



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA



FAUBA

MASTER INTERNACIONAL EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

– MITA –

**“HERRAMIENTA PARA ESTIMAR EL CONTENIDO RESIDUAL DE
SORBATO DE POTASIO EN CIRUELA DESHIDRATADA TIERNIZADA,
EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y APLICACIÓN DE
CONSERVANTE UTILIZADO”**

Autor: Lic. Brom. Jesica Worlock

Director: Ing. Qca (Mg) Delia Paola Urfalino

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA

FACULTAD DE AGRONOMIA DE LA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

MAYO 2017

Agradecimientos

Deseo expresar un profundo agradecimiento a mi familia, por su apoyo incondicional a lo largo de este trayecto y a mis compañeros de trabajo que, de un modo u otro, respaldaron este esfuerzo.

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Resumen | 1 |
| 2. Introducción | 2 |
| 2.1. Objetivo general..... | 2 |
| 2.2. Objetivo específico | 2 |
| 2.3. Hipótesis..... | 2 |
| 3. Antecedentes..... | 3 |
| 3.1. El cultivo del ciruelo | 3 |
| 3.1.1. Clasificación botánica del ciruelo..... | 3 |
| 3.1.2. Descripción de la ciruela variedad d’Agen | 3 |
| 3.1.3. Composición química de la ciruela..... | 4 |
| 3.2. El cultivo del ciruelo en contexto | 6 |
| 3.2.1. Producción de ciruela deshidratada en el mundo..... | 6 |
| 3.2.2. Superficie y distribución geográfica del ciruelo en Argentina | 7 |
| 3.3. Proceso de elaboración de la ciruela deshidratada tiernizada..... | 10 |
| 3.3.1. Índices de madurez para la cosecha | 10 |
| 3.3.2. Cosecha | 10 |
| 3.3.3. Limpieza y lavado | 12 |
| 3.3.4. Selección..... | 12 |
| 3.3.5. Colocación de la fruta en bandejas | 12 |
| 3.3.6. Deshidratación de la ciruela | 13 |
| Canchas de secado..... | 13 |
| Tendederos | 13 |
| Túneles..... | 14 |
| 3.3.7. Raspado de bandejas..... | 16 |
| 3.3.8. Almacenamiento..... | 17 |
| 3.3.9. Inspección y clasificación por calibre | 17 |
| 3.3.10. Limpieza | 17 |
| 3.3.11. Lavado | 17 |
| 3.3.12. Proceso de tiernizado (rehumectación) de la ciruela | 18 |
| 3.3.13. Extracción del carozo | 18 |
| 3.3.14. Aplicación de sorbato de potasio | 19 |
| 3.3.15. Selección..... | 20 |
| 3.3.16. Envasado | 20 |
| 3.3.17. Detección de metales..... | 20 |
| 3.3.18. Productos comercializados | 22 |
| 3.4. Los sorbatos como conservantes | 23 |
| 3.4.1. Identidad y composición química..... | 23 |

| | |
|---|----|
| Ácido sórbico (E 200) | 23 |
| Sorbato de potasio (E 202) | 24 |
| Sorbato de calcio (E 203)..... | 25 |
| 3.4.2. Historia | 26 |
| 3.4.3. Proceso de obtención | 26 |
| 3.4.4. Mecanismo de acción antimicrobiana | 26 |
| 3.4.5. Estabilidad en los alimentos | 30 |
| 3.4.6. Toxicología y Seguridad..... | 31 |
| 3.4.7. Aplicaciones | 33 |
| Productos elaborados con frutas..... | 34 |
| 3.4.8. Normas de Regulación | 35 |
| 3.4.9. Extracción de sorbatos | 35 |
| 3.4.10. Determinación cuantitativa de sorbatos..... | 35 |
| 4. Materiales y método..... | 37 |
| 4.1. Materia prima | 37 |
| 4.2. Estandarización del proceso de tiernizado (rehidratación) de la ciruela | 37 |
| 4.3. Tratamientos aplicados..... | 38 |
| 4.4. Técnica analítica utilizada para la determinación de sorbato de potasio..... | 39 |
| 4.4.1. Principio..... | 39 |
| 4.4.2. Alcance..... | 40 |
| 4.4.3. Equipos | 40 |
| 4.4.4. Reactivos..... | 41 |
| 4.4.5. Preparación de la curva de calibración | 42 |
| 4.4.6. Preparación de la muestra..... | 42 |
| 4.4.7. Destilación..... | 43 |
| 4.4.8. Determinación..... | 43 |
| 4.4.9. Cálculos y expresión de los resultados..... | 44 |
| 4.4.10. Criterio de aceptación o rechazo de los resultados | 45 |
| 4.5. Análisis de los resultados..... | 45 |
| 4.6. Tabla para estimar el contenido de sorbato de potasio residual | 45 |
| 5. Resultados y discusión | 46 |
| 5.1. Materia prima | 46 |
| 5.2. Estandarización del proceso de tiernizado (rehidratación) de la ciruela | 46 |
| 5.3. Determinación de sorbato de potasio | 47 |
| 5.3.1. Curva de calibración de sorbato de potasio p.a. | 47 |
| 5.3.2. Determinación de sorbato de potasio | 48 |
| 5.4. Tabla para estimar el contenido de sorbato de potasio residual | 54 |
| 6. Conclusiones | 56 |
| 7. Bibliografía | 58 |
| 8. Anexo | 66 |
| 8.1. Solubilidad del ácido sórbico y sorbato de potasio | 66 |

| | | |
|--------|--|----|
| 8.2. | Determinación de humedad (Método de Dean Stark)..... | 67 |
| 8.3. | Determinación de actividad acuosa (a_w)..... | 68 |
| 8.4. | Resultados Infostat..... | 70 |
| 8.4.1. | Curva de calibración..... | 70 |
| 8.4.2. | Método de aplicación por inmersión..... | 72 |
| 8.4.3. | Método de aplicación por aspersión..... | 75 |
| 8.4.4. | Comparación entre métodos de aplicación de sorbato de potasio..... | 77 |

1. Resumen

Durante la elaboración de ciruela deshidratada la fruta se somete a un proceso de secado que finaliza al alcanzar una humedad del 20% o inferior. Posteriormente, se realiza el tiernizado, por exposición a vapor y/o agua caliente, con el objetivo de eliminar microorganismos y adquirir una textura agradable para el consumidor. En esta etapa se le incorpora humedad a la fruta, por lo cual es necesario emplear un conservante para protegerla del deterioro por hongos y levaduras. El conservante comúnmente utilizado para este proceso es el sorbato de potasio, el cual se emplea como antimicótico. Para asegurar que el producto final contenga una adecuada cantidad del conservante se realizan determinaciones de sorbato de potasio a través de diversas técnicas analíticas. Para ello es necesario contar con el equipamiento y personal idóneos. Sin embargo, no todos los productores y empresas elaboradoras cuentan con estos recursos. Es por ello, que el presente trabajo de investigación pretende evaluar el contenido residual de sorbato de potasio en ciruela d'Agen deshidratada tiernizada, en la cual se han aplicado distintas dosis del conservante y formas de aplicación (inmersión o aspersión), con el propósito de generar una herramienta que le permita a los elaboradores estimar el contenido del conservante residual en función de la concentración y del tipo de aplicación realizada.

2. Introducción

2.1. Objetivo general

Generar una herramienta que le permita a los elaboradores estimar el contenido residual de sorbato de potasio en ciruela deshidratada tiernizada, en función de la concentración y del tipo de aplicación realizada.

2.2. Objetivo específico

Determinar cuantitativamente la presencia de sorbato de potasio residual en ciruela deshidratada tiernizada.

2.3. Hipótesis

Existe una correlación significativa entre el contenido de sorbato de potasio residual en ciruela deshidratada tiernizada con respecto a la concentración y forma de aplicación del conservante.

3. Antecedentes

3.1. El cultivo del ciruelo

3.1.1. Clasificación botánica del ciruelo

El ciruelo pertenece a la familia de las “Rosáceas”, subfamilia “Prunoida”, género y subgénero “Prunus”, sección “Prunófera” (Cobianchi *et al.*, 1988).

El fruto del ciruelo es una drupa, siendo el mesocarpio la parte comestible (Primo Yúfera, 1982).

Dentro de la clasificación de los ciruelos, en el grupo que pertenece a los “ciruelos europeos” (*Prunus domestica*), se encuentra la variedad d’Agen, tipo “Prune” (Cobianchi *et al.*, 1988) destinada principalmente a la deshidratación.

3.1.2. Descripción de la ciruela variedad d’Agen

La variedad francesa o d’Agen, es una fruta de tamaño medio, con forma ovalada y piel de color rojo oscuro a púrpura. La pulpa es de sabor dulce, color amarillo dorado y a veces posee una suave tonalidad verde. El carozo es pequeño, liso, plano y largamente ovalado (U.C.C.A., 1981).

La ciruela d’Agen se utiliza para deshidratar debido a su elevado contenido de azúcares y excelente sabor (Somogyi, 2005).

3.1.3. Composición química de la ciruela

La ciruela fresca variedad d'Agen, para ser deshidratada con un rendimiento óptimo, debe tener entre 23% y 25% de sólidos solubles. El azúcar predominante en la fruta fresca es la glucosa con un contenido de 4,1%, siguiendo en importancia el sorbitol con 4,04%, sacarosa con 2,89% y fructosa con 2,48% (Price *et al.*, 1997).

Durante el proceso de deshidratación se producen cambios en las concentraciones de azúcares y pH debido a las siguientes reacciones de degradación: hidrólisis ácida de la sacarosa, reacciones de Maillard y caramelización (Price *et al.*, 1997).

En la ciruela seca, los azúcares predominantes son monosacáridos reductores, principalmente glucosa 21%, fructosa 14%, sorbitol 10,6% y el disacárido no reductor sacarosa 0,9 % (Price *et al.*, 1997; Somogyi, 2005). El reducido contenido de sacarosa también se atribuye a la presencia de invertasa, que ha sido implicada en su desaparición durante el procesamiento de ciruela (Somogyi, 2005).

La ciruela seca es una fuente excepcional de fibra dietaria, aproximadamente un 80% consiste en material soluble, principalmente pectina, hemicelulosa, celulosa, lignina y otros componentes (Somogyi, 2005). Contiene entre 1,2 y 2% de ácidos orgánicos, los cuales son responsables del pH del fruto comprendido entre 3,5 y 4. Entre ellos el principal es el ácido málico, con trazas de ácido cítrico, benzoico y clorogénico (Somogyi, 2005).

En la Tabla 1 se puede observar la composición química de la ciruela deshidratada. Al igual que en cualquier otro producto natural, pueden ocurrir variaciones en la composición química debido a diferencias entre cosechas de distintos años y métodos de procesamiento.

Tabla 1: Tabla de composición química de la ciruela deshidratada. Fuente: USDA, 2016.

| Nutriente | Unidad | Valor nutricional | 1 taza, | 1 ciruela, |
|--|--------|-------------------|----------------------|----------------------|
| | | por cada 100g | descarozada 174 g | descarozada 9,5 g |
| Agua | g | 30,92 | 53,80 | 2,94 |
| Energía | kcal | 240 | 418 | 23 |
| Proteínas | g | 2,18 | 3,79 | 0,21 |
| Lípidos totales (grasas) | g | 0,38 | 0,66 | 0,04 |
| Carbohidratos (por diferencia) | g | 63,88 | 111,15 | 6,07 |
| Fibra total dietaria | g | 7,1 | 12,4 | 0,7 |
| Azúcares totales | g | 38,13 | 66,35 | 3,62 |
| Minerales | | | | |
| Calcio, Ca | mg | 43 | 75 | 4 |
| Hierro, Fe | mg | 0,93 | 1,62 | 0,09 |
| Magnesio, Mg | mg | 41 | 71 | 4 |
| Fósforo, P | mg | 69 | 120 | 7 |
| Potasio, K | mg | 732 | 1274 | 70 |
| Sodio, Na | mg | 2 | 3 | 0 |
| Zinc, Zn | mg | 0,44 | 0,77 | 0,04 |
| Vitaminas | | | | |
| Vitamina C, ácido ascórbico total | mg | 0,6 | 1 | 0,1 |
| Tiamina | mg | 0,051 | 0,089 | 0,005 |
| Rivoflavina | mg | 0,186 | 0,324 | 0,018 |
| Niacina | mg | 1,882 | 3,275 | 0,179 |
| Vitamina B6 | mg | 0,205 | 0,357 | 0,019 |
| Folato, DFE | µg | 4 | 7 | 0 |
| Vitamina B12 | µg | 0 | 0 | 0 |
| Vitamina A, RAE | µg | 39 | 68 | 4 |
| Vitamina A, UI | UI | 781 | 1359 | 74 |
| Vitamina E (alfa-tocoferol) | mg | 0,43 | 0,75 | 0,04 |
| Vitamina D (D2 + D3) | µg | 0 | 0 | 0 |
| Vitamina D | UI | 0 | 0 | 0 |
| Vitamina K (filoquinona) | µg | 59,5 | 103,5 | 5,7 |
| Lípidos | | | | |
| Total de ácidos grasos saturados | g | 0,088 | 0,153 | 0,008 |
| Total de ácidos grasos monoinsaturados | g | 0,053 | 0,092 | 0,005 |
| Total de ácidos grasos poliinsaturados | g | 0,062 | 0,108 | 0,006 |
| Colesterol | mg | 0 | 0 | 0 |
| Otros | | | | |
| Cafeína | mg | 0 | 0 | 0 |

La ciruela deshidratada aporta beneficios a la salud de los consumidores debido al contenido de flavonoides y ácidos fenólicos que actúan como antioxidantes naturales e inhibidores de ciertas enfermedades degenerativas. Asimismo, contiene otras sustancias beneficiosas como (Urfalino, 2013);

- Sorbitol: relacionado a la acción laxante de estos frutos, además de proveer una buena fuente de energía en forma de azúcares simples.
- Potasio: mineral benéfico para la salud cardiovascular y ósea.
- Boro: importante en la prevención de osteoporosis y cáncer de próstata.
- Fibras: normalizan los niveles de azúcar en sangre, ayudan a la pérdida de peso, disminuyen el colesterol y brindan protección intestinal.

3.2. El cultivo del ciruelo en contexto

3.2.1. Producción de ciruela deshidratada en el mundo

A nivel mundial, las principales regiones productoras de ciruela seca son California (EEUU), O'Higgins (Chile), Lot-Et-Garonne (Francia) y Mendoza (Argentina) (Gráfico 1). Por sus propiedades saludables, es un producto muy demandado por Rusia, Alemania, Brasil y Japón (Instituto de Desarrollo Rural, 2015).

La producción mundial de ciruela deshidratada promedio durante el período 2010-2015 es de 323.835 toneladas (t). En los últimos años, la producción mundial se ha estabilizado debido a las políticas de regulación de la oferta en los principales países productores (Instituto de Desarrollo Rural, 2015).

