tabla 28.

**TABLA 28**

**Descripción de los términos usados en el análisis de varianza**

| | SIGNIFICADO |
|---|---|
| **A** | Concentración de la solución de fosfato monosódico 0,023N o 0,043N |
| **B** | Tipo de fruto (banano o mandarina) |
| **C** | Madurez (maduro o inmaduro) |
| **D** | Temperatura (ambiente o refrigeración) |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

En la tabla 29, se puede ver el valor F para el tipo de fruto, el cual correspondió a 21.53, lo que quiere decir que al realizar el experimento con un fruto climatérico (banano) y no climatérico (mandarina), ejerció una diferencia significativa sobre el experimento. La concentración de la solución también ejerció una influencia pero no tan significativa sobre los resultados de los experimentos, trabajar a una concentración de 0.023 N y 0.043 N, ejerció una cierta influencia sobre la producción de $CO_2$, mientras que trabajar con un fruto maduro o inmaduro no influyó estadísticamente, al igual que trabajar a temperatura de refrigeración o temperatura ambiente. Esto se debió a que la capacidad de absorción del respirómetro disminuyó con la temperatura y en especial con una gran producción de $CO_2$.

**TABLA 29**

**Análisis de varianza del diseño experimental, usando la tabla ANOVA, para los 4 factores y 2 niveles, en 16 experimentos.**

| | DF | SS | MS | F | P |
|---|---|---|---|---|---|
| **A** | 1 | 392 | 392 | 2.58 | 0.169 |
| **B** | 1 | 3271 | 3271 | 21.53 | 0.006 |
| **C** | 1 | 4.8 | 4.8 | 0.03 | 0.865 |
| **D** | 1 | 121 | 121 | 0.8 | 0.413 |
| **A*B** | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| **A*C** | 1 | 43.6 | 43.6 | 0.29 | 0.615 |
| **A*D** | 1 | 43.6 | 43.6 | 0.29 | 0.615 |
| **B*C** | 1 | 19.4 | 19.4 | 0.13 | 0.736 |
| **B*D** | 1 | 174.2 | 174.2 | 1.15 | 0.333 |
| **C*D** | 1 | 43.6 | 43.6 | 0.29 | 0.615 |
| **Error** | 5 | 759.9 | 152 | | |
| **Total** | 15 | 4873.9 | | | |

**Fuente:** Programa Minitab versión 13.2

La frecuencia de los residuales, se muestran en la figura 3.7, y con un 25% de probabilidad no existió variación de la producción de $CO_2$ del modelo y de la misma manera con una probabilidad de 25% los resultados tuvieron una variabilidad de -5 mg/ kg h, con una probabilidad de 18.75% fueron valores de + 5 mg/ kg h y con una probabilidad de 18.75% una variabilidad de 10 mg/ kg h.

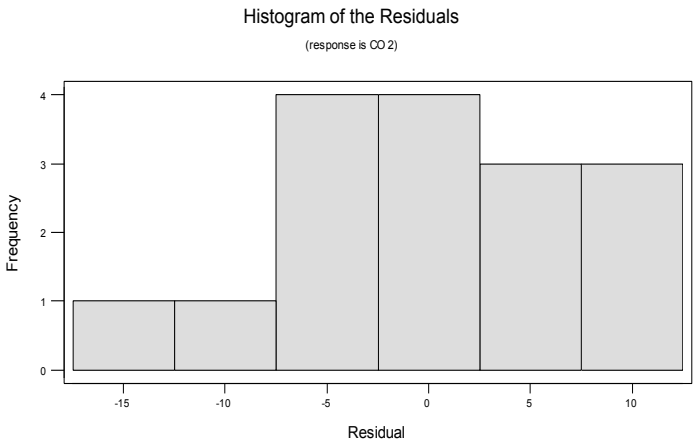



**Figura 3.7**

**Gráfico de la frecuencia de los residuales de los experimentos**

**Fuente:** Programa Minitab 13.2

La figura 3.8 muestra la tendencia de los residuales con respecto a su probabilidad normal, que en este caso fue cercana a una línea recta, cabe indicar que fue una distribución acumulativa.

