RESUMEN

Aún después de que se lleva a cabo la cosecha de los frutos las reacciones bioquímicas continuan. Reacciones tales como la respiración, conversión de almidones en azúcares, aumento y disminución de pigmentos y aromas, así como también el incremento del ph, conducen a procesos deseables e indeseables de la maduración. La respiración produce dióxido de carbono, agua y calor, partiendo del consumo de oxígeno. Esta bioreacción se ve claramente afectada por las condiciones de almacenamiento como la temperatura y la humedad.

Este trabajo tuvo como objetivo diseñar, construir un prototipo de respirómetro de circulación continua de aire y así mismo, verificar el método adecuado para confirmar la velocidad de respiración de frutos climatéricos y no climatéricos. Durante el desarrollo de las pruebas se calculó los coeficientes de transferencia de masa, la velocidad de absorción a la temperatura de experimentación y otros factores que influyen en la solubilidad del dióxido de carbono en la solución alcalina.

El diseño propuesto fue un sistema continuo de circulación de aire, el cual alimentó un envase que contenía almacenada la fruta en condiciones controladas. El aire de salida estaba compuesto por gases volátiles y

dióxido de carbono producidos durante la respiración, este último fue retenido en un recipiente con solución de fosfato monosódico que por medio de una serie de reacciones químicas transformó el CO_2 gaseoso en ácido carbónico solubilizándolo y fijándolo. Luego por medio de una titulación se determinó la cantidad de dióxido de carbono presente en la muestra.

Así se obtuvo un método fácil de usar, confiable y validado según referencia técnica obtenida para los frutos de experimentación. Los resultados obtenidos con el prototipo servirán como información indispensable para el estudio postcosecha de frutos ecuatorianos no tradicionales, de las cuales existe poca información sobre su tasa de respiración.

ÍNDICE GENERAL

Pág.