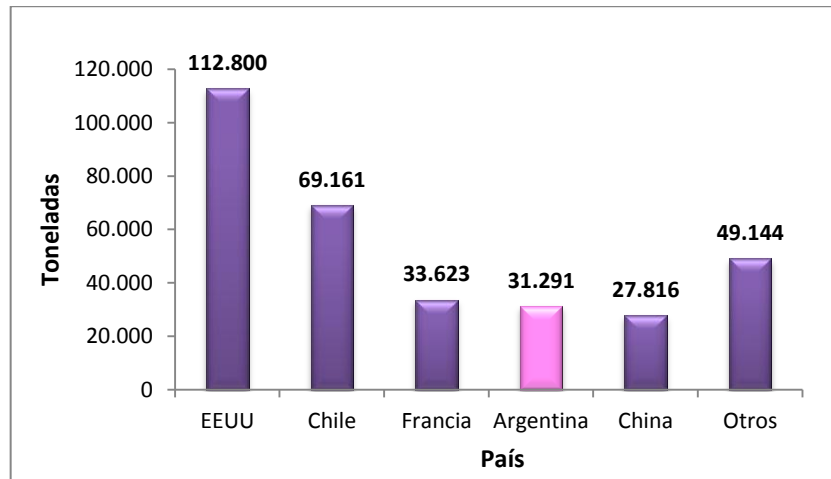


Gráfico 1: Principales países productores de ciruelas secas (promedio, período 2010-2015). Fuente: Instituto de Desarrollo Rural, 2015.

3.2.2. Superficie y distribución geográfica del ciruelo en Argentina

En el contexto nacional, Mendoza es la principal provincia productora de ciruela con destino a secado de la Argentina, con una superficie de 18.275 hectáreas (ha) y una producción promedio entre 15 y 40 mil toneladas, de las cuales el 89% se exporta. En el mercado interno se consumen aproximadamente 3.500 t anuales (Instituto de Desarrollo Rural, 2015).

En los últimos tres censos la superficie se ha expandido de 11.536 ha (1992), 12.090 ha (2002) a 18.275 ha (2010), concentrándose mayormente en la Región Sur (Figura 1) (Instituto de Desarrollo Rural, 2015).

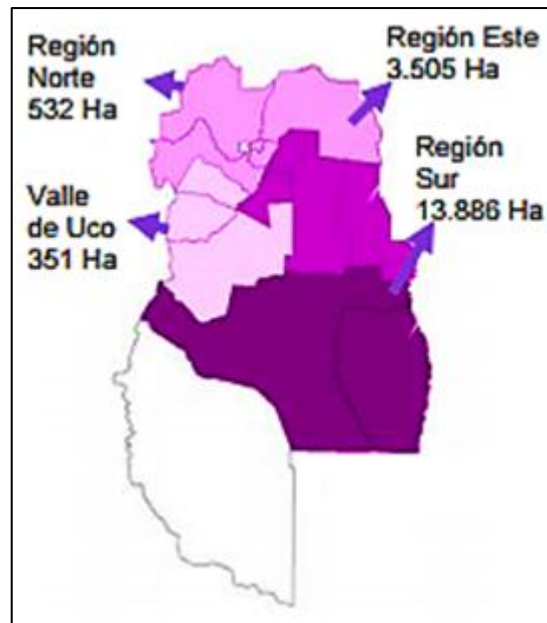


Figura 1: Mapa de la provincia de Mendoza, superficie implantada con ciruelo para industria. Fuente:

Instituto de Desarrollo Rural, 2015.

Las variedades d'Agen y d'Agen 707 representan el 98 % de la superficie implantada (Censo Frutícola Provincial 2010, Instituto de Desarrollo Rural). En el Gráfico 2 se observa la distribución porcentual de variedades de ciruela para industria.

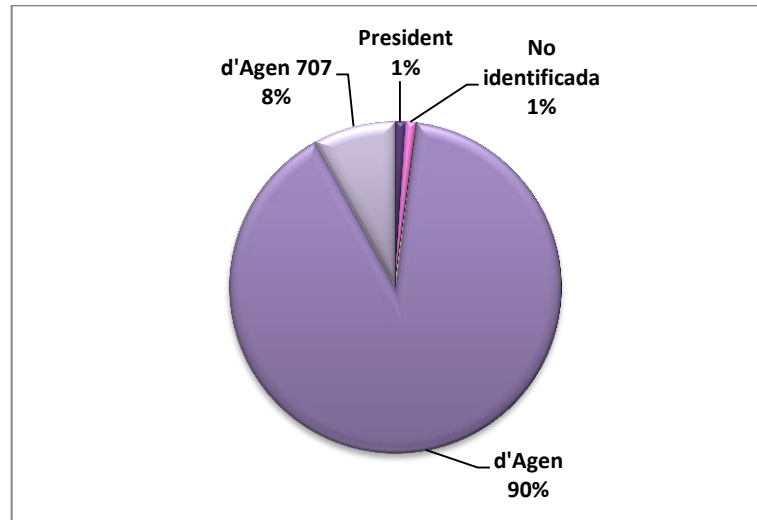


Gráfico 2: Distribución porcentual de variedades de ciruela para industria en la provincia de Mendoza. Fuente: Censo Frutícola Provincial 2010, Instituto de Desarrollo Rural.

Para la temporada 2016/17, la Provincia de Mendoza estima una cosecha de ciruela para industria de 39.110 t, 69% menos que en 2016, cuya producción fue de 126.708 t. Esta reducción se debe a la ocurrencia de una floración anticipada que sufrió intensas heladas (Pronóstico de Cosecha 2016/17, Instituto de Desarrollo Rural).

3.3. Proceso de elaboración de la ciruela deshidratada tiernizada

3.3.1. Índices de madurez para la cosecha

La madurez óptima de la ciruela destinada a industrialización podría definirse como el estado en que el fruto expresa su mayor calidad organoléptica con el mayor rendimiento de producto seco por hectárea (Manual de calidad en los procesos de cosecha y secado a sol para ciruelas secas de Chile, 2012).

La materia prima debe poseer un alto contenido de sólidos solubles, pulpa ligeramente ámbar, piel oscura color azul – morado a morado intenso, brillante y sin manchas (Morales Frette, 1971). La cosecha debe ser realizada cuidadosamente para obtener un alto porcentaje de fruta sin defecto, bajo porcentaje de desechos, mayor incidencia de calibres altos y elevado contenido de vitaminas C, B₁ y B₂ (Morales Frette, 1971).

Los índices recomendados para la determinación de la madurez en ciruela son: color de pulpa (amarillo-ámbar), sólidos solubles (mayor a 20 °Brix) y firmeza de pulpa (3-4 libras de presión por pulgada cuadrada) (Gajardo Muñoz, 2003; Somogyi, 2005).

3.3.2. Cosecha

La cosecha debe realizarse cuando se alcanzan los índices de madurez mencionados anteriormente, efectuando el menor daño mecánico a la fruta. Básicamente existen dos sistemas de cosecha;

- A. **Manual:** se obtiene fruta con una madurez más homogénea ya que la cosecha normalmente se realiza en dos o tres veces, a medida que la fruta va madurando. Puede realizarse mediante zamarreo manual de plantas o varilla sacudidora.
- B. **Mecánica:** la cosecha se realiza en un barrido, obteniendo ciruelas heterogéneas en cuanto a madurez. Es por ello, que las mediciones de los índices de cosecha se deben realizar de manera rigurosa y representativa de cada finca, para minimizar la presencia de fruta inmadura. Entre los sistemas mecánicos se pueden mencionar (Barón *et al.*, 2013);
- Vibrador manual: sujeta las ramas mediante un garfio vibratorio situado en el extremo de una vara.
 - Sistema biela manivela: es activado a través de la toma de fuerza del tractor, que acciona un brazo deslizante fijado mediante una pinza al árbol, produciendo una vibración unidireccional.
 - Vibrador de inercia: mediante una pinza transmite la vibración al árbol originada por el giro de las masas de inercia. Dentro de esta clase de vibradores, existen vibradores orbitales o multidireccionales.
 - Máquina autopropulsada: única máquina tipo puente.
 - Máquina autopropulsada: dos máquinas, una por cada lado (“side by side”).
 - Máquina tirada por tractores: dos máquinas, una por cada lado.

En algunos cultivos se utilizan combinaciones de cosecha manual y mecánica, la elección de un sistema u otro depende fundamentalmente del cultivo considerado, del destino y del tamaño del predio a ser cosechado (Manual de calidad en los procesos de cosecha y secado a sol para ciruelas secas de Chile, 2012).

El transporte hasta el lugar de procesamiento se debe realizar lo más rápido posible, para impedir que la fruta sufra daños o se altere. Normalmente la ciruela se coloca en contenedores o “bins” cuya capacidad es de 500 kg.

3.3.3. Limpieza y lavado

Durante la etapa de limpieza se eliminan hojas, tierra, piedras y otras impurezas mediante aire a presión. El lavado se realiza por inmersión o por aspersión con agua potable.

3.3.4. Selección

Es una etapa opcional, en la cual la fruta se separa en distintos tamaños para lograr un proceso de secado más uniforme y eficiente (Urfalino y Worlock, 2014).

3.3.5. Colocación de la fruta en bandejas

Las bandejas que contienen la ciruela pueden ser plásticas o de madera de álamo. La fruta debe colocarse en una sola capa, sin amontonarla, para que la deshidratación sea uniforme. Cada bandeja se llena con una carga de 18 kilogramos de fruta aproximadamente, y son colocadas sobre un carro. Cada carro posee alrededor de 24 bandejas.

3.3.6. Deshidratación de la ciruela

Empresas y productores utilizan diferentes tecnologías para la deshidratación de la ciruela.

Canchas de secado

Las condiciones ideales para una cancha de secado son: clima seco y caluroso, terreno con exposición hacia el norte, suelo limpio, sin piedras, bajos en materia orgánica, no polvoroso, de buen drenaje, nivelado, compactado y con pendiente para el escurrido del agua. Debe encontrarse lejos de fuentes de contaminación y cercado para evitar el ingreso de animales o personas ajenas. La fruta se coloca sobre rollos o mallas plásticas en una sola capa (Manual de calidad en los procesos de cosecha y secado a sol para ciruelas secas de Chile, 2012). La calidad microbiológica y organoléptica de la ciruela obtenida mediante este sistema no es óptima.

Tendederos

Las estructuras de madera conocidas como “tendederos” se construyen a unos 60-80 cm del suelo. La ciruela se coloca sobre bandejas de madera, bandejas plásticas, esteras de caña o en mallas plásticas. Se recomienda taparla con nylon cristal colocado en forma plana, a dos aguas o en forma de semicírculo o túnel. Esta cobertura constituye una barrera microbiológica contra insectos, animales y condiciones climáticas adversas acelerando el proceso de secado. Las coberturas colocadas a dos aguas o en semicírculo o túnel, evitan condensaciones de agua al permitir su escurrimiento, no así en el caso de coberturas planas,

que retienen la humedad en forma de gotas de agua. Estas coberturas deben levantarse periódicamente para permitir su aireación y secado, como así también el oreado de la fruta (Urfalino, 2013).

Mediante la utilización de tendedores se obtiene un deshidratado más uniforme y controlado que en canchas, un menor tiempo de secado (7 a 12 días con buenas condiciones climáticas) y una mayor protección de la fruta. Cuando se aplican buenas prácticas de manufactura en este tipo de estructuras puede obtenerse ciruela deshidratada de calidad microbiológica similar a la obtenida en túneles de deshidratado (Urfalino *et al.*, 2009).

Túneles

La fruta puede secarse en túneles deshidratadores para reducir el tiempo de secado.

Básicamente están constituidos por un túnel que posee rieles en su interior para la circulación de carros conteniendo la ciruela en bandejas, un quemador (generalmente a gas) y un ventilador.

La eficacia del secado está condicionado por tres factores: la temperatura de secado, la circulación del aire y la humedad relativa en el interior del túnel (Bureau National Interprofessionnel du Pruneau, 1994 citado en Gajardo Muñoz, 2003).

Los túneles de secado se clasifican por el sentido de ingreso de la fruta y el aire al túnel. En un túnel a “contracorriente”, la fruta ingresa por el extremo que está en contra del flujo de aire, y en un túnel a “coco corriente o corriente paralela”, la fruta ingresa en el mismo sentido que la corriente de aire (Geankoplis, 1998).

La importancia del sentido del ingreso de la fruta y el aire, radica en el hecho de que en un túnel a contracorriente, la fruta alcanza el extremo caliente del túnel prácticamente seca, lo

que la hace más sensible a las altas temperaturas del aire. En cambio, en las instalaciones de corriente paralela, la fruta, al principio del secado, tiene un alto contenido de agua y es la primera en contacto con el aire caliente y seco (Bureau National Interprofessionnel du Pruneau, 1994 citado en Gajardo Muñoz, 2003).

En túneles a corriente paralela, la ciruela se puede secar a 90°C como temperatura máxima, ya que la temperatura máxima en su extremo final es de aproximadamente 73°C, donde la ciruela se encuentra prácticamente seca. En el caso de túneles en contracorriente, la temperatura no debe superar los 85°C. La importancia de la temperatura radica en el hecho de que los azúcares de la pulpa de la ciruela se caramelizan a temperaturas entre 73°C y 74°C. Se pueden usar temperaturas más elevadas, cuando la fruta está fresca al inicio del secado, en cambio durante el último periodo de deshidratación próximo a estar seca, quedan muchos azúcares, por lo cual no es conveniente temperaturas elevadas. Incluso una caída rápida de la temperatura interna de la ciruela puede provocar una intensa producción de vapor, inflando la ciruela debido a que se interrumpe el flujo entre las capas internas de la pulpa y la piel, evitando la pérdida de humedad y caramelizándose los azúcares que posteriormente se carbonizan (Bureau National Interprofessionnel du Pruneau, 1994 citado en Gajardo Muñoz, 2003).

La transferencia de calor durante la deshidratación en túneles es principalmente convectiva, la humedad contenida en la fruta atraviesa la barrera constituida por la piel y pasa a vapor de agua que es arrastrada por la corriente de aire. Si la humedad del aire en el interior del túnel no es adecuadamente evacuada, pueden obtenerse bajos rendimientos de secado (Bureau National Interprofessionnel du Pruneau, 1994 citado en Gajardo Muñoz, 2003).

La humedad relativa en el interior del túnel debe ser en promedio 60% y la del aire de entrada al extremo del túnel entre 18% y 22% (Mrak y Perry, 1948 citado en Gajardo Muñoz, 2003).

La etapa de deshidratación finaliza cuando la ciruela alcanza una humedad residual entre 18 y 23% y dura aproximadamente entre 16 y 24 horas dependiendo del calibre y la madurez de la ciruela (Somogyi, 2005). Para obtener 1 kilogramo de ciruela deshidratada se requieren aproximadamente tres kilogramos de fruta fresca (Somogyi, 2005; U.C.C.A., 1981).

Una vez que se obtiene la ciruela deshidratada, el acondicionamiento final del producto depende de la capacidad instalada de la empresa que la va a realizar, lo cual impacta en diferencias en cuanto a calidad del producto final. Generalmente, los pequeños productores una vez que deshidratan la ciruela, la venden a granel, a empresas exportadoras; las que realizan el proceso de calibración y tiernizado según las solicitudes de los clientes (Gajardo Muñoz, 2003).

3.3.7. Raspado de bandejas

Se despega aquella ciruela adherida a las bandejas. Puede realizarse en forma manual o mecánica.