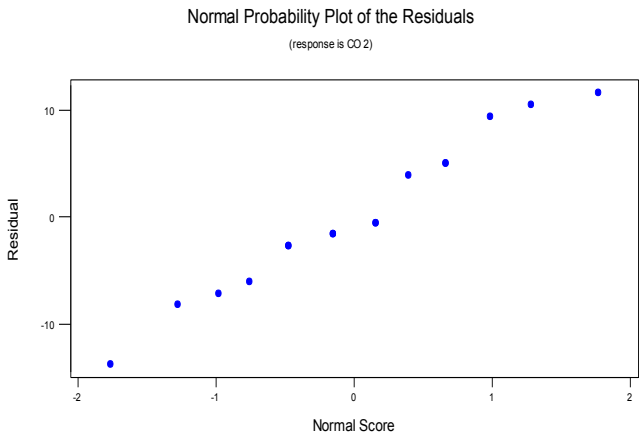



**Figura 3.8**

**Gráfico de la probabilidad normal de los residuales de los experimentos**

**Fuente:** Programa Minitab 13.2.

La figura 3.9 muestra, como varían los residuales con respecto a los valores ajustados, hay una concentración de puntos entre (30 y 70) mg/ kg h, lo que indica que la producción de dióxido de carbono se concentró entre estos valores.

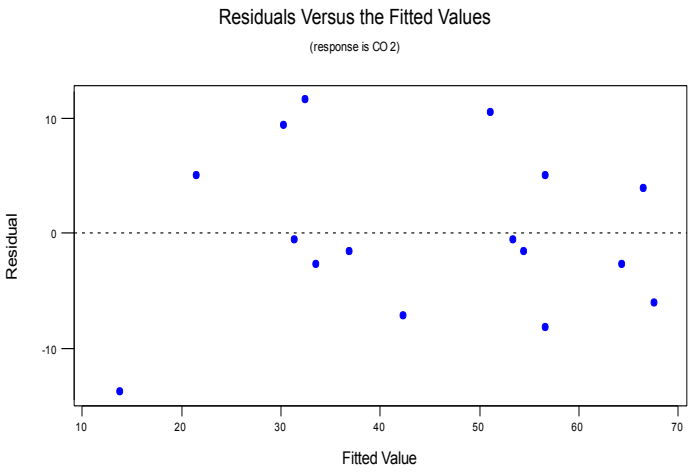



**Figura 3.9**

**Gráfico de la variabilidad de los residuales**

**Fuente:** Programa Minitab 13.2

Según el orden de los resultados existió cierta variabilidad alrededor de la línea central, se esperaba que los valores no dependieran de la secuencia de los experimentos, sino que los resultados dependieran del azar, ver la figura 3.10.

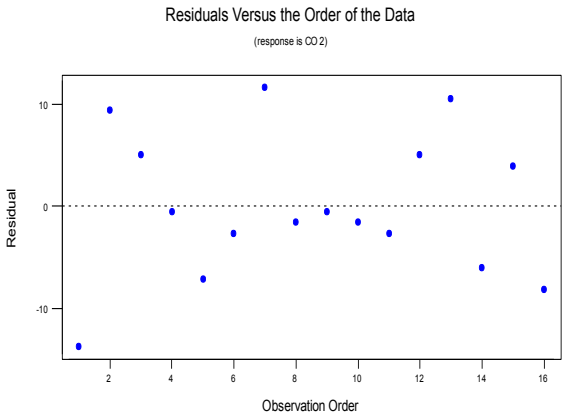



**Figura 3.10**

**Gráfico de los residuales de los experimentos versus el orden de los datos**

**Fuente:** Programa Minitab 13.2

### 3.2.3. Validación de resultados

La comparación de los rendimientos de absorción de las soluciones de fosfato monosódico, fueron para la mandarina de 88.12% y para el banano de 84.17%, los cuales se consideró que estaban dentro de valores aceptables, pero hay que tomar en cuenta las limitantes del respirómetro con solución de fosfato monosódico que capta menor cantidad de dióxido de carbono cuanto mayor es la temperatura y la madurez de un fruto climatérico, debido a esto cuando se realizó la experiencia con banano en estado de madurez 5 según la figura 3.1, se obtuvo un resultado de 59.7% que en comparación con el resto de valores fue menor.

### 3.3. Resultados de los fenómenos de transferencia de calor y masa

Los valores obtenidos se pueden apreciar en la tabla 30.