RESUMEN..... I

ÍNDICE GENERAL..... III

INTRODUCCIÓN..... VII

ABREVIATURAS..... IX

SIMBOLOGÍA..... XII

ÍNDICE DE FIGURAS..... XVII

ÍNDICE DE TABLAS..... XIX

ÍNDICE DE PLANOS..... XXII

CAPÍTULO 1..... 1

1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA..... 1

1.1 Procesos metabólicos en frutas y hortalizas..... 1

1.1.1. Factores químicos y bioquímicos..... 4

1.1.2. Acción de los microorganismos..... 9

1.2. Causas del deterioro de las frutas..... 11

1.2.1. Procesos puramente físicos..... 11

1.2.2. Influencia de la temperatura 13

1.2.3. Procesos bioquímicos y microbiológicos…… 16

1.3. Métodos para cuantificar la respiración de las frutas……. 18

1.3.1. Formación del ácido carbónico……. 20

1.3.2. Métodos electrónicos para cuantificar el CO_2…… 21

1.3.3. Cuantificación del calor emitido durante la respiración… 32

1.4. Fenómenos de transferencia de masa durante la respiración de frutas……. 34

1.4.1. Reacción química entre el fosfato disódico y el dióxido de carbono…… 34

1.4.2. Aplicación de la ley de Henry…… 36

1.4.3. Transferencia de masa local y global entre las fases gas/liquido…… 41

1.5. Objetivos del estudio…… 44

1.5.1. Descripción del Problema…… 44

1.5.2. Objetivos Generales……. 45

1.5.3. Objetivos Específicos……... 45

CAPÏTULO 2……. 47

2. METODOLOGÍA, MATERIALES Y EQUIPOS……... 47

2.1. Diseño del Prototipo…….. 47

2.1.1. Fundamentos del método de Trabajo……. 48

2.1.2. Lay out del prototipo…… 48

2.1.3. Componentes del sistema…… 51

2.2. Especificación de las frutas utilizadas en el prototipo…… 52

2.3. Operación del prototipo……. 53

2.3.1. Limitantes relacionadas a la absorción del dióxido de carbono por parte de la solución……. 54

2.3.2. Cálculo del rendimiento de absorción con respecto al método teórico…… 55

2.3.3. Preparación de reactivos…… 55

2.4. Procedimiento de operación del sistema…… 56

2.5. Pruebas Experimentales…… 58

2.5.1. Diseño de experimentos…… 58

2.5.2. Pruebas en frutas climatéricas……..... 60

2.5.3. Pruebas en frutas no climatéricas…… 61

2.6. Metodología de validación de resultados…… 61

2.6.1. Cálculo del análisis de varianza…… 61

2.6.2. Cálculo del análisis de regresión…… 65

2.7. Fenómenos de transferencia de calor y masa…… 67

2.7.1. Cálculo los coeficientes de transferencia de masa……. 67

2.7.2. Cálculo la difusividad del CO_2 en el aire…… 71

2.7.3. Cálculo del balance termodinámico del paso del aire……. 72

2.8. Cálculo de iones presentes en solución…… 75

CAPÍTULO 3…… 80

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS…….. 80

3.1. Relacionados al diseño del prototipo…….. 80

3.1.1. Especificación de la materia prima a ser utilizada en el prototipo…….. 86

3.1.2. Rendimiento de absorción con respecto al método teórico…….. 93

3.2. Pruebas experimentales…… 96

3.2.1. Análisis de regresión de la concentración de CO_2 versus temperatura…… 97

3.2.2. Resultados del análisis de varianza de los experimentos 104

3.2.3. Validación de resultados…….. 110

3.3. Resultados de los fenómenos de transferencia de calor y masa……. 111

3.3.1. Coeficientes de transferencia de masa local y global…… 112

3.3.2. Difusividad del CO_2 en el aire…… 113

3.3.3. Balance termodinámico del respirómetro……..... 115

CAPÍTULO 4……. 122

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES…….. 122

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN

El realizar investigaciones sobre la respiración de los frutos ecuatorianos no tradicionales aportará a evitar pérdidas económicas relacionadas con la conservación de los frutos a diferentes temperaturas. Actualmente existen instrumentos para determinar las cantidades de dióxido de carbono producido por frutas y hortalizas, pero estos son de un costo elevado, por lo tanto es necesario realizar investigaciones para encontrar nuevos métodos que ayuden a determinar la producción de CO_2, de manera confiable y económica. Estudios anteriores como los llevados a cabo por Warburg en el año de 1926, utilizaron un sistema cerrado, y posteriormente se llevaron a cabo estudios con respirómetros de flujo continuo absorbiendo al dióxido de carbono con hidróxido de sodio, debido a su fuerte alcalinidad. Este método se conoce como alcalímetro y posteriormente se realiza una titulación para determinar la cantidad presente de dióxido de carbono en la alícuota. En este estudio se reemplaza el hidróxido de sodio por una solución de fosfato monosódico que pueda absorber el dióxido de carbono generado por frutas y hortalizas, con un buen rendimiento. A partir de la experimentación con dos concentraciones 0.023 N y 0.043 N de fosfato monosódico, considerando las distintas reacciones que se llevan a cabo para su absorción, la primera reacción fue con hidróxido de sodio en la

primera titulación para obtener fosfato disódico el cual reacciona con dióxido de carbono para formar el carbonato ácido de sodio y regenerar al fosfato monosódico, y de esta forma cuantificar el dióxido de carbono presente.

ABREVIATURAS

g/ml	gramos/ mililitro
lt	litro
psi_g	libras /pulgada cuadrada manométrica
psi_a	libras /pulgada cuadrada absoluta
Pa	Pascales
m^3	metros cúbicos
m	metros lineales
kW	kiloWattios
s	segundos
kg	kilogramo
g	gramo
db	decibeles
kcal	kilo calorías
ph	potencial de hidrógeno
^oT	temperatura
CR	coeficiente respiratorio
F^o	energía
K_2	velocidad a la temperatura dos
K_1	velocidad a la temperatura uno
N	solución normal
M	solución molar
IR	La espectroscopía infrarroja
X	rayos x
x	dimensión en el eje de las x
y	dimensión en el eje de las y
z	dimensión en el eje de las z
t	tiempo
a	constante
b	constante
k_L	coeficiente de transferencia de masa