3.3.8. Almacenamiento

Debe efectuarse en un sitio cerrado, ventilado, seco, fresco, oscuro y alejado de fuentes de contaminación. Para un adecuado almacenamiento se debe tener en cuenta: el contenido de humedad del producto, temperatura y humedad del ambiente y las condiciones de higiene del establecimiento. La fruta se coloca en montones (parvas) o bins y debe removerse periódicamente con el objetivo de homogeneizar la humedad.

3.3.9. Inspección y clasificación por calibre

Se elimina la fruta defectuosa en forma manual o automática y se separa por tamaño mediante zarandas vibratorias. El tamaño más grande de ciruela posee entre 30 y 40 unidades por libra y el grado industrial o más pequeño, más de 90 unidades por libra.

3.3.10. Limpieza

Se emplea una zaranda para realizar una limpieza en seco de la fruta eliminando tierra, hojas, tallos y sustancias extrañas.

3.3.11. Lavado

Elimina las impurezas que contenga la ciruela y efectúa una pre-hidratación.

3.3.12. Proceso de tiernizado (rehumectación) de la ciruela

El tiernizado de la ciruela deshidratada se realiza mediante un tratamiento térmico con agua, vapor o mezcla de ambos, donde el contenido de humedad de la ciruela seca, se eleva a 30 - 34%. Esta etapa mejora la textura y la apariencia de la ciruela, haciéndola más atractiva para los consumidores. A su vez, ablanda la pulpa y facilita el descarozado.

El tiempo requerido para el tiernizado depende del tamaño de la fruta, del método y equipo utilizado en la deshidratación, de la madurez y de la variedad. El porcentaje de humedad alcanzado por la ciruela en la rehidratación, está determinado por el porcentaje de humedad inicial de la ciruela deshidratada (Morales Frette, 1971).

Durante la etapa de tiernizado se produce pardeamiento en la ciruela debido posiblemente a la reacción de caramelización. Este pardeamiento es total e inmediato en el procesamiento con vapor en condiciones de presión y gradual en el caso de productos rehidratados con agua caliente (Morales Frette, 1971).

3.3.13. Extracción del carozo

La extracción del carozo es opcional y puede realizarse en forma manual o mediante descarozadoras automáticas.

3.3.14. Aplicación de sorbato de potasio

En la etapa de sorbatado, se aplica el conservante a la ciruela con un contenido de humedad superior a 28,6% (a_w mayor a 0,7) mediante aspersion o inmersión con el objetivo de evitar el desarrollo de hongos y levaduras (Morales Frette, 1971; Somogyi, 2005).

El método de inmersión consiste en sumergir la ciruela rehidratada en una solución de sorbato de potasio durante un cierto tiempo, a una concentración y temperatura determinada.

Uno de los principales inconvenientes que presenta la aplicación de sorbato de potasio por el método de inmersión es que los azúcares contenidos en la ciruela se solubilizan en la solución y a su vez la fruta absorbe agua (Morales Frette, 1971). Esta situación dificulta la estandarización del contenido de humedad final de la ciruela, y por lo tanto, la dosis residual de sorbato de potasio puede ser menor a la requerida en el producto, ocasionando el desarrollo de hongos y levaduras con su consiguiente pérdida de calidad.

En el método "spray" o por aspersion, el conservante se aplica en forma vaporizada (reducido a gotas muy pequeñas). Este sistema asegura una aplicación del sorbato de potasio en el porcentaje residual requerido ya que no afecta el contenido de humedad final de la ciruela.

Generalmente, las concentraciones de las soluciones aplicadas por inmersión o aspersion están comprendidas entre 2% y 5% (Morales Frette, 1971; Bolin y Boyle, 1967). Normalmente se utilizan a temperatura ambiente.

3.3.15. Selección

Se elimina toda aquella ciruela que presente daño, fragmentos de carozo o defectos de calidad.

3.3.16. Envasado

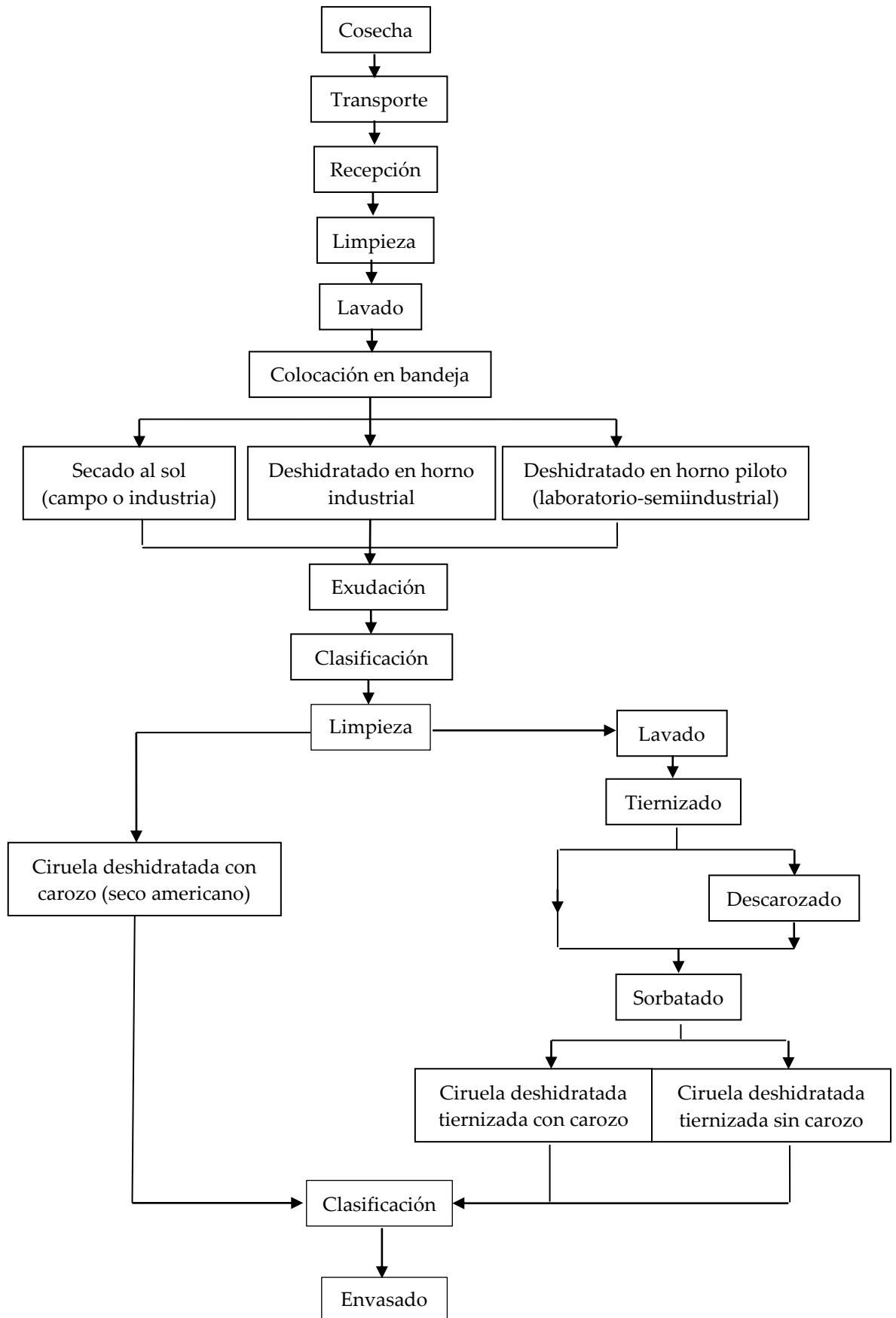
Generalmente se realiza en una bolsa de plástico flexible y posteriormente se coloca en una caja de cartón, en envases de 10 kg.

3.3.17. Detección de metales

Las cajas con ciruela pasan a través de un detector de metales para reducir el riesgo de ocurrencia de un agente físico de naturaleza metálica en el alimento.

El esquema de las etapas del proceso de elaboración de la ciruela deshidratada tiernizada puede observarse en la Figura 2.

Figura 2: Proceso de deshidratado y tiernizado de ciruela.



3.3.18. Productos comercializados

La fruta tiernizada tiene distintas formas de comercialización en el mercado, presentándose como los siguientes productos:

- Ciruela con y sin carozo con 20 - 22% de humedad, sin conservante.
- Ciruela con y sin carozo tiernizada con 30 - 35% de humedad, con conservante.

Según el Código Alimentario Argentino (Artículo 906 - Resolución Conjunta SPReI N° 169/2013 y SAGyP N° 230/2013) la ciruela se clasifica en tres grados de selección: superior, elegido y común. En el rotulado de la ciruela desecada debe expresarse el número de unidades contenidas en un kilogramo, de acuerdo a la siguiente escala:

22/44, 44/66, 66/88, 88/110, 110/132, 132/154, 154/176, 176/198, 198/220, 220/242, 242/264 y 264 a más.

Existe otra clasificación efectuada por el Comité de Exportadores de Ciruela de Mendoza (CECIM) para unidades de ciruela seca por kilogramo y por libra (Tabla 2).

Tabla 2: Unidades de ciruela seca por kilogramo y libra. Fuente: Comité de Exportadores de ciruela de Mendoza (CECIM).

| Unidades de CIRUELA SECA por Kilogramo | | | | | | | | |
|--|---------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|---------|-------|
| Grande | | Mediana | | Chica | | Industrial | | |
| Se Denomina | 66 - 88 | 88 - 110 | 110 - 132 | 132 - 154 | 154 - 176 | 176 - 198 | 198 - > | un/kg |
| Se Mide | 66 - 87 | 88 - 109 | 110 - 131 | 132 - 153 | 154 - 175 | 176 - 197 | 198 - > | un/kg |

| Unidades de CIRUELA SECA por Libra | | | | | | | | |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|--------|---------|
| Grande | | Mediana | | Chica | | Industrial | | |
| Se Denomina | 30 - 40 | 40 - 50 | 50 - 60 | 60 - 70 | 70 - 80 | 80 - 90 | 90 - > | un / lb |
| Se Mide | 30 - 39 | 40 - 49 | 50 - 59 | 60 - 69 | 70 - 79 | 80 - 89 | 90 - > | un / lb |

3.4. Los sorbatos como conservantes

3.4.1. Identidad y composición química

Los compuestos químicos comúnmente conocidos como sorbatos, son tres sustancias: el ácido sórbico, sorbato de potasio y de calcio.

Ácido sórbico (E 200)

El ácido sórbico (ácido 2,4-hexadienoico; $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$) es un ácido graso insaturado de cadena lineal con una configuración espacial trans-trans. Su fórmula molecular es $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ y su peso 112,12 g/mol. Su grupo carboxílico es altamente reactivo por lo cual genera sales y ésteres. Asimismo, sus dobles enlaces conjugados también son reactivos y

pueden influenciar su actividad antimicrobiana y en la calidad e inocuidad de los alimentos en los cuales es utilizado (Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

La volatilidad que posee este compuesto en el vapor se utiliza para su aislamiento y detección cuantitativa en alimentos u otros materiales (Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

Sinónimos: ácido *trans,trans*-2,4-hexadienoico, ácido 2,4-hexadienoico (E,E), (E,E)-1,3-pentadieno-1-carboxílico (EFSA Journal, 2015).

Su fórmula estructural se puede observar en la Figura 3.

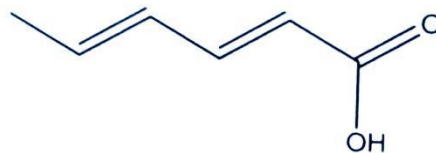


Figura 3: Fórmula estructural del ácido sórbico. Fuente: EFSA Journal, 2015.

El ácido sórbico es un polvo de color blanco o puede formar agujas incoloras. Posee un olor acre débil y sabor ácido (Maga y Tu, 1995; Stopforth, *et al.*, 2005). Es ligeramente soluble en agua y soluble en etanol (Anexo 8.1). Su rango de fusión es entre 133 – 135 °C y su $pK_a = 4,76$.

Sorbato de potasio (E 202)

Su nombre químico es (2E,4E)-hexa-2,4-dienoato de potasio. Su fórmula molecular es $C_6H_7O_2K$ y su peso molecular 150,22 g/mol. Es la sal más soluble de los sorbatos (Anexo 8.1).

Sinónimos: sal de potasio del ácido 2,4-hexadienoico, (E,E); sal de potasio del ácido sórbico (EFSA Journal, 2015).

La fórmula estructural del sorbato de potasio se puede observar en la Figura 4.

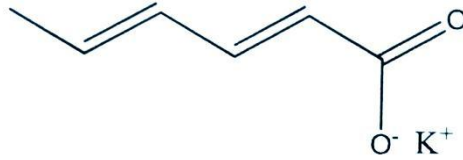


Figura 4: Fórmula estructural del sorbato de potasio. Fuente: EFSA Journal, 2015.

El sorbato de potasio es un polvo cristalino blanco, soluble en agua y etanol.

Sorbato de calcio (E 203)

Su nombre químico es (2E,4E)-dihexa-2,4-dienoato de calcio. Su fórmula molecular es $C_{12}H_{14}O_4Ca$ y su peso molecular 262,32 g/mol.

Sinónimos: sal de calcio del ácido 2,4-hexadienoico, (E,E); y sal de calcio del ácido del ácido sórbico (EFSA Journal, 2015).

Su fórmula estructural se observa en la Figura 5.

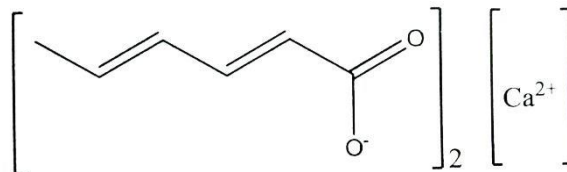


Figura 5: Fórmula estructural del sorbato de calcio. Fuente: EFSA Journal, 2015.

El sorbato de calcio es un polvo cristalino fino, soluble en agua y prácticamente insoluble en etanol.

3.4.2. Historia

La acción antimicrobiana del ácido sórbico, elaborado por primera vez por Hofmann a partir de aceite de bayas de serbal en 1859, fue descubierta en Alemania por Müller en 1939 e independientemente, unos meses más tarde por Gooding en los Estados Unidos. El ácido sórbico producido industrialmente estuvo disponible por primera vez a mediados de 1950 y a partir de ese momento ha sido utilizado en todo el mundo como conservante de alimentos. Actualmente se prefiere entre otros conservantes debido a su inocuidad fisiológica y neutralidad organoléptica (Lück y Jager, 1997; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

3.4.3. Proceso de obtención

El ácido sórbico, en forma de lactona, se presenta naturalmente en algunas frutas, como en las bayas de serbal de las cuales fue aislado e identificado por primera vez. Su nombre deriva del nombre en Latín del árbol de serbal, *Sorbus aucuparia* L. Actualmente el ácido sórbico comercial se obtiene por síntesis química empleando métodos de condensación entre ceteno y crotonaldehído (Sofos, 1989 citado en EFSA Journal, 2015).