**TABLA 30**

**Resumen de los datos obtenidos para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa**

| | ºT Amb. | ºT Ref. |
|---|---|---|
| **Diámetro de partícula (m)** | 0,005647 | 0,003975 |
| **Densidad del gas (kg/m$^3$)** | 1190.78 | 1244.98 |
| **Velocidad (m/s) $V_g$** | 0,005178 | 0,005158 |
| **$V_g/V_s$** | 0.15 | 0.15 |
| **$V_s$ (m/s)** | 0,034386 | 0,034386 |
| **$d_p$ (m)** | 0.0049 | 0.00483 |
| **$\varphi_g$** | 0,150555 | 0,150003 |
| **A m$^2$/m$^3$** | 158,8643 | 224,7968 |
| **ºC** | 25.4 | 12.43 |
| **$D_L$ (m$^2$/s) *10$^{-9}$** | 1.859 | 1.244 |
| **μ Kg/m*s** | 0.000913 | 0.001305 |
| **Sc** | 589.388 | 842.282 |
| **Re** | 2217.22 | 1621.81 |
| **$Sh_L$** | 112.62 | 110.040 |
| **F kmol/m$^2$*s** | 0.00288 | 0.001329 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

### 3.3.1. Coeficientes de transferencia de masa local y global

Una vez calculados los coeficientes de transferencia de masa global 0,00288 kmol/$m^2$*s a temperatura ambiente y 0,001329 kmol/$m^2$*s a temperatura de refrigeración**,** los cuales fueron determinados en base a los promedios de las temperaturas obtenidas tanto para banano como para mandarina. Según la tabla 31, el valor del coeficiente de transferencia de masa global a temperatura ambiental fue superior al obtenido a temperatura de refrigeración, por una razón fundamental debido a que las moléculas de los gases estaban bastante separadas entre sí y las fuerzas intermoléculares se consideraron insignificantes [10], la resistencia al movimiento relativo surgió debido al intercambio de cantidad de movimiento de las moléculas del gas entre capas adyacentes. A medida que las moléculas fueron transportadas por el movimiento aleatorio desde una región de baja velocidad volumétrica hasta mezclarse con moléculas de una región de velocidad volumétrica más alta (y viceversa), existió un intercambio efectivo de cantidad de movimiento que resistió al movimiento relativo entre las capas. A medida que aumentó la temperatura del gas la actividad molecular aleatoria creció con un incremento correspondiente de la viscosidad. Lo cual influyó en el cálculo del número de Reynolds, el cual indica el estado en que se encuentra el fluido con respecto al movimiento cinético de sus moléculas, en el caso de refrigeración su valor fue de

1621.81 un valor inferior al encontrado a temperatura ambiental el cual correspondió a 2217.22.

### 3.3.2. Difusividad del $CO_2$ en el aire

Los valores registrados de la difusividad del dióxido de carbono en el aire para las pruebas con banano, se pueden ver en la tabla 31. A una temperatura de 10.1 ºC se registró un valor de 0.147 $cm^2/s$ y a medida que aumentó la temperatura se incrementó su valor hasta alcanzar un máximo a 27.79 ºC, que fue la temperatura promedio más alta registrada dentro del respirómetro la cual alcanzó un valor de 0.167 $cm^2/s$. A medida que aumentó la temperatura la difusividad también se incrementó, debido a la energía cinética, que hizo que se expandieran las moléculas [10] y por ello se difundieron aumentando su valor hasta alcanzar 0.167 $cm^2/s$. De la misma manera ocurrió para la difusividad del dióxido de carbono producido por la mandarina, ver tabla 32. El cual a la más baja temperatura (8.05 ºC) fue de 0.145 $cm^2/s$, mientras que para la máxima temperatura alcanzada fue de 0.165 $cm^2/s$, estos valores fueron muy parecidos a los obtenidos para las pruebas con banano.