X_{bm}	concentración
Sh_L	número de Sherwood en el líquido
Fl	coeficiente de transferencia de masa en el líquido
dp	diámetro de la partícula
Re_G	número de Reynolds en el gas
Sc_L	número de Schmit en el líquido
k_L	kmol/m^2*s (kmol/m^3)
Vs	velocidad del gas
ºC	grados centígrados
i	iésima observación
j	jotaésima observación
r	erésima observación
[A]	factor A
[AB]	interacción de los factores A y B
[B]	factor B
mg	miligramos
W	Wattios
D	diámetro
L	longitud
ε	porosidad
v	velocidad media del flujo
atm	atmósferas
h	coeficiente de transferencia de calor por convección
Q	calor
A	área
ñ	número de frutas en el arreglo
ac	solución acuosa
OH^-	radical oxidrilo
mm	milímetros
°F	grados Fahrenheit
µl	microlitro
s	unidad de tiempo segundo
D_r	diámetro del reactor
V_g	velocidad del gas
S	solubilidad
cc	concentración

Ref.	refrigeración
Amb.	ambiente
Sol.	solución
Prod.	producción
Cond.	condición
Exp.	experimental
ppm	partes por millón
DF	grados de libertad
SS	suma de los cuadrados
MS	media cuadrática
F	estadística F
P	probabilidad P
Trat	tratamientos
Desv	desviación
Est.	estándar
X_a	concentración CO_2 en el agua
Y_a	concentración CO_2 en el aire
n	número de réplicas del estudio
n_1	tamaño de la muestra
lb/in^2	libras/pulgada cuadrada
mg	miligramos
min	minutos
cm	centímetro
ESI	electrodo selectivo de iones

SIMBOLOGÍA

CO_2	dióxido de carbono
O_2	oxígeno
H_2O	agua
$C_6H_{12}O_6$	glucosa
$CH_3COCOOH$	ácido acético
CH_3COCOO^-	radical acetato acético
NAD^+	nicotin adenín dinucleótido reducido
NAD^{+-}	nicotín adenín dinucleótido reducido
$2C_2H_6O$	ácido Láctico
H_2CO_3	ácido carbónico
H^+	hidrógeno ionizado
HCO_3^-	radical carbonato
CO_3^{-2}	segunda ionización del carbonato
C-O	enlace entre el oxígeno y el carbono
E	energía
δ/δX	derivada parcial con respecto a x
δ/δY	derivada parcial con respecto a y
q *	razón de conversión de la energía interna
ρ	densidad
C_P	calor específico
δt/ δx	derivada parcial de la temperatura / tiempo
K	conductividad térmica
Δt/δy	derivada parcial de la temperatura / eje y
δT/δX	derivada parcial de la temperatura / eje x
δT/δz	derivada parcial de la temperatura / eje z
α	difusividad térmica
HCl	ácido clorhídrico
Na_2CO_3	carbonato de sodio

Na(OH)	hidróxido de sodio
NaH_2PO_4	fosfato monobásico de sodio
Na_2HPO_4	fosfato dibásico de sodio
NaOH	hidróxido de sodio
$NaHCO_3$	carbonato monobásico de sodio
y^*	concentración molar en el equilibrio del gas
p^*	concentración en el equilibrio de la presión
p_t	presión total
m	pendiente (constante)
NAD	nicotín adenín dinucleótido
ADP	adenosín difosfato
NADH	nicotín adenin dinucleótido hidrogenado
FAD	flavín adenín dinucleótido
$FADH_2$	flavín adenin dinucleótido protonizado
CoA	coenzima A
TPP	trifosfato de adenosina
GDP	guanosina difosfato
GTP	guanosina trifosfato
Q_{10}	cociente diez
H	hidrógeno
ATP	adenosín trifosfato
μ_L	viscosidad del líquido
φ	retención del gas
V_t	velocidad terminal
σ	tensión superficial
BaCl	cloruro de bario
$BaCO_3$	carbonato de bario
>	mayor que
2^k	diseño de experimentos
ε_{ijkl}	residuales
μ	media
α_i	efecto en el nivel uno
B_j	efecto en el nivel jotaésimo
2^n	experimentos factoriales base dos elevados a la n
T_i	totales iésimos