3.4.4. Mecanismo de acción antimicrobiana

El uso extensivo de los sorbatos como conservantes se basa en su capacidad para inhibir o retardar el crecimiento de numerosos microorganismos, incluyendo hongos, levaduras y ciertas bacterias (Chichester y Tanner, 1973; Sofos *et al.*, 1986; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005). En determinadas condiciones, algunas cepas de microorganismos son resistentes a la

inhibición por sorbatos e incluso pueden metabolizar el compuesto como un ácido graso a través de la β -oxidación, generando energía, dióxido de carbono y agua (Chichester y Tanner, 1973; EFSA Journal, 2015; Maga y Tu, 1995; Sofos, 1989 citado en EFSA Journal, 2015). Debido a que se metaboliza como otros ácidos grasos aporta 6,6 kcal/g de los cuales el 50% son biodisponibles (Lück y Jager, 1997; Sofos 2000; Stopforth., *et al.*, 2005).

La actividad antimicrobiana de los sorbatos está influenciada por varios factores, entre ellos se pueden mencionar: el tipo de microorganismo, especie, cepa, composición del alimento, humedad, procesamiento, concentración del conservante, ingredientes, pH, actividad acuosa (a_w), temperatura, atmósfera gaseosa, envase, flora microbiana, tamaño del inóculo, otros aditivos presentes y factores ambientales. Estos elementos pueden actuar sinérgicamente o ser antagónicos y fomentar o detener la actividad antimicrobiana (Sofos, *et al.*, 1986; Sofos, 1989 citado en EFSA Journal, 2015; Sofos, 2000; Stopforth., *et al.*, 2005).

Los sorbatos son efectivos cuando se utilizan en alimentos que han sido procesados en condiciones sanitarias y empleando buenas prácticas de manufactura. Niveles elevados de contaminación microbiana reducen su actividad (Sofos, 2000; Stopforth., *et al.*, 2005).

El rango de concentraciones antimicrobianas efectivas en la mayoría de los alimentos está comprendido entre 0,02% y 0,30% (Sofos, 2000). Concentraciones menores a 0,3% generalmente inhiben microorganismos, mientras que si son mayores pueden resultar en la muerte (Stopforth, *et al.*, 2005).

La acción antimicrobiana depende del pH y se incrementa al disminuir el pH del alimento, al aproximarse a su constante de disociación ($pK_a = 4,76$) (Maga y Tu, 1995). Sin embargo, son efectivos hasta valores de 6,5. El aumento de actividad antimicrobiana a valores bajos de pH se ha atribuido a la mayor cantidad de ácido asociado presente, que se considera la forma efectiva. No obstante, se cree que tanto la forma asociada como disociada tienen actividad

antimicrobiana (Chichester y Tanner, 1973; Sofos, *et al.*, 1986; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005). A pesar de que los ácidos presentes en los alimentos pueden reducir la solubilidad en el agua de los sorbatos, aumentan su actividad antimicrobiana al incrementar la concentración de la forma asociada del ácido (Stopforth, *et al.*, 2005). Asimismo, la sal y los azúcares favorecen la acción antimicrobiana debido a la reducción de la a_w (Chichester y Tanner, 1973; Sofos, 2000; Stopforth., *et al.*, 2005).

Los mecanismos antimicrobianos de los sorbatos no han sido completamente definidos. Sin embargo; existen ciertos mecanismos propuestos que incluyen:

- Alteraciones en la morfología de los microorganismos.
- Alteraciones en la integridad y el funcionamiento de la membrana celular.
- Inhibición de las funciones de transporte y de la actividad metabólica.
- Alteraciones en el material genético (ADN, ARN y ribosomas).

La muerte de microorganismos expuestos a elevadas concentraciones de conservantes, ha sido atribuida a la generación de agujeros en la membrana celular (Sofos *et al.*, 1986; Freese y Levin, 1978 citado en Stopforth, *et al.*, 2005; Freese y Levin, 1978 citado en EFSA Journal, 2015).

Los sorbatos inhiben varios sistemas de enzimas, especialmente los que contienen grupos sulfhidrilos, debido a que se unen con éstos grupos reduciendo el número de sitios activos en la enzima. Esto puede ocasionar la ruptura de procesos vitales relacionados a las funciones

de transporte, metabolismo celular, crecimiento y replicación (Sofos, *et al.*, 1986; Kouassl y Shelef, 1995; Stopforth., *et al.*, 2005).

Los conservantes ácidos y lipofílicos, pueden interferir con los mecanismos de transporte de sustratos y electrones probablemente a través de la incorporación de ácido sórbico a la membrana celular, en donde podría causar desorganización estérica del transporte activo de las proteínas (Sofos, *et al.*, 1986; Stopforth., *et al.*, 2005).

Otro mecanismo propuesto para la actividad inhibitoria en el crecimiento celular es el consumo excesivo de energía celular. Esto ocurre como consecuencia de la provocación de una respuesta de estrés al intentar mantener el pH de homeostasis (Sofos, *et al.*, 1986; Bracey, *et al.*, 1998; Bracey, *et al.*, 1998 citado en EFSA Journal, 2015).

Los sorbatos pueden inhibir bacterias Gram positivas y negativas, catalasa positivas y negativas, aerobias y anaerobias, mesófilas y psicrotófas, así como bacterias patógenas y alterantes (Sofos, *et al.*, 1986; Maga y Tu, 1995; Sofos, 2000; Stopforth., *et al.*, 2005). La inhibición del crecimiento y multiplicación de células, así como la germinación de bacterias formadoras de esporas aparentemente es causada por una extensión de la fase de latencia, con una menor influencia en la tasa y extensión del crecimiento (Sofos 1989 citado en EFSA, 2015; Sofos, 2000; Stopforth., *et al.*, 2005). En la germinación de esporas el efecto puede ser ejercido durante la germinación, en la liberación y/o en la división celular vegetativa (Sofos, *et al.*, 1986; Sofos, 2000; Stopforth., *et al.*, 2005).

Los sorbatos son antimicrobianos muy efectivos contra los hongos (Sofos, *et al.*, 1986; Chichester y Tanner, 1973; Stopforth, *et al.*, 2005) e inhiben la formación de micotoxinas de ciertos hongos tanto en medios de cultivo como en alimentos (Stopforth *et al.*, 2005; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005; Maga y Tu, 1995). Sin embargo, niveles sub-inhíbitorios del conservante pueden estimular la producción de micotoxinas, dependiendo de la especie y

cepa de hongo, temperatura de almacenamiento y otros factores (Stopforth, *et al.*, 2005; Sofos, 2000; Maga y Tu, 1995).

En conclusión, la inhibición de las funciones metabólicas de los microorganismos es probablemente el resultado de alteraciones morfológicas en la estructura de las células, cambios en el material genético, alteraciones en la membrana celular, inhibición de enzimas o funciones de transporte (Sofos, 1989 citado en EFSA Journal, 2015; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005, Gajardo Muñoz, 2003).

3.4.5. Estabilidad en los alimentos

Las pérdidas de ácido sórbico durante el almacenamiento de alimentos depende varios factores, entre ellos: la dosis del conservante, naturaleza y pH del alimento, aminoácidos, iones metálicos, luz, antioxidantes, tipo de sustancias alimenticias presentes, contenido de humedad, condiciones de procesamiento, otros aditivos presentes, material de embalaje, y tiempo y temperatura de almacenamiento (Ferrand *et al.*, 2000; Maga y Tu, 1995; Sofos, 1989 citado en EFSA Journal, 2015; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005; Yarramraju, *et al.*, 2007).

En forma pura y deshidratada, el ácido sórbico y sus derivados son resistentes a la oxidación, pero en soluciones acuosas son relativamente inestables y se degradan por cinéticas de reacción de primer orden. Los dobles enlaces de los sorbatos son atacados por agentes oxidantes, formando peróxidos, seguido por su degradación o polimerización. En general, la degradación oxidativa en los alimentos, es menos importante que en soluciones acuosas, y está influenciada por la naturaleza del alimento y sus componentes, por el procesamiento, manejo y condiciones de almacenamiento (Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

Se ha demostrado que los sorbatos pueden reaccionar con aminas en los alimentos formando aductos y que altas temperaturas favorecen las reacciones de autooxidación produciendo compuestos carbonílicos, que pueden ocasionar pardeamiento en los alimentos (Ferrand, *et al.*, 2000). A su vez, combinaciones de sorbato de potasio, ácido ascórbico y sales ferrosas utilizados en alimentos, pueden generar compuestos tóxicos debido a la alta reactividad del sorbato de potasio y el potencial oxidativo del ácido ascórbico en presencia de sales ferrosas (Kitano *et al.*, 2002 citado en EFSA Journal, 2015).

En ciertos productos elaborados con carne, los sorbatos pueden reaccionar con los nitritos y producir compuestos potencialmente mutagénicos (Namiki *et al.*, 1980, 1981 citado en EFSA Journal, 2015).

En cuanto a la estabilidad en alimentos de humedad intermedia, se observan pérdidas de ácido sórbico menores a 25% luego de 40 días de almacenamiento a 35 °C (Torres, *et al.*, 1989). En el caso de ciruela específicamente, el ácido sórbico se pierde rápidamente durante los primeros dos días luego del tratamiento y posteriormente la pérdida es gradual durante el almacenamiento. La tasa de pérdida depende del tiempo y la temperatura de almacenamiento, contenido de humedad de la ciruela y contenido de ácido sórbico. El mecanismo de pérdida aparentemente es químico y no microbiano y no sigue una cinética de reacción de primer orden. Existe un gradiente de ácido sórbico en la ciruela tratada, siempre con la piel conteniendo una mayor cantidad (Bolin, *et al.*, 1980).

3.4.6. Toxicología y Seguridad

En Estados Unidos los sorbatos son considerados compuestos GRAS (Generally Recognized as Safe, generalmente reconocidos como seguros) debido a que son ácidos grasos insaturados

metabolizables, es decir, son utilizados por el cuerpo de los animales como fuente de calorías (Chichester y Tanner, 1973; Sofos, 1989 citado en EFSA Journal, 2015). La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (WHO) establecieron en 1973 una ingesta diaria admitida de 25 mg/kg/día (Evaluations of the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA), 1973; Maga y Tu, 1995; Stopforth, *et al.*, 2005).

La relativa no toxicidad de los sorbatos se estableció rápidamente en su análisis como conservantes alimentarios. Varias especies de animales fueron alimentados con estos compuestos para la determinación de toxicidad aguda, influencia en el metabolismo, carcinogenicidad y teratogenicidad luego de exposiciones a corto y largo plazo. Los estudios demostraron la relativa inocuidad de los sorbatos y su superioridad en seguridad comparada con otros aditivos químicos (Stopforth, *et al.*, 2005). Por lo tanto, los sorbatos utilizados en la dieta no son considerados como potenciales contribuidores a la carcinogenicidad, teratogenicidad y mutagenicidad (Maga y Tu, 1995; Sofos, 2000).

Estudios de toxicidad aguda con ratas determinaron una dosis letal media (LD₅₀) para los sorbatos entre 4,2 y 10,5 g/kg. En comparación, la LD₅₀ para la sal común de mesa (NaCl) es de 5 g/kg, por lo tanto, basado en la toxicidad aguda, los sorbatos son considerados uno de los conservantes más inocuos actualmente utilizados (Chichester y Tanner, 1973; Maga y Tu, 1995; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

No se han documentado alergias ocasionadas por alimentos comerciales conservados con sorbatos (EFSA Journal, 2015; Maga y Tu, 1995). Sin embargo, no debe descartarse la posibilidad que altas concentraciones de sorbatos puedan actuar como irritantes en individuos susceptibles (Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

3.4.7. Aplicaciones

Los sorbatos son ampliamente utilizados como conservantes de alimentos a nivel mundial. Las formas comúnmente utilizadas son el ácido sórbico y su sal de potasio. Se emplean en alimentos para humanos, animales, productos farmacéuticos, cosméticos, materiales de embalaje y preparaciones técnicas que entran en contacto con alimentos o con el cuerpo humano (Sofos, *et al.*, 1986; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

Como inhibidores de hongos y levaduras los sorbatos tienen una amplia aplicación en varios alimentos, incluyendo productos lácteos, de panadería, productos elaborados con frutas y vegetales, bebidas, emulsiones grasas, carne, productos de la pesca, productos azucarados y de confitería (Sofos, *et al.*, 1986; Stopforth, *et al.*, 2005).

Los métodos de aplicación de los sorbatos son varios e incluyen: adición directa en la formulación, aspersión, inmersión del alimento en una solución, adhesión a un revestimiento o a un material de embalaje y espolvoreo (Chichester y Tanner, 1973; Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005). La selección del método más adecuado depende de las etapas del proceso, tipo de alimento, objetivos a ser logrados, equipamiento disponible y conveniencia (Stopforth, *et al.*, 2005).

Los niveles residuales del conservante en el alimento varían según el método de aplicación, concentración, tiempo de exposición, tipo de alimento y manejo del mismo después de la exposición al sorbato. Deben realizarse experiencias previas a una aplicación para determinar la concentración apropiada de la solución, tiempo de exposición y manejo, para obtener niveles deseados de sorbato de potasio residual en el producto (Sofos, 2000).

Las concentraciones de sorbatos utilizadas en alimentos están comprendidas entre 0,02 y 0,3%. Las mismas no tienen un impacto en la calidad del alimento, sin embargo; niveles más

elevados pueden ocasionar cambios indeseados en el sabor. En general, dosis entre 0,1% a 0,3% son tolerados, pero en ciertos alimentos, como bebidas y aderezos, niveles tan bajos como 0,1% pueden ser percibidos (Stopforth, *et al.*, 2005).

Productos elaborados con frutas

Existe una gran variedad de productos elaborados con frutas y conservados con sorbatos, entre ellos podemos mencionar las frutas deshidratadas, jugos, jarabes, cócteles, mermeladas, jaleas, conservas, bebidas y vinos. Los sorbatos son adecuados para el uso en estos productos debido a sus propiedades organolépticas suaves y su sabor neutro (Sofos, 2000; Stopforth, *et al.*, 2005).

Para preservar frutas deshidratadas de humedad intermedia (ej. ciruelas, pasas de uva, higos) son adecuadas concentraciones de sorbatos entre 0,02% y 0,05%. El elevado contenido de humedad (30 – 35%) en estos productos es deseado por los consumidores pero los hace susceptibles a la degradación por hongos y levaduras. Cuanto mayor sea el contenido de humedad del producto, mayor será la dosis de sorbato necesaria para su conservación (Chichester y Tanner, 1973; Stopforth, *et al.*, 2005).

Para la conservación de ciruela deshidratada tiernizada lista para consumir, se utiliza ácido sórbico en concentraciones de 0,05% (500 ppm o mg/kg). Debido a su a_w , la ciruela sólo es susceptible al ataque por hongos (Nury *et al.*, 1960 citado en Luck y Jager, 1997).

3.4.8. Normas de Regulación

El Código Alimentario Argentino en el Artículo 916 bis - (Resolución Conjunta SPReI N° 169/2013 y SAGyP N° 230/2013) expresa que: “Se permite el tratamiento superficial de frutas desecadas con ácido sórbico o sorbato de potasio, siempre que el contenido residual (expresado en ácido sórbico) no exceda los 100 mg/kg de fruto entero (100 ppm)”. Este artículo se encuentra incorrectamente redactado, le falta un cero al límite residual. Para ciruela deshidratada tiernizada, industrias elaboradoras y normativas internacionales siempre han empleado como límite 1000 mg/kg o ppm. Esto se debe a que la acción antimicrobiana del sorbato se observa entre los 200 y 600 mg/Kg o ppm dependiendo del contenido de humedad de la fruta a conservar (Alagoz, 2015; Chichester y Tanner, 1973; Stafford, 1976; Stopforth, *et al.*, 2005). Actualmente, la Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios ha reducido el límite máximo a 500 mg/Kg o ppm.