**TABLA 31**

**Difusividad del $CO_2$ en el aire a las temperaturas registradas en el respirómetro para los experimentos con banano.**

| Temperatura º C | Difusividad $cm^2/s$ |
|---|---|
| 10,1 | 0,14723818 |
| 11,25 | 0,14813625 |
| 12,62 | 0,15494728 |
| 13,05 | 0,15529733 |
| 14,27 | 0,1562919 |
| 14,32 | 0,1563327 |
| 24,5 | 0,16471437 |
| 24,79 | 0,16495528 |
| 25,175 | 0,16527528 |
| 25,5 | 0,16554557 |
| 25,85 | 0,16583681 |
| 26,4 | 0,16629483 |
| 26,95 | 0,16675327 |
| 27 | 0,16679496 |
| 27,09 | 0,16687003 |
| 27,79 | 0,16745424 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010

**TABLA 32**

**Difusividad del $CO_2$ en el aire a las temperaturas registradas en el respirómetro para los experimentos con la mandarina**

| ºT (º C) | Difusividad $cm^2/s$ |
|---|---|
| 8,05 | 0,14564179 |
| 8,13 | 0,14570398 |
| 10,12 | 0,14725378 |
| 10,78 | 0,14776899 |
| 13,61 | 0,15575359 |
| 15,07 | 0,15694522 |
| 16,02 | 0,15772222 |
| 16,37 | 0,15800881 |
| 21,25 | 0,16202266 |
| 23,42 | 0,16381826 |
| 24,86 | 0,16501344 |
| 24,87 | 0,16502175 |
| 25,6 | 0,16562876 |
| 25,64 | 0,16566204 |
| 25,96 | 0,16592838 |
| 26 | 0,16596168 |

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

### 3.3.3. Balance termodinámico del respirómetro

Durante todas las etapas por las que atravesó el aire en el respirómetro, se consideró que son sistemas abiertos en donde toda la materia que entró es igual a la que salió, excepto en la filtración del aire en donde se redujo el porcentaje de humedad inicial desde el 80% hasta un 53.28% promedio. La primera etapa fue la compresión del aire llevada a cabo en el compresor Shimaha, en un proceso

politrópico, con un valor de n igual a 1.4, condición normal en los ciclos de compresión. El sistema hizo trabajo sobre los alrededores y el aire disminuyó su volumen y aumentó su temperatura, la presión inicial fue la atmosférica 101.325 Pa, y la temperatura promedio de las pruebas fue de 28.5 º C o 301.5 K, ver figura 3.11. El caudal de trabajo fue de 150 lt/ min, en condiciones del 100%, como la llave del compresor estuvo a la mitad se consideró que el volumen de trabajo fue de 75 lt/min. Después de que se llevó a cabo la compresión politrópica ocurrió una expansión, hasta alcanzar la presión atmosférica, alcanzando el valor de una atmósfera con una velocidad de 23.87 m/s. La presión de salida del compresor fue de 1.136 atm.

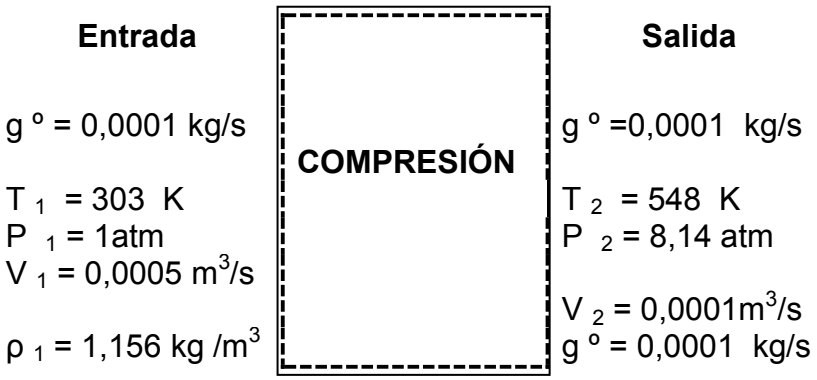



**Figura 3.11**

**Condiciones del compresor**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

Luego de la compresión el aire se expandió y pasó a una presión de 1.136 atmósferas hasta el filtro de silica gel, en el cual perdió un porcentaje de humedad considerable, desde el 80% de humedad relativa hasta un 50%. Este fue un proceso isotérmico ya que la temperatura de entrada y salida fueron similares durante los experimentos, lo que existió fue un cambio debido a la presión, la cual disminuyó, debido a su paso por el filtro de silica gel a un valor de 1.132 atm, ver figura 3.12.