T_{ij}	totales iésimos y jotaésimos
ε_A	estimación de las desviaciones en el factor A.
ε_{ijakl}	estimación de las desviaciones en el nivel iésimo hasta enésimo
σ^2	varianza
y_i	valores iésimos de la concentración de CO_2 producido por las frutas
$x_i y_i$	interacción entre las temperaturas y el CO_2 producido
x_i^2	cuadrado de las temperaturas de las pruebas
i	constante del gas ideal
q	igualdad con la constante del gas ideal
cv	calor específico a volumen constante
cp	calor específico a presión constante
ΔP	diferencial de presión
S_1	distancia entre las frutas en el arreglo
$H_2PO_4^-$	primera disociación del ácido fosfórico
HPO_4^{-2}	segunda disociación del ácido fosfórico
K_{II}	segunda constante de disociación
NaH_2PO_4	fosfato monobásico de sodio
H_3PO_4	ácido fosfórico
K_H	constante de hidrólisis
K_A	constante de ionización del agua
K_I	constante de ionización número uno
$PO4^{-3}$	tercera disociación del ácido fosfórico
k_{III}	constante de ionización número tres
(+/-)	puede adoptar tanto valores positivos como negativos
%	porcentaje
π	constante pi=3.1416
ω_o	flujo másico
d_p	diámetro de la burbuja a la presión promedio de la columna
φ_G	retención del gas
D_{ab}	difusividad cm^2/s

r_{ab}	separación entre moléculas a y b
M_a	peso molecular de a
M_b	peso molecular de b
ε_{ab}	energía de activación
κ	constante de Boltzmann
GTP	trifosfato de guanosina
k	número de bloques entre experimentos
SST	suma de los cuadrados de los totales
C	término correctivo
SST_r	suma de los cuadrados de los tratamientos
SSE	suma de los cuadrados de los errores
v	difusividad térmica
f(kT/Єab)	función de choque
T	suma de los resultados de los experimentos
y^	estimado de concentración de CO_2
D_r	diámetro del reactor
c	concentración molar / m^3

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

FIGURA 1.1- Cambios sufridos por la respiración y el crecimiento durante el desarrollo de las frutas…… 2

FIGURA 1.2.- Cambios respiratorios en algunas frutas climatéricas… 3

FIGURA 1.3.-. Cambios fisicoquímicos sufridos por el tomate durante la maduración organoléptica…… 4

FIGURA 1.4.- Reacción global de la glucólisis……..... 7

FIGURA 1.5.- Ciclo de Krebs……..... 8

FIGURA 1.6.- Fresas atacadas por mohos…… 11

FIGURA 1.7.- Efecto de la temperatura sobre el almacenamiento de peras y manzanas…… 14

FIGURA 1.8.- Desórdenes fisiológicos presentados en las manzanas por las bajas temperaturas…… 16

FIGURA 1.9.- Métodos utilizados para la determinación del CO_2 producido por frutos…… 20

FIGURA 2.1.- Diseño del prototipo…….. 49

FIGURA 2.2.- Gráfico de la velocidad de deslizamiento en tanques de burbujeo……. 69

FIGURA 2.3.- Tabla de las difusividades de solutos en el agua…… 70

FIGURA 3.1.- Estados de madurez del banano……. 87

FIGURA 3.2.- Mandarina en estado de inmadurez, con que se realizaron los experimentos……. 90

FIGURA 3.3.- Gráfico de dispersión de la temperatura (º C) versus la producción de CO_2 (mg/kg h) para el banano……. 98

FIGURA 3.4.- Gráfico de dispersión de la temperatura (º C) versus la producción de CO_2 (mg/kg h) para la mandarina……. 98

FIGURA 3.5.-Función de la producción de CO_2 (mg/ kg h) versus temperatura (º C) para el banano…… 99

FIGURA 3.6.-Función de la producción de CO_2 (mg/ kg h) versus temperatura (º C) para la mandarina…… 102