3.4.9. Extracción de sorbatos

La extracción de sorbatos se realiza mediante arrastre a través de una corriente de vapor.

El destilado obtenido es una solución prácticamente pura de ácido sórbico en la que se realizan reacciones de identificación y determinación cuantitativa.

3.4.10. Determinación cuantitativa de sorbatos

La determinación cuantitativa de sorbatos se realiza por espectrofotometría en el rango ultravioleta (UV) a 256 nm.

La absorción UV del ácido sórbico se debe a su estructura de dobles enlaces conjugados, que es muy intensa.

4. Materiales y método

4.1. Materia prima

La ciruela (*Prunus domestica*) variedad d'Agen se cosechó de los cultivos de la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) Rama Caída (georreferencia: 34°40'03.93" S 68°23'37.80" O) con un grado de madurez óptimo; contenido de sólidos solubles mayor a 20%, 3 a 4 libras de presión por pulgada cuadrada y un color de pulpa amarillo - ámbar. El proceso de deshidratación se efectuó en el horno de la planta piloto de la EEA Rama Caída.

A la ciruela deshidratada utilizada para realizar los ensayos se le determinó humedad mediante el método de Dean Stark (Anexo 8.2) y contenido de a_w (Anexo 8.3).

Asimismo, se contabilizó la cantidad de unidades de ciruela seca contenida en 1 kilogramo para determinar su calibre.

4.2. Estandarización del proceso de tiernizado (rehidratación) de la ciruela

El tiernizado de la ciruela deshidratada se realizó con agua potable y vapor a presión en una autoclave (olla a presión). Para estandarizar el proceso se realizó el siguiente procedimiento: se colocó 1 L agua en el recipiente, se llevó a ebullición y se colocaron 20 unidades de ciruela pesadas. El tiempo total del tratamiento térmico fue de 10 minutos. Posteriormente, la ciruela tiernizada se escurrió y se descarozó en forma manual, se pesaron los carozos y la ciruela se conservó en un envase cerrado herméticamente durante 24 horas para estabilizar la

humedad. Se evaluó la a_w previa al tiernizado y luego de 24 horas, humedad, residuos de carozos y rendimiento.

4.3. Tratamientos aplicados

Cada tratamiento tuvo 4 repeticiones con 20 unidades pesadas de ciruela deshidratada tiernizada con una humedad de $30 \pm 1,58\%$ (Tabla 3).

Tabla 3: Tratamientos aplicados a la ciruela deshidratada tiernizada.

| Tratamiento | Concentración de sorbato de potasio | Forma de Aplicación |
|-------------|-------------------------------------|---|
| 1 | 1,25% | Inmersión en 400 ml de solución de sorbato de potasio por 30' a temperatura ambiente. |
| 2 | 1,50% | |
| 3 | 1,75% | |
| 4 | 2,00% | |
| 5 | 2,25% | |
| 6 | 2,50% | |
| 7 | 2,75% | |
| 8 | 3,00% | |
| 1' | 1,25% | Aspersión de 10 ml de solución de sorbato de potasio a temperatura ambiente. |
| 2' | 1,50% | |
| 3' | 1,75% | |
| 4' | 2,00% | |
| 5' | 2,25% | |
| 6' | 2,50% | |
| 7' | 2,75% | |
| 8' | 3,00% | |

Para efectuar los ensayos se empleó sorbato de potasio p.a. (título mínimo 99%).

Luego de efectuar los tratamientos, la ciruela se colocó en recipientes cerrados herméticamente durante veinticuatro horas para su estabilización.

Se evaluó el calibre de ciruela utilizado, a_w previa al tiernizado y luego de 24 horas, residuos de carozos y sorbato de potasio residual.

4.4. Técnica analítica utilizada para la determinación de sorbato de potasio

Se empleó la técnica International Standard ISO 5519: Fruits, vegetables and derived products - Determination of sorbic acid content. Second edition 2008-02-15. Modificada por INTI MENDOZA Centro Regional Multipropósito (Procedimiento específico Determinación de ácido sórbico PE08.0-R11. Revisión N° 11, última revisión 02/12/2013).

Durante la aplicación de la técnica se redujeron los volúmenes de las soluciones utilizadas para disminuir la cantidad de insumos empleados, los costos y la contaminación generada al medio ambiente.

4.4.1. Principio

Se homogeneizó la ciruela deshidratada tiernizada y se extrajo cuantitativamente el sorbato de potasio por destilación con arrastre de vapor.

El sorbato de potasio presente en el destilado se determinó mediante una lectura espectrofotométrica en el rango UV.

4.4.2. Alcance

La técnica se aplicó para la determinación de 70 a 2.000 ppm de sorbato de potasio en ciruela deshidratada tiernizada.

4.4.3. Equipos

- Balanza analítica Acculab Vicon (precisión $\pm 0,001$ g).
- Espectrofotómetro Marca ÚNICO Modelo SQ-3802 para realizar lecturas a 256 nm, con cubetas de cuarzo de longitud de paso óptico de 10 mm.
- Aparato de destilación por arrastre con vapor (Figura 6).
- Material de vidrio.

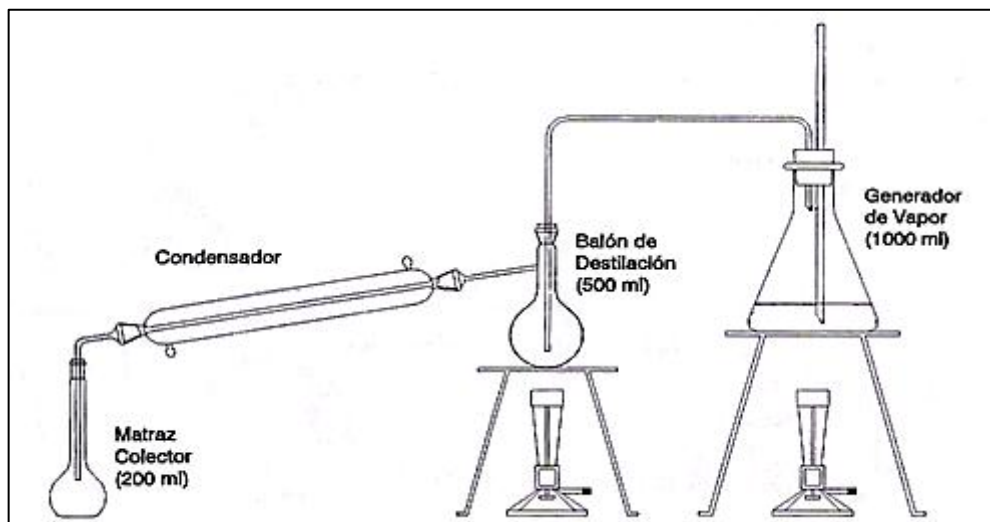


Figura 6: Equipo de destilación por arrastre.

4.4.4. Reactivos

- a) Ácido tartárico cristalino p.a.
- b) Material de referencia para la curva: sorbato de potasio p.a. pureza 99%.
- c) Bicarbonato de sodio (NaHCO_3) p.a.
- d) Sulfato cúprico pentahidratado ($\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a.
- e) Soluciones de sorbato de potasio:
 1. **Solución patrón madre de sorbato de potasio de 1000 mg/l:** se diluyó 0,665 g de sorbato de potasio p.a. en 100 ml de agua destilada en un matraz de 500 ml, se enrasó con agua destilada. La vida útil de esta solución es de 2 meses.
 2. Soluciones patrones de trabajo de 20, 50, 70, 100, 150, 200, 250 y 300 mg/l de sorbato de potasio:
 - **Preparación de las soluciones de 20, 50 y 70 mg/l:** se midieron 2, 5 y 7 ml de la solución madre de 1000 mg/l, respectivamente. Se transfirieron a un matraz de 100 ml y se enrasaron con agua destilada.
 - **Preparación de las soluciones de 100, 150 y 200 mg/l:** se midieron 10, 15 y 20 ml de la solución madre de 1000 mg/l, respectivamente. Se transfirieron a un matraz de 100 ml y se enrasaron con agua destilada.

- **Preparación de las soluciones de 250 y 300 mg/l:** se midieron 12,5 y 15 ml de la solución madre de 1000 mg/l, respectivamente. Se transfirieron a un matraz de 50 ml y se enrasaron con agua destilada.

f) Solución catalítica de cobre.

En un matraz de 1000 ml se disolvió con 100 ml de agua destilada 0,5 g de NaHCO_3 y 0,001 g de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se enrasó con agua destilada. Esta solución tiene una vida útil de 2 meses conservada a temperatura ambiente.

4.4.5. Preparación de la curva de calibración

Se prepararon soluciones patrones de sorbato de potasio de 20-50-70-100-150-200-250-300 mg/l. Se destilaron 20 ml de las soluciones patrones. Estas soluciones contenían 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/l de sorbato de potasio. Se leyó la absorbancia de los destilados. Se obtuvo la curva de calibración graficando las absorbancias obtenidas en función de la concentración de sorbato de potasio del destilado.

Se evaluó la linealidad de la curva de calibración.

4.4.6. Preparación de la muestra

Se cortaron 100 g de ciruela deshidratada tiernizada y se homogeneizaron 40 g.

4.4.7. Destilación

Se calentó el matraz generador de vapor con 900 ml de agua destilada. Se pesaron 20 g de ciruela deshidratada tiernizada y se introdujeron al balón de destilación con 0,5 g de ácido tartárico y 120 ml de agua destilada. Una vez que el matraz generador de vapor alcanzó la ebullición, se conectó el refrigerante al balón de destilación engler y a éste último el generador de vapor. Simultáneamente se calentaron ambos recipientes para obtener 200 ml de destilado en un matraz de 200 ml, durante un período de tiempo inferior a 30 minutos. Se completó el volumen del matraz con agua destilada.

4.4.8. Determinación

Se midieron 10 ml del destilado obtenido y se colocaron en un tubo de ensayo. Se adicionaron 10 ml de solución catalítica de cobre y se agitó para homogeneizar la solución, la cual permaneció en contacto durante 15 minutos. En forma paralela se realizó un blanco, con 10 ml de agua destilada y 10 ml de la solución catalítica de cobre. Se agitó y permaneció en contacto 15 minutos.

Se midió en el espectrofotómetro la absorbancia de la muestra (A_m) y del blanco (A_b), utilizando una longitud de onda de 256 nm. Siendo la absorbancia final: $A = A_m - A_b$.

Si el contenido de sorbato de potasio de la muestra era superior a la última concentración del intervalo lineal de la curva de calibración, se realizaban diluciones del destilado.

4.4.9. Cálculos y expresión de los resultados

El contenido de sorbato de potasio, se expresó en mg/kg o ppm aplicando la siguiente fórmula:

$$\frac{m_1 \times V \times 10}{m_0 \times V_1}$$

Dónde:

m₀: masa de muestra utilizada en la destilación, en gramos.

m₁: masa de sorbato de potasio, expresada en miligramos por litro de destilado, leída en la curva de calibración.

V: volumen de destilado obtenido, en mililitros (200 ml).

V₁: volumen de destilado utilizado, en mililitros (10 ml o inferior, dependiendo de la dilución efectuada).

4.4.10. Criterio de aceptación o rechazo de los resultados

En muestras sólidas, la diferencia entre los resultados de dos determinaciones realizadas sobre una misma muestra y por un mismo analista, no debe ser superior al 20% de la media en valor relativo.

4.5. Análisis de los resultados

Los resultados obtenidos se analizaron mediante el software estadístico InfoStat (Di Rienzo, *et al.*, 2016). Se efectuaron los siguientes análisis estadísticos: análisis de correlación, análisis de regresión lineal simple y análisis de la varianza (ANAVA) (Balzarini *et al.*, 2011).

4.6. Tabla para estimar el contenido de sorbato de potasio residual

Se efectuó una tabla con los datos experimentales obtenidos para permitirle a los elaboradores estimar el contenido residual de sorbato de potasio en ciruela deshidratada tiernizada, en función de la concentración y del tipo de aplicación realizada.

5. Resultados y discusión

5.1. Materia prima

La humedad promedio de la ciruela d'Agen deshidratada durante su conservación en parva fue de $21 \pm 1\%$ y su a_w $0,682 \pm 0,013$ a $19,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Este parámetro cumple con el Artículo 904 bis - (Resolución Conjunta SPReI N° 169/2013 y SAGyP N° 230/2013) del Código Alimentario Argentino el cual expresa que la fruta desecada no deberá contener más de 25% de agua.

El número de unidades de ciruela deshidratada contenidas en un kilogramo de fruta de acuerdo a la escala del Código Alimentario Argentino Artículo 906 - (Resolución Conjunta SPReI N° 169/2013 y SAGyP N° 230/2013) correspondió a 110/132 unidades/Kg. Según el Comité de Exportadores de Ciruela de Mendoza (CECIM) se denomina calibre "Mediano" a 110/132 - 132/154 unidades de ciruela seca por kg o 50/60 – 60/70 unidades por libra.

5.2. Estandarización del proceso de tiernizado (rehidratación) de la ciruela

Luego del tiernizado y estabilizado, alcanzó una a_w promedio de $0,7819 \pm 0,02$ a $19,1 \pm 0,93^\circ\text{C}$ y una humedad promedio del $30 \pm 1,58\%$. Este contenido de humedad final cumple con el Artículo 904 bis - (Resolución Conjunta SPReI N° 169/2013 y SAGyP N° 230/2013) del Código Alimentario Argentino el cual regula un contenido de agua máximo de 35% para empacar fruta en envases herméticos.

El rendimiento promedio durante el tiernizado de ciruela de calibre mediano fue de $1,08 \pm 0,01$ kg de ciruela deshidratada para obtener 1 kg de ciruela deshidratada tiernizada descarozada. El rendimiento depende de varios factores, en ellos se pueden mencionar: tipo de secado al cual fue sometida la ciruela (sol u horno), calibre, contenido de sólidos solubles, humedad, descarte por defectos y tecnología empleada durante la etapa de descarozado.

El residuo promedio de carozos fue de $13,96 \pm 0,89\%$ con respecto al peso de la ciruela deshidratada.

5.3. Determinación de sorbato de potasio

5.3.1. Curva de calibración de sorbato de potasio p.a.

En el Gráfico 3 se observó que, cuando la concentración de la solución patrón de sorbato de potasio se incrementaba, aumentaba el valor medido en la lectura de la absorbancia. Por lo tanto, se efectuó un análisis de correlación de Pearson (r) y se obtuvo un valor de $r = 1$, lo cual indica asociación positiva.

Se realizó un análisis de regresión lineal simple y se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0,99, lo cual significa que la concentración de sorbato de potasio p.a. explica el 99% de la variabilidad observada en la absorbancia leída por el espectrofotómetro.

Se efectuó una prueba de ajuste del modelo (lack of fit) y se obtuvo un valor de $p = 0,6944$, por lo tanto, al ser $p > 0,05$, el modelo lineal es apropiado para los datos observados.