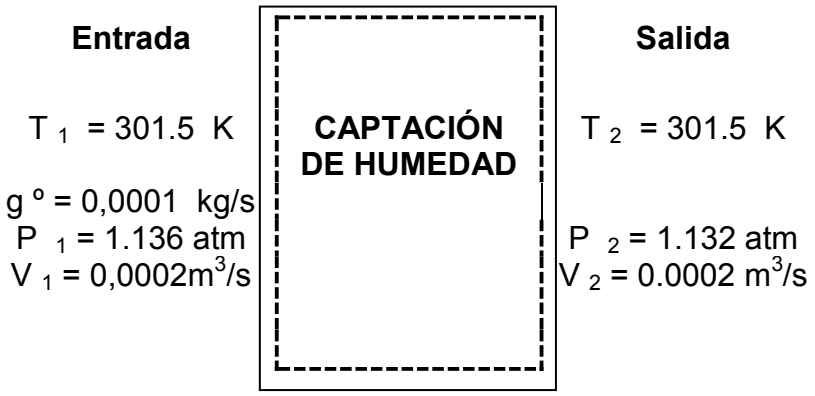



**Figura 3.12**

**Condiciones del captador de humedad**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

Mientras que el paso siguiente fue cuando el aire más seco pasó hasta el respirómetro en donde se enfrió por su contacto con el fruto en condiciones de temperatura ambiente y correspondió a 298.48 K,

además cuando el respirómetro se encontró en el interior del refrigerador disminuyó su temperatura hasta alcanzar un valor de 285.41 K. El aire ingresó por la parte inferior y luego se expandió y se enfrió, más aún en contacto con los frutos. Luego se comprimió al pasar nuevamente por la manguera de vinil de 5/11 in, y existió una pequeña caída de presión de 1.1256 atm, ver figura 3.13, su volumen varió debido a que como disminuyó la temperatura existió una contracción por parte de las moléculas del gas, hasta alcanzar un pequeño porcentaje del 1.001% de disminución a temperatura ambiente y en condiciones de refrigeración fue del 5.336%, este valor fue mayor debido a que la temperatura es mucho menor que a temperatura ambiente 285.41 K o lo que es lo mismo 12.41 ºC. Ver figura 3.14.

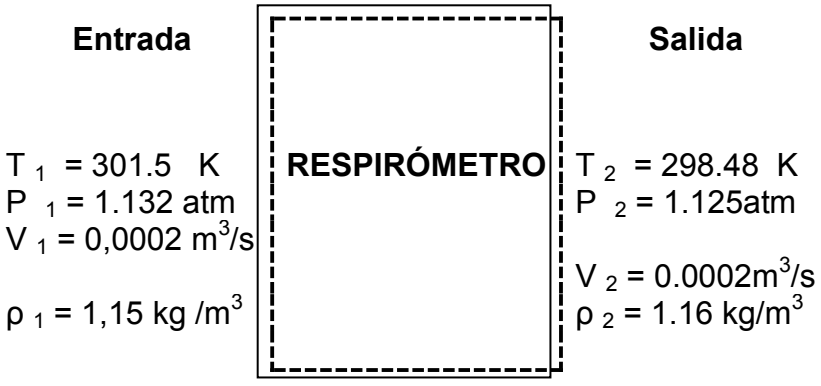



**Figura 3.13**

**Condiciones del respirómetro a temperatura ambiente**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

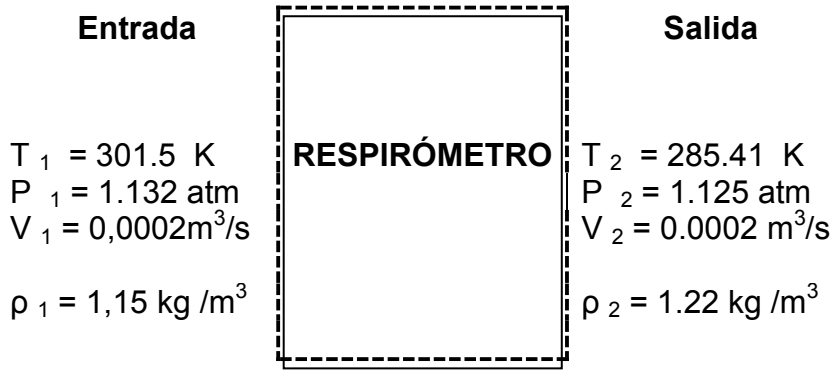



**Figura 3.14**

**Condiciones del respirómetro a temperatura refrigeración**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

En la última etapa del proceso el aire ingresó al reactor para que el dióxido de carbono fuera absorbido a una temperatura ambiente de 30 ºC, el agua en la solución se encontró a la misma temperatura que el aire que ingresó. Pero existió una caída de presión debido a que el aire formó burbujas en el líquido y éstas salieron en forma de enjambre de burbujas, la presión fue de 1.116 atm, ver figura 3.15.