FIGURA 3.7.-Gráfico de la frecuencia de los residuales de los experimentos……. 107

FIGURA 3.8.-Gráfico de la probabilidad normal de los residuales de los experimentos…….. 108

FIGURA 3.9.-Gráfico de la variabilidad de los residuales…… 109

FIGURA 3.10.-Gráfico de los residuales de los experimentos versus 110

el orden de los datos……

FIGURA 3.11.-Condiciones del compresor……. 116

FIGURA 3.12.- Condiciones del captador de humedad…… 117

FIGURA 3.13.-Condiciones del respirómetro a temperatura ambiente 118

FIGURA 3.14.-Condiciones del respirómetro a temperatura refrigeración……
. 119

FIGURA 3.15.-Captación del dióxido de carbono…… 120

FIGURA 3.16.-Gráfico de la presión de los componentes del prototipo (atm) versus la temperatura (K)…….. 120

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

TABLA 1.-Solubilidad del dióxido de carbono en agua……. 38

TABLA 2.-Datos para el diseño de la curva de equilibrio del CO_2 en agua a 5º C……. 39

TABLA 3.-Datos para el diseño de la curva de equilibrio del CO_2 en agua a 10ºC…… 40

TABLA 4.-Datos para el diseño de la curva de equilibrio del CO_2 en agua a 15ºC…… 41

TABLA 5.-Cantidad de componentes del prototipo……. 51

TABLA 6.-Características del banano utilizado en las pruebas……... 52

TABLA 7.-Características de la mandarina utilizada en las pruebas…... 53

TABLA 8.- Corridas experimentales del diseño 2^4…….. 60

TABLA 9.-Factores del experimento con su respectiva condición experimental……... 63

TABLA 10.-Datos para el cálculo de la difusividad del dióxido de carbono en el aire…… 72

TABLA 11.-Capacidad de absorción del CO_2 de las soluciones de fosfato monosódico utilizadas en el experimento……..... 81

TABLA 12.-Características de la unidad de predicción climática…… 83

TABLA 13.-Tiempo de control de las pruebas experimentales……. 83

TABLA 14.-Presiones y decibeles registrados durante los experimentos…… 85

TABLA 15.- Características óptimas para la maduración y transporte del banano usado en los experimentos…….. 87

TABLA 16.-Producción de dióxido de carbono del banano usado en los Experimentos…….. 88

TABLA 17.-Características óptimas para la maduración y transporte de la mandarina usada en los experimentos……..... 89

TABLA 18.-Producción de dióxido de carbono para la mandarina…….. 89

TABLA 19.-Pesos de cada muestra de banano y mandarina en el respirómetro, junto con sus º Brix correspondientes…… 91

TABLA 20.-Estadísticas descriptivas para los º Brix del banano con ºBrix <22 y ºBrix ≥22 usado en las pruebas……..... 92

TABLA 21.-Estadística descriptiva para los º Brix de la mandarina madura usado en las pruebas……. 93

TABLA 22.-Rendimiento de absorción para banano en estado de maduración 2 y 5 ……. 95

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…… 96

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……..…… 100

TABLA 25.-Valores seleccionados para el análisis de regresión de la producción de CO_2 (mg/kg h) versus temperatura (ºC), para el banano……. 101

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……..... 103
TABLA 27.-Valores seleccionados para el análisis de regresión de la producción de CO_2 (mg/ kg h) versus temperatura (ºC), para la mandarina……..... 104
TABLA 28.-Descripción de los términos usados en el análisis de varianza……..... 105
TABLA 29.-Análisis de varianza del diseño experimental, usando la tabla ANOVA los 4 factores y 2 niveles, en 16 experimentos…… 106
TABLA 30.-Resumen de datos obtenidos para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa…… 111
TABLA 31.-Difusividad del CO_2 en el aire a las temperaturas registradas en el respirómetro para los experimentos con banano……..... 114
TABLA 32.-Difusividad del CO_2 en el aire a las temperaturas registradas en el respirómetro para los experimentos con la mandarina……. 115

ÍNDICE DE PLANOS

Plano 1.- Vista horizontal del prototipo……. 50