Ecuación del modelo:

$$Y = 0,08X - 0,0025$$

Dónde:

Y: Valor de absorbancia leída en el espectrofotómetro.

X: Concentración de sorbato de potasio p.a.

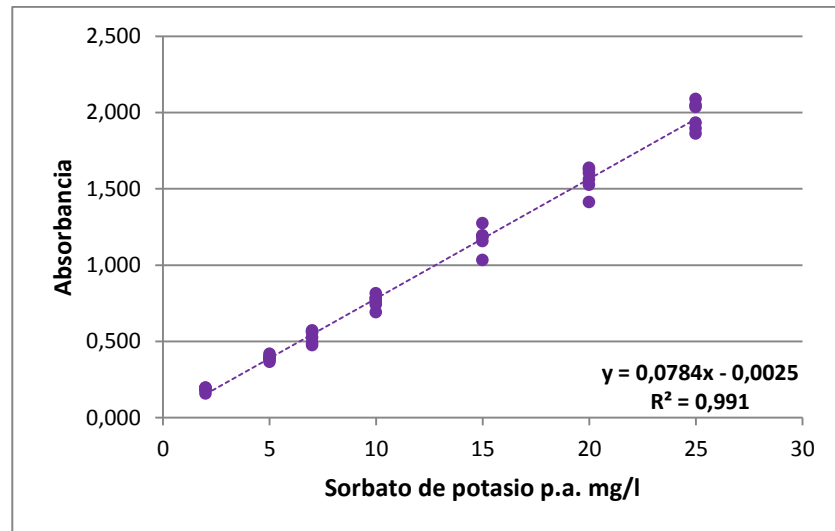


Gráfico 3: Curva de calibración de sorbato de potasio p.a.

5.3.2. Determinación de sorbato de potasio

Se llevó a cabo un análisis de correlación para determinar si existía una asociación entre la concentración de las soluciones aplicadas por inmersión y aspersion y el residuo de sorbato de potasio obtenido en la ciruela deshidratada tiernizada. El coeficiente de correlación de Pearson (r) fue positivo para ambos métodos, presentando un valor de $r = 0,93$ para el método de inmersión y $r = 0,94$ para el de aspersion. Estos coeficientes de correlación fueron similares a los obtenidos por Alagoz *et al.*, 2015 quienes evaluaron la correlación entre soluciones de sorbato de potasio aplicados a damascos rehidratados y los contenidos residuales del conservante en las muestras.

Estos resultados condujeron a la evaluación del ajuste de modelos de regresión lineal a los datos obtenidos para cada método de aplicación.

Método de aplicación de sorbato de potasio por inmersión

Se efectuó un análisis de regresión lineal simple cuyo propósito fue construir un modelo para la estimación de la media de la concentración de sorbato de potasio residual a partir de diferentes concentraciones utilizadas (Gráfico 4).

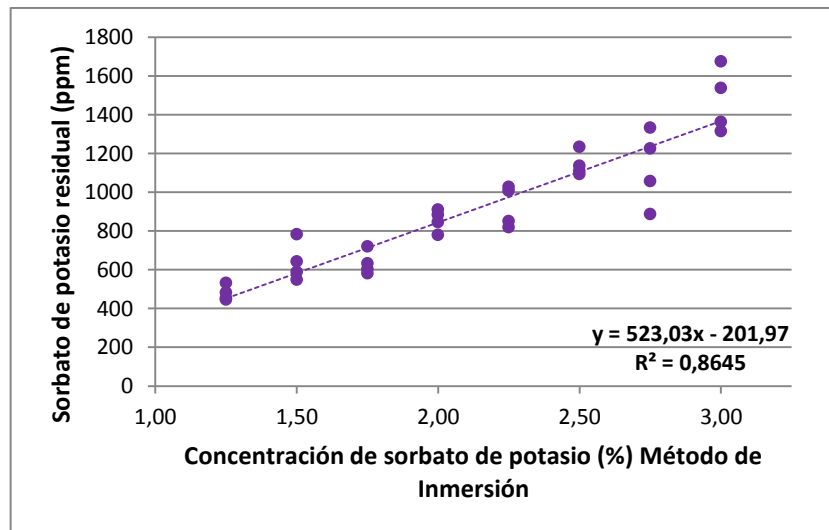


Gráfico 4: Regresión lineal simple para el método de aplicación de sorbato de potasio por inmersión.

El coeficiente de determinación (R^2) para el método de inmersión fue elevado, presentando un valor de 0,86, lo cual indica que la concentración de la solución de sorbato de potasio aplicada, explica el 86% de la variabilidad observada en el sorbato de potasio residual determinado en la ciruela deshidratada tiernizada.

Se efectuó una Prueba de falta de ajuste (lack of fit) y se obtuvo un valor de $p = 0,1041$, por lo tanto, al ser $p > 0,05$, el modelo lineal es apropiado para el conjunto de datos obtenidos.

Ecuación del modelo:

$$Y = 523,03X - 201,97$$

Dónde:

Y: Sorbato de potasio residual (ppm).

X: Concentración de sorbato de potasio p.a.

Se realizó un ANAVA (prueba DGC utilizando $\alpha = 0,01$) de los residuos de sorbato de potasio obtenidos en ciruela deshidratada tiernizada en función de las concentraciones utilizadas. Se obtuvo un valor de $p = 0,0001$, por lo tanto, al ser $p < 0,01$, existieron diferencias significativas, las cuales podían agruparse mediante rangos; soluciones con una concentración entre 1,25 – 1,75% generan residuos comprendidos entre 489 y 641 ppm; 2,00 – 2,25% entre 855 y 926 ppm; 2,50 – 2,75% entre 1126 y 1143 ppm y por último, 3,00% un residuo promedio de 1473 ppm (Gráfico 5).

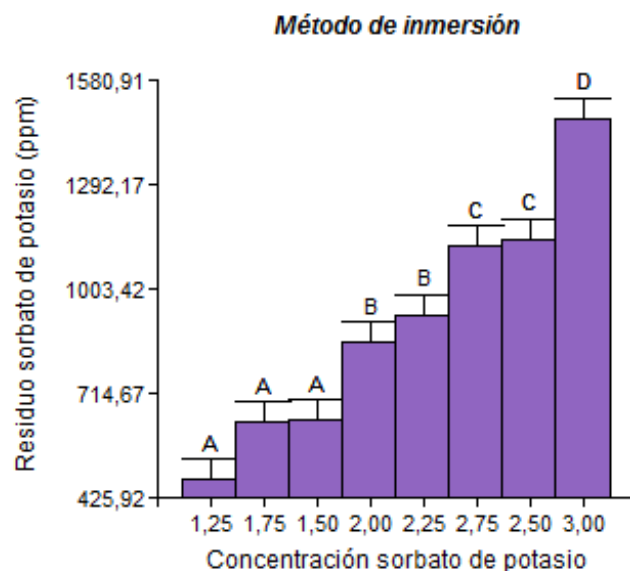


Gráfico 5: ANAVA entre la concentración de sorbato p.a. utilizado y el residuo obtenido en la ciruela deshidratada tiernizada para el método de inmersión.

Método de aplicación por aspersión

Se llevó a cabo un análisis de regresión lineal simple con la finalidad de construir un modelo para la estimación de la media del contenido de sorbato de potasio residual en ciruela deshidratada tiernizada a partir de soluciones con distintas concentraciones del conservante (Gráfico 6).

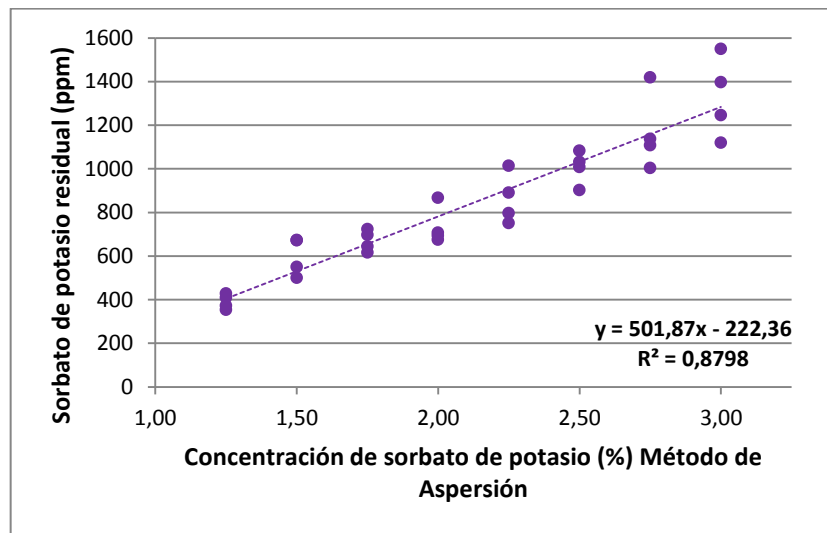


Gráfico 6: Regresión lineal simple para el método de aplicación de sorbato de potasio por aspersión.

El coeficiente de determinación fue de $R^2 = 0,88$, lo cual significa que la concentración de las soluciones aplicadas explica el 88% de la variabilidad observada en el contenido residual de sorbato de potasio en ciruela deshidratada tiernizada.

Se efectuó una Prueba de falta de ajuste (lack of fit), y se obtuvo un valor de $p = 0,7258$, por lo tanto, al ser ($p > 0,05$), el modelo lineal es apropiado para el conjunto de datos obtenido.

Ecuación del modelo:

$$Y = 501,87X - 222,36$$

Dónde:

Y: Sorbato de potasio residual (ppm).

X: Concentración de sorbato de potasio p.a.

Se realizó un ANAVA (prueba DGC utilizando $\alpha = 0,01$) entre las concentraciones de conservante aplicadas y los residuos obtenidos en la ciruela deshidratada tiernizada. Se obtuvo un valor de $p = 0,0001$, por lo tanto, al ser $p < 0,01$, existieron diferencias significativas, las cuales se agruparon mediante rangos: una solución con una concentración de 1,25% generó un residuo promedio de 390 ppm; 1,50 – 2,00% entre 598 y 735 ppm; 2,25 – 2,50% entre 862 y 1006 ppm y por último, 2,75 – 3,00% entre 1166 y 1327 ppm (Gráfico 7).

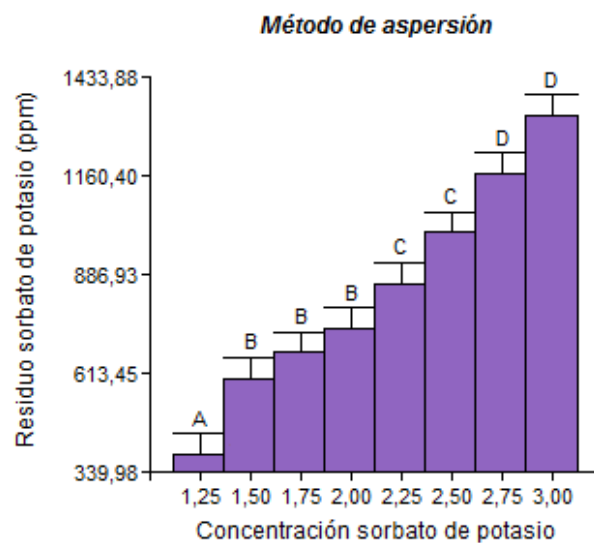


Gráfico 7: ANAVA entre la concentración de sorbato p.a. utilizado y el residuo obtenido en la ciruela deshidratada tiernizada para el método de aspersión.

Al comparar los resultados obtenidos en los ANAVA para el método de aplicación por inmersión y aspersión, pudo observarse que al emplear el método de inmersión se obtenían residuos de sorbato de potasio en la ciruela más elevados que utilizando el método de

aspersión. Por lo tanto, se efectuó un ANAVA para comparar si las diferencias entre métodos de aplicación eran significativas.

Comparación entre métodos de aplicación de sorbato de potasio

Se realizó un ANAVA (prueba LSD de Fisher utilizando $\alpha = 0,05$) y se obtuvo un valor de $p = 0,0272$, por lo tanto, al ser $p < 0,05$, existieron diferencias significativas entre los métodos de aplicación de sorbato de potasio. El método de aplicación por inmersión obtuvo un valor de media (909,47 ppm) mayor que la del método de aspersión (844,11 ppm) (Gráfico 8). Por lo tanto, este resultado permitió concluir que al emplear el método de inmersión, se obtiene una mayor concentración residual de sorbato de potasio en la ciruela deshidratada tiernizada.

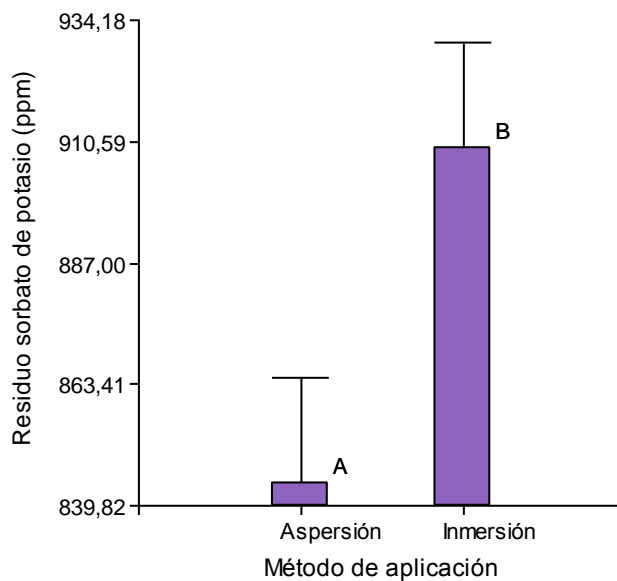


Gráfico 8: ANAVA entre los métodos de aplicación de sorbato de potasio.

5.4. Tabla para estimar el contenido de sorbato de potasio residual

En la Tabla 4 se observan los datos obtenidos para estimar el contenido de sorbato de potasio residual en ciruela deshidratada tiernizada en función de la concentración y aplicación de conservante utilizado. La tabla es válida exclusivamente para ciruela procesada con una humedad final de $30 \pm 1,58\%$ - $a_w 0,7819 \pm 0,02$. Este aspecto es importante, como expusieron Alagoz *et al.*, quienes observaron que en frutas con diferentes contenidos de humedad inmersas en soluciones de sorbato de potasio a igual concentración, aquella que poseía mayor contenido de humedad absorbía más cantidad de conservante. Este fenómeno se debía a que la fruta con mayor contenido de humedad tenía menor contenido de materia seca, por lo tanto, el flujo de la solución de sorbato de potasio era mayor que en la muestra con un menor porcentaje de humedad.