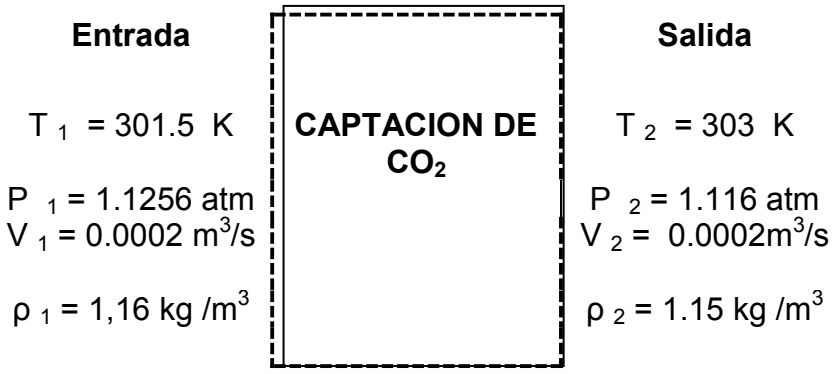



**Figura 3.15**

**Captación del dióxido de carbono**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

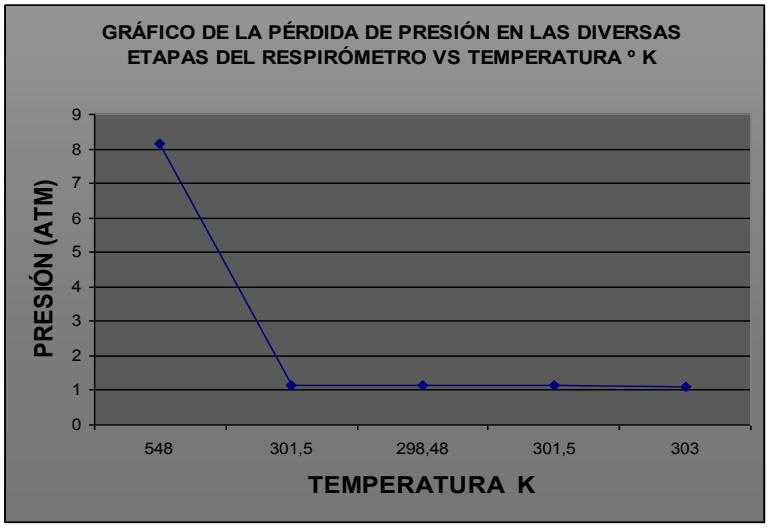



**Figura 3.16**

**Gráfico de la presión de los componentes del prototipo (atm) versus la temperatura (K)**

**Elaborada por:** Aldo Guillade Valle, 2010.

En la figura 3.16, se puede ver como disminuyó la presión después de que el aire salió del compresor hasta alcanzar 1.136 atm, y luego pasó al filtro de silica gel en donde se registraron 1.132 atm, ya que el lecho ejerció una obstrucción al paso del aire, posteriormente en el respirómetro la caída de presión fue del orden de 1.1256 atm, y en el reactor se registró una caída de presión de 1.116 atm.

# CAPÍTULO 4

## Conclusiones y Recomendaciones

- La velocidad de la respiración de los frutos fue medida en función de la absorción del $CO_2$ en las soluciones de fosfato monosódico, cuando el aire operó en el sistema de forma continua, impulsado por un compresor pasando por un respirómetro en el cual se colocó a las frutas, en su interior.

- Se verificó que la velocidad de respiración cuantificada en el respirómetro para el banano fue mayor que la registrada para la mandarina, debido a que como es un fruto climatérico posee mayor actividad respiratória. Los valores promedio de la velocidad de respiración fueron de 61.25 mg/kg h para el banano y 25.3 mg/kg h para la mandarina. Obteniéndose un porcentaje de error con respecto a los valores teóricos del 7.66% y 6.5% para el banano y mandarina, respectivamente.

- La absorción del $CO_2$ en la solución de fosfato monosódico obtuvo un porcentaje de error del 7.083%, con respecto a los valores teóricos, por lo tanto se recomienda realizar experimentos con las soluciones de fosfato monosódico, pero mejorando el prototipo al colocar menor cantidad de fruto en los respirómetros, y aumentar la cantidad de solución de fosfato monosódico en el reactor.

- La transferencia de masa del dióxido de carbono en la solución de fosfato monosódico se incrementó con la temperatura, debido a que la difusividad del $CO_2$ también fue directamente proporcional a esta variable exponencialmente en un factor de 1.5.

- Se recomienda realizar experimentos para cuantificar la velocidad de respiración de los frutos con la solución de 0.023 N, en lugar de 0.043 N de fosfato monosódico, la razón es que no hubo diferencia significativa en los experimentos. Pero es preferible trabajar con una solución de NaOH para captar mayor cantidad de $CO_2$ por parte de los frutos.

- Se puede adaptar un agitador mecánico para aumentar la dispersión del dióxido de carbono en el reactor, siempre y cuando no adicione el calor necesario para su volatilidad.

- El prototipo puede mejorar con la adición de hidróxido de potasio (sólido) en un recipiente (fiola) como un paso antes del ingreso del aire al filtro de silica gel. Con la finalidad de captar el dióxido de carbono presente en el aire, posteriormente el filtro de silica gel compensará con la absorción de humedad.

- El ingreso del aire por el filtro de silica gel puede cambiarse a la parte inferior. De esta manera disminuirá el contenido de humedad del aire, hasta valores más aceptables, aunque incremente un poco más la presión de trabajo del compresor, se puede considerar que estará dentro de lo que se requeriría, ya que la mayor presión se ejerció en el reactor, debido a la presión de la columna de agua.

- Una forma de poder realizar nuevos experimentos es pesar el respirómetro cada media hora, para registrar la pérdida peso en banano como una función del tiempo, caso contrario con la mandarina en donde el peso se mantuvo constante durante las dos horas.

- Se puede utilizar difusores en el reactor siempre y cuando se operé con una sola línea. Debido a que si trabajase con dos líneas al mismo tiempo provocará recalentamiento del motor del compresor.

- Se pueden adicionar sensores más sofisticados en el respirómetro para registrar valores más exactos y almacenarlos en una base de datos.

- La utilización de un equipo electrónico que mida la concentración del dióxido de carbono en la solución de fosfato monosódico, serviría para comparar los valores obtenidos en soluciones alcalinas con las de un sensor específico para este tipo de gas (dióxido de carbono).

- Se puede obtener datos más precisos de presión en el respirómetro y filtro de silica gel, al cambiar los manómetros actuales por unos más sensibles. Todo esto para obtener un mayor entendimiento de la influencia de la presión en la producción del dióxido de carbono en las condiciones de trabajo.

- Es conveniente que el respirómetro trabaje con una sola línea de aire de alimentación, para obtener mayor poder de captación del dióxido de carbono sin quemar el motor del compresor. Normalmente el diseño del prototipo fue para que opere con dos líneas al mismo tiempo. La presión se distribuyó en las dos soluciones lo que hizo un mayor trabajo cuando la manguera estaba inmersa en más de la mitad del reactor, provocando el recalentamiento de la bobina.

- Se puede colocar un segundo reactor adicional para la absorción del $CO_2$, en la solución de fosfato monosódico, al comunicar con una manguera de vinil la salida del primer reactor al segundo y luego este al primero, con la finalidad de que se absorba la mayor cantidad de dióxido de carbono., y de esta manera incrementar el poder de captación de la solución al doble.

- La absorción del $CO_2$ puede incrementarse al colocar un recipiente con suficiente solución de fosfato monosódico, la cual deberá recircular por medio del impulso de una pequeña bomba, para hacer un proceso continuo de absorción, en el cual el aire con el $CO_2$ procedente de las frutas ingresen por la parte inferior y el líquido por la parte superior. Debido a que el rendimiento de absorción del $CO_2$ producido por el banano a temperatura ambiente fue de un 59.7%.