Tabla 4: Tabla para estimar el contenido de sorbato de potasio residual en ciruela deshidratada tiernizada en función de la concentración y aplicación de conservante utilizado.

| Concentración de la solución de sorbato de potasio (%) | Sorbato de potasio residual experimental ppm – mg/kg (promedio y desviación estándar) | Sorbato de potasio residual teórico ppm – mg/kg |
|--|---|---|
| MÉTODO DE INMERSIÓN | | |
| 1,25 | 478,42 ± 39,21 | 451,82 |
| 1,50 | 640,76 ± 102,66 | 582,58 |
| 1,75 | 634,05 ± 61,07 | 713,33 |
| 2,00 | 854,65 ± 56,87 | 844,09 |
| 2,25 | 926,09 ± 106,39 | 974,85 |
| 2,50 | 1143,42 ± 62,75 | 1105,61 |
| 2,75 | 1125,83 ± 195,26 | 1236,36 |
| 3,00 | 1472,53 ± 165,90 | 1367,12 |
| MÉTODO DE ASPERSIÓN | | |
| 1,25 | 389,70 ± 34,41 | 404,98 |
| 1,50 | 598,19 ± 87,55 | 530,44 |
| 1,75 | 668,83 ± 48,96 | 655,91 |
| 2,00 | 734,93 ± 88,46 | 781,38 |
| 2,25 | 862,23 ± 116,63 | 906,85 |
| 2,50 | 1005,79 ± 76,14 | 1032,31 |
| 2,75 | 1166,23 ± 177,66 | 1157,78 |
| 3,00 | 1326,96 ± 186,17 | 1283,25 |

6. Conclusiones

Los resultados obtenidos de la presente investigación permitieron presentar una serie de conclusiones:

Existe una fuerte correlación entre el contenido de sorbato de potasio residual en ciruela deshidratada tiernizada con respecto a la concentración y forma de aplicación del conservante.

Para los métodos de aplicación por inmersión y aspersion, los residuos de sorbato de potasio obtenidos en función de las concentraciones utilizadas, se ajustaron a modelos lineales.

Las concentraciones de las soluciones de sorbato de potasio p.a. y sus respectivos residuos en el producto final se agruparon mediante rangos. Para el método de aplicación por inmersión; soluciones con una concentración entre 1,25 – 1,75% generan residuos comprendidos entre 489 y 641 ppm; 2,00 – 2,25% entre 855 y 926 ppm; 2,50 – 2,75% entre 1126 y 1143 ppm y por último, 3,00% un residuo promedio de 1473 ppm. En el caso del método de aspersion; una solución con una concentración de 1,25% generó un residuo promedio de 390 ppm; 1,50 – 2,00% entre 598 y 735 ppm; 2,25 – 2,50% entre 862 y 1006 ppm y por último, 2,75 – 3,00% entre 1166 y 1327 ppm.

Los métodos de aplicación mediante inmersión y aspersion presentaron diferencias significativas en cuanto a los residuos de sorbato de potasio obtenidos en el producto. El método de aplicación por inmersión obtuvo un valor de media (909,47 ppm) mayor que el del método de aspersion (844,11 ppm). Este resultado permitió concluir que al emplear el método de inmersión, se obtiene una mayor concentración residual de sorbato de potasio en la ciruela deshidratada tiernizada. Es decir, en la aplicación por inmersión se requiere una

menor dosis para obtener la misma concentración final de sorbato en el producto; sin embargo, se recomienda la aplicación de conservante mediante aspersion ya que ésta no modifica la humedad final de la ciruela deshidratada tiernizada.

La tabla obtenida, serviría como herramienta de referencia a productores y elaboradores, para estimar el contenido residual de sorbato de potasio en ciruela deshidratada tiernizada, con una humedad de $30 \pm 1,58\%$ - $a_w 0,7819 \pm 0,02$, en función de la concentración y el tipo de aplicación de conservante utilizado.

Asimismo, el presente trabajo de investigación podría considerarse como un precedente para la modificación del Artículo 916 bis - (Resolución Conjunta SPReI N° 169/2013 y SAGyP N° 230/2013) del Código Alimentario Argentino. El cual regula el tratamiento superficial de frutas desecadas con ácido sórbico o sorbato de potasio, siempre que el contenido residual (expresado en ácido sórbico) no exceda los 100 mg/kg de fruto entero (100 ppm). Concentración que resulta insuficiente para lograr la conservación del producto final. Mediante el análisis bibliográfico llevado adelante en este trabajo se puso de manifiesto que la acción antimicrobiana de los sorbatos se produce entre los 200 y 500 mg/Kg o ppm (0,02 y 0,05%) dependiendo del contenido de humedad de la fruta a conservar. Esto se pudo corroborar en el Codex Alimentarius International Food Standards, el cual establece en la "Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios" (NGAA, CODEX STAN 192-1995) que se permite la utilización de sorbatos (INS 200-203) con un nivel máximo de 500 mg/kg en fruta deshidratada.

Una futura línea de investigación en la elaboración de ciruela deshidratada tiernizada, debería orientarse a la obtención nuevos métodos de conservación que no impliquen la adición de sorbato de potasio. Esto permitiría satisfacer la tendencia del mercado actual que demanda cada vez más productos naturales u orgánicos.

7. Bibliografía

- ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE MEDICAMENTOS, ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA MÉDICA (ANMAT). Ministerio de Salud Presidencia de la Nación. Código Alimentario Argentino. Capítulo XI (actualizado 2013): Artículos: 904 bis, 906 y 916 bis. URL: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp
- ALAGOZ S., TURKYILMAZ M., TAGI S., OZKAN M., 2015. Effects of different sorbic acid and moisture levels on chemical and microbial qualities of sun-dried apricots during storage. Food Chemistry 174 pp 356-364.
- BALZARINI M., DI RIENZO J., TABLADA M., GONZALEZ L., BRUNO C., CÓRDOBA M., ROBLEDO W., CASANOVES F., 2011. Introducción a la bioestadística, Aplicaciones con Infostat en Agronomía. Editorial Brujas. ISBN: 978-987-591-251-9, 383 pp.
- BARÓN, R. I., BOCCACCINI L. A., SÁENZ J. I., 2013. Cosechadora de ciruelas. Facultad Regional San Rafael, Universidad Tecnológica Nacional, San Rafael, Mendoza, Argentina. URL: http://www.edutecne.utn.edu.ar/coini_2013/trabajos/COE13_TC.pdf
- BOLIN H. R., BOYLE F. P., 1967. Use of potassium sorbate, DEPC, and heat for the preservation of prunes at high moisture levels. J. Sci. Fd. Agric. 18, pp 289-291.
- BOLIN H. R., KING A. D., STAFFORD A. E., 1980. Sorbic acid loss from high moisture prunes. Journal of Food Science, 45, pp 1434-1435.

- BRACEY D., HOLYOAK C. D., COOTE P. J., 1998. Comparison of the inhibitory effect of sorbic acid and amphotericin B on *Saccharomyces cerevisiae*: is growth inhibition dependent on reduced intracellular pH?. *Journal of Applied Microbiology*, 85, pp 1056-1066.
- BUREAU NATIONAL INTERPROFESSIONEL DU PRUNEAU, 1994. Séché prune d'ente, Les conseils du service technique national du prune citado en GAJARDO MUÑOZ C. A., 2003.
- CHICHESTER D. F., TANNER F. W., 1973. Chapter 3: Antimicrobial Food Additives – Sorbic Acid and its salts. *CRC Handbook of Food Additives, Second Edition, Volume I*. Edited by FURIA T. E. CRC Press ISBN 9780849305429. 1016 pp.
- COBIANCHI D., BERGAMINI A., CORTESI A., 1988. *El ciruelo*. Ediciones Mundi-Prensa, España. 281 pp.
- CODEX ALIMENTARIUS International Food Standards. Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios (NGAA). URL: http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCODEX%2BSTAN%2B192-1995%252FCXS_192e.pdf
- COMITÉ DE EXPORTADORES DE CIRUELA DE MENDOZA (CECIM). Cámara de Comercio Exterior de Cuyo. URL: <http://www.ccecuyo.com.ar/nodos/ver/comite-de-exportadores-de-ciruela-de-mendoza>

- DI RIENZO J.A., CASANOVES F., BALZARINI M.G., GONZALEZ L., TABLADA M., ROBLEDO C.W. InfoStat versión 2016. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL: <http://www.infostat.com.ar>
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY JOURNAL (EFSA), 2015. Scientific opinion on the re-evaluation of sorbic acid (E 200), potassium sorbate (E 202) and calcium sorbate (E 203) as food additives, 13(6):4144 pp 91.
- EVALUATIONS OF THE JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES (JECFA). Sorbic Acid. Evaluation year: 1973. Tox Monograph: FAS 5/NMRS 53A-JECFA 17/121. Specification: COMPENDIUM ADDENDUM 12/FNP 52 Add. 12/68 (METALS LIMITS) (2004). FAO JECFA Monographs 1 vol.3/401. URL: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/PrintPreview.aspx?chemID=2443>
- FERRAND C., MARC F., FRITSCH P., SAINT BLANQUAT G. D., 2000. Influence of various parameters on the browning of potassium sorbate in the presence of amines. Food Additives and Contaminants, 17, pp 947-956.
- FREESE E., LEVIN B. C., 1978. Action mechanism of preservatives and antiseptics. In: Developments in industrial microbiology. Ed. Underkrofler LA. Society for Industrial Microbiology, Washington, DC, 207 citado en STOPFORTH J., *et al.*, 2005 y citado en EFSA Journal, 2015..
- GAJARDO MUÑOZ C. A., 2003. Mejoramiento en la eficiencia de la aplicación del ácido sórbico o sus al, en la ciruela tiernizada. Universidad Tecnológica Metropolitana. Facultad de Ciencias Naturales Matemáticas y del Medio Ambiente.

Escuela de Industria Alimentaria. Santiago, Chile. Trabajo de titulación para optar al título de Ingeniero en Industria Alimentaria, 109 pp.

- GEANKOPLIS C. J., 1998. Procesos de transporte y operaciones unitarias, Compañía editorial Continental S.A. DE C.V., tercera edición, México, 1008 pp.
- INSTITUTO DE DESARROLLO RURAL, MENDOZA – ARGENTINA, 2016/17. Pronóstico de cosecha frutícola, campaña 2016/17. URL: <http://www.idr.org.ar/wp-content/uploads/2016/12/Informe-pronostico-2016-17-1.pdf>
- INSTITUTO DE DESARROLLO RURAL, MENDOZA – ARGENTINA, 2015. Informe por producto: Panorama del Sector Ciruela Deshidratada de Mendoza. URL: <http://www.idr.org.ar/wp-content/uploads/2016/04/Panorama-Ciruela-deshidratada-2015-.pdf>
- INSTITUTO DE DESARROLLO RURAL, MENDOZA – ARGENTINA, 2010. Ciruela para industria, censo frutícola provincial 2010, Mendoza – Argentina. URL: <http://www.idr.org.ar/wp-content/uploads/2012/07/Informe-Ciruela-Industria.pdf>
- INTERNATIONAL STANDARD ISO 5519: Fruits, vegetables and derived products - Determination of sorbic acid content. Second edition 2008-02-15.
- KITANO K., FUKUKAWA T., OHTSUJI Y., MASUDA T., YAMAGUCHI H., 2002. Mutagenicity and DNA – damaging activity caused by decomposed products of potassium sorbate reacting with ascorbic acid in the presence of Fe salt. Food and Chemical Toxicology, 40, pp 1589-1594 citado en EFSA Journal, 2015.

- KOUASSL Y., SHELEF L. A., 1995. Listeriolysin O secretion by *Listeria monocytogenes* in the presence of cysteine and sorbate. *Letters in Applied Microbiology*, 20, pp 295-299.
- LÜCK E., JAGER M., 1997. *Antimicrobial Food Additives: Characteristics, Uses, Effects*. 2nd revised and enlarged edition, Springer Science & Business Media. 262 pp.
- MAGA J. A., TU A. T., 1995. *Food additive toxicology*. New York: Marcel Dekker ISBN: 0824792459. 542 pp.
- MANUAL DE CALIDAD EN LOS PROCESOS DE COSECHA Y SECADO A SOL PARA CIRUELAS SECAS DE CHILE, 2012. URL: http://www.fedefruta.cl/pdf/manual_ciruelas.pdf
- MORALES FRIETTE R., 1971. Tiernización de ciruela d' Agen (*Prunus domestica* l. variedad d' Agen), con variaciones de pre-tratamiento en la deshidratación y empleo de sorbato de potasio como estabilizador. Tesis para optar al grado de licenciado en Agronomía. Facultad de Agronomía, Escuela de Agronomía, Universidad de Chile, Santiago de Chile, 64 pp.
- MRAK E.M., PERRY R.L., 1948. Dehydrating prunes California Agricultural Experiment Station, circular 383. The College of Agricultural University of California, Berkeley, USA, 11 pp citado en GAJARDO MUÑOZ, 2003.
- NAMIKI M., OSAWA T., ISHIBASHI H., NAMIKI K., TSUJI K., 1981. Chemical aspects of mutagen formation by sorbic acid-sodium nitrite reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29, pp 407-411 citado en EFSA Journal, 2015.

- NAMIKI M., UDAKA S., OSAWA T., TSUJI K., KADA T., 1980. Formation of mutagens by sórbico acid-nitrite reaction: effects of reaction conditions on biological activities. *Mutation Research*, 73, pp 21-28 citado en *EFSA Journal*, 2015.
- NURY F. S., MILLER M. W., BREKKE J. E., 1960. Preservative effect of some antimicrobial agents on high-moisture dried fruits. *Journal Food Technology*, 14, pp 113-115 citado en LUCK y JAGER, 1997).
- PRICE, W. E., SABAREZ, H., LAAJOKI, L. G. & WOOLF, L. A., 1997. Dehydration of prunes: Kinetic aspects. *Agro Food Industry Hi-Tech*, 8 (6), pp 29-33.
- PRIMO YÚFERA E., 1982. *Química Agrícola III Alimentos*, Editorial Alhambra, México, ISBN: AL1810653.
- PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DETERMINACIÓN DE ÁCIDO SÓRBICO PE08.0-R11. Revisión N° 11, última revisión 02/12/2013. INTI MENDOZA Centro Regional Multipropósito.
- SOFOS J N., PIERSON M. D., BLOCHER J. C., BUSTA F. F., 1986. Review: Mode of action of sorbic acid on bacterial cells and spores. *International Journal of Food Microbiology*, 3 pp 1-17.
- SOFOS J. N., 1989. *Sorbate food preservatives*. CRC Press, Boca Raton, FL. Citado en *EFSA Journal*, 2015.
- SOFOS J. N., 2000. Chapter 23: Sorbic Acid. *Natural Food Antimicrobial Systems*. Editor Naidu A. S. CRC Press Boca Ratón London New York Washington DC. ISBN 0-8493-2047-X. 818 pp.

- SOFOS J. N., PIERSON M. D., BLOCHER J. C., BUSTA F. F., 1986. Review Mode of action of sorbic acid on bacterial cells and spores. *International Journal of Food Microbiology*. Volume 3, Issue 1, pp 1-17.
- SOMOGYI L. P., 2005. Chapter 21: Plums and Prunes. *Processing Fruits Science and Technology Second Edition*. Editors Barret D. M., Somogyi L. P., Ramaswami H. CRC Press Boca Raton London New York Washington, D.C. ISBN 0-8493-1478-X. 841 pp.
- STAFFORD A. E., 1976. Rapid analysis of potassium sorbate in dried prunes by ultraviolet or colorimetric procedures. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 4, pp 894–895.
- STOPFORTH J. D., SOFOS J. N., BUSTA F. F., 2005. Chapter 3: Sorbic acid and sorbates. *Antimicrobials in Food, Third Edition*. Edited by Davidson P. M., Sofos J. N., Branen A. L. CRC Press, Boca Raton, FL, 49-91 ISBN 9780824740375, 720 pp.
- TORRES J. A., BOUZAS J. O., KAREL M., 1989. Sorbic acid stability during processing and storage of an intermediate moisture cheese analog. *Journal of Food Processing and Preservation*, 13, pp 409–415.
- U.C.C.A. UNIVERSITY OF CALIFORNIA COOPERATIVE AGRICULTURE, 1981. *Prune orchard management*, Berkeley, California, Agricultural Science Publication, USA.
- URFALINO D. P., WORLOCK, J., 2014. Optimización de hornos industriales para deshidratado de ciruelas. *Revista de Investigaciones Agropecuarias (RIA)*, Vol. 40, N.º 1, pp 1-7. URL: <http://ria.inta.gov.ar/wp-content/uploads/2014/02/art.5optimizacion-Urfalino.pdf>

- URFALINO D. P., 2013. Etapas de proceso para la obtención de ciruelas pasas variedad d'Agén. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. URL: <http://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-inta- ciruelas pasas.pdf>
- URFALINO D. P., QUIROGA A., WORLOCK J., 2009. Calidad microbiológica en ciruelas deshidratadas al sol (Póster). Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. 15, 16 y 17 de Abril de 2009, Córdoba, Argentina. Libro de resúmenes: Actas volumen II, HP-1, pp 244, ISBN: 978-987-24620-2-4.
- USDA UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE, National Nutrient Database for Standard Reference, 2016. Basic Report 09291, Plums, dried (prunes), uncooked. URL: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2364?n1=%7BQv%3D1%7D&fgcd=&man=&lfacet=&count=&max=50&sort=default&qlookup=prunes&offset=&format=Abridged&new=&measureby=&ds=&Ov=1&qt=&qp=&qa=&qn=&q=&ing=>
- YARRAMRAJU S., AKURATHI V., WOLFS K., VAN SCHEPDAEL A., HOOGMARTENS J., ADAMS E., 2007. Investigation of sorbic acid volatile degradation products in pharmaceutical formulations using static headspace gas chromatography. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 44, pp 456-463.

8. Anexo

8.1. Solubilidad del ácido sórbico y sorbato de potasio

Tabla 5: Solubilidad (%) del ácido sórbico y sorbato de potasio. Fuente: Stopforth, *et al.*, 2005.

| Solvente | Ácido sórbico | Sorbato de potasio |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| Agua 20°C (pH 3,1) | 0,15 | 58,20 |
| Agua 20°C (pH 4,4) | 0,22 | - |
| Agua 20°C (pH 5,9) | 1,02 | - |
| Agua 50°C | 0,55 | 61,00 |
| Agua 100°C | 4,00 | 64,00 |
| Aceite de maíz 20°C | 0,08 | 0,01 |
| Aceite de maíz 50°C | 2,00 | 0,03 |
| Aceite de soja 20°C | 0,52 | - |
| Aceite de semilla de algodón 20°C | 1,00 | 0,01 |
| Solución de sacarosa 10% | 0,15 | 58,00 |
| Solución de sacarosa 40% | 0,10 | 45,00 |
| Solución de sacarosa 60% | 0,08 | 28,00 |
| Solución NaCl 5% | 0,11 | 47,00 |
| Solución NaCl 10% | 0,07 | 34,00 |
| Solución NaCl 15% | 0,04 | 12,00-15,00 |
| Ácido acético glacial | 11,50-12,30 | - |
| Ácido láctico 85,5% | 2,25 | - |
| Ácido cítrico 50% | 0,26 | - |
| Ácido fosfórico 85% | 0,12 | - |
| Etanol 5% | 0,16 | 57,40 |
| Etanol 20% | 0,29 | 54,60 |
| Etanol 50% | - | 45,30 |
| Etanol 95% | 12,60-14,50 | 6,50 |
| Etanol 100% | 12,90-14,80 | 2,00 |
| Propilenglicol 20°C | 0,02 | 55,00 |
| Propilenglicol 50°C | 0,05 | 48,00 |
| Propilenglicol 100°C | 5,50 | 20,00 |
| Pentano 25°C | 0,15 | - |
| Pentano 50°C | 0,60 | - |
| Pentano 75°C | 1,80 | - |
| Benceno 25°C | 2,34 | <0,01 |
| Benceno 50°C | 8,14 | - |
| Benceno 75°C | 24,00 | - |
| Éter etílico 20°C | 5,00-5,30 | 0,10 |
| Glicerol 20°C | 0,31 | 0,20 |
| Acetona 20°C | 9,20 | 0,10 |
| Metanol 20°C | 12,90 | 16,00 |
| Ciclohexano 20°C | 0,28 | - |
| Tetracloruro de carbono 20°C | 1,30 | <0,01 |

8.2. Determinación de humedad (Método de Dean Stark)

La determinación de humedad es un método de destilación directa. Implica la destilación a reflujo del alimento con un líquido inmiscible en agua, menos denso y con un punto de ebullición más elevado (benceno, tolueno o xileno).

El aparato se diseña de manera tal que el agua contenida en el alimento y el solvente se volatilizan en el balón, se condensan en el refrigerante y caen en el colector (trampa graduada de Dean Stark).

El agua (al ser más densa que el solvente) permanece en la parte inferior del tubo graduado (colector), y el exceso de solvente refluye y vuelve a caer en el balón.

Procedimiento:

- Limpiar y secar perfectamente el equipo. Pesar la muestra (10 gramos).
- Agregar 50-70 ml de solvente (cualquiera de los mencionados anteriormente).
- Calentar el balón hasta ebullición (preferentemente con manto eléctrico debido a la inflamabilidad del solvente) durante 1 hora 30 minutos. Si quedan gotas de agua en el refrigerante, se deben verter dentro del colector graduado con ayuda de una pequeña cantidad de solvente.
- Medir el volumen de agua en el colector graduado y expresarlo como porcentaje de humedad.

En la Figura 7 se puede observar el aparato de Dean Stark para la medición de humedad.



Figura 7: Aparato de Dean Stark.

8.3. Determinación de actividad acuosa (a_w)

La actividad acuosa mide la relación que existe entre la presión de vapor de un alimento y la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura. Según las siguientes ecuaciones:

$$a_w = \frac{P}{P_s}$$

$$\% RH = 100 \times a_w$$

Dónde:

P = presión parcial en la superficie del producto.

P_s = presión de saturación.

% RH = humedad relativa por ciento.

La a_w se determina en un ambiente con temperatura estable (20°C), para lograr resultados exactos y reproducibles.

Procedimiento:

- Cortar la muestra en trozos.
- Colocar en cápsula plástica PS-40, llenar hasta la mitad de su altura, cerrar y dejar en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente. La muestra intercambia humedad con el aire contenido en la cápsula hasta alcanzar el equilibrio.
- Colocar la cápsula en el equipo y medir utilizando el programa “ a_w quick” (modo rápido). El proceso de equilibrio se monitorea midiendo la humedad relativa y la temperatura del aire alrededor del producto. El programa de lectura presenta un error inferior a $\pm 0,005 a_w$.

En la Figura 8 se puede observar el equipo Rotronic Hygropalm para medición de a_w .



Figura 8: Equipo Rotronic Hygropalm para medición de a_w .

8.4. Resultados Infostat

8.4.1. Curva de calibración

Coefficientes de correlación

Correlación de Pearson: Coeficientes\probabilidades

| | Absorbancia Soluc. | sorbato de potasio |
|-------------|--------------------|--------------------|
| Absorbancia | 1,00 | 0,00 |
| Soluc. | 1,00 | 1,00 |

Análisis de regresión lineal

| Variable | N | R ² | R ² Aj | ECMP | AIC | BIC |
|-------------|----|----------------|-------------------|---------|---------|---------|
| Absorbancia | 42 | 0,99 | 0,99 | 4,0E-03 | -114,06 | -108,85 |

Coeficientes de regresión y estadísticos asociados

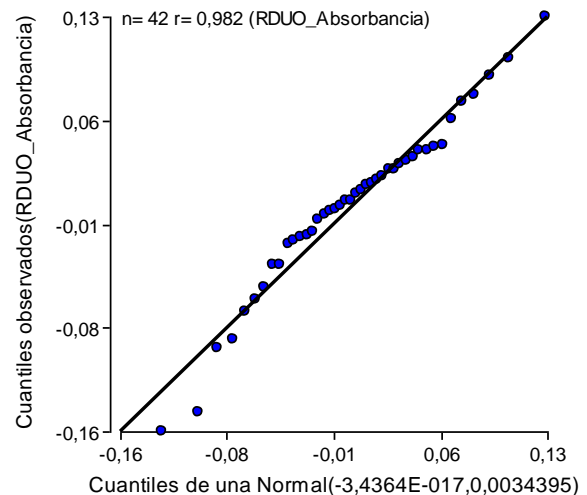
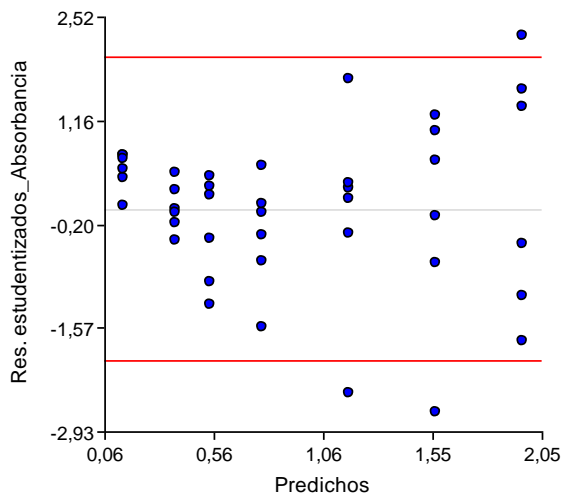
| Coef | Est. | E.E. | LI (95%) | LS (95%) | T | p-valor | CpMallows | VIF |
|--------|----------|---------|----------|----------|-------|---------|-----------|------|
| const | -2,5E-03 | 0,02 | -0,04 | 0,03 | -0,15 | 0,8829 | | |
| Soluc. | 0,08 | 1,2E-03 | 0,08 | 0,08 | 66,31 | <0,0001 | 4290,96 | 1,00 |

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

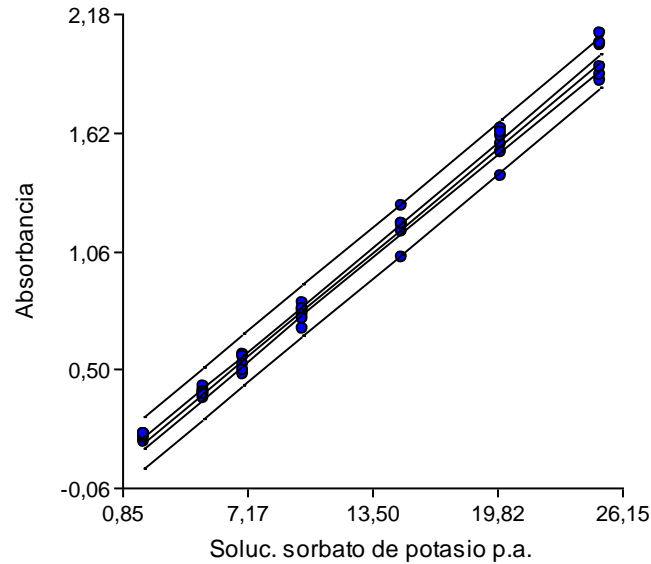
| F.V. | SC | gl | CM | F | p-valor |
|---------------------------|-------|----|---------|---------|---------|
| Modelo. | 15,50 | 1 | 15,50 | 4397,19 | <0,0001 |
| Soluc. sorbato de potasio | 15,50 | 1 | 15,50 | 4397,19 | <0,0001 |
| Error | 0,14 | 40 | 3,5E-03 | | |
| Lack of Fit | 0,01 | 5 | 2,3E-03 | 0,61 | 0,6944 |
| Error Puro | 0,13 | 35 | 3,7E-03 | | |
| Total | 15,64 | 41 | | | |

Verificación de supuestos del ANAVA para la curva de calibración

El modelo lineal del ANAVA plantea 3 supuestos que deben cumplirse para que los valores de p reportados sean válidos: independencia entre términos de error aleatorio, distribución normal de los términos de error aleatorio, con esperanza cero y homogeneidad de varianza.



Recta ajustada, bandas de confianza y predicción para la curva de calibración



8.4.2. Método de aplicación por inmersión

Coefficientes de correlación

Correlación de Pearson: Coeficientes\probabilidades

| | Concentración | Residuo (ppm) |
|---------------|---------------|---------------|
| Concentración | 1,00 | 0,00 |
| Residuo (ppm) | 0,93 | 1,00 |

Análisis de regresión lineal

| Variable | N | R ² | R ² Aj | ECMP | AIC | BIC |
|----------|----|----------------|-------------------|----------|--------|--------|
| Residuo | 32 | 0,86 | 0,86 | 17467,23 | 402,48 | 406,87 |

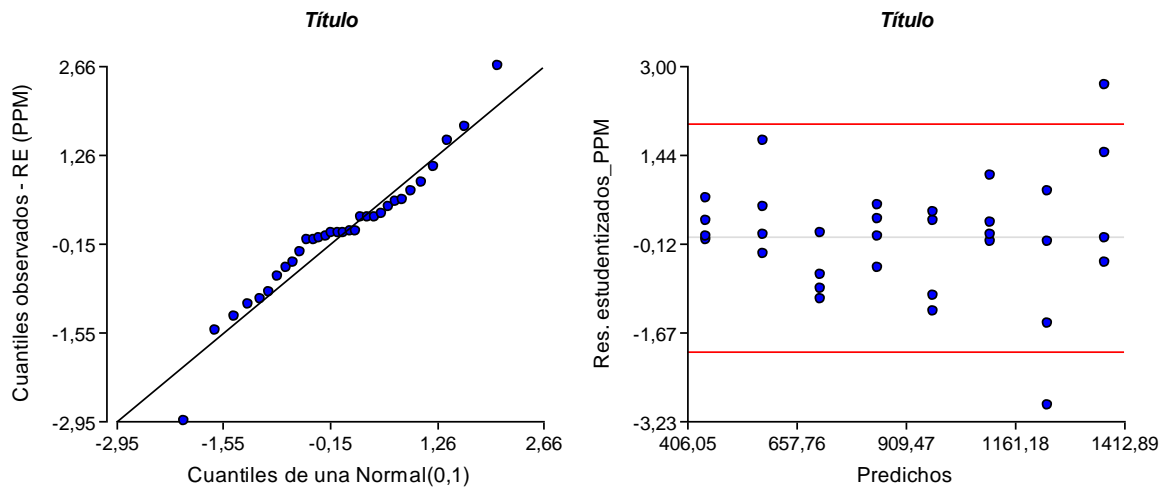
Coefficientes de regresión y estadísticos asociados

| Coef | Est. | E.E. | LI (95%) | LS (95%) | T | p-valor | CpMallows | VIF |
|-------|---------|-------|----------|----------|-------|---------|-----------|------|
| const | -201,97 | 83,22 | -371,92 | -32,03 | -2,43 | 0,0214 | | |
| Conc. | 523,03 | 37,81 | 445,81 | 600,25 | 13,83 | <0,0001 | 186,21 | 1,00 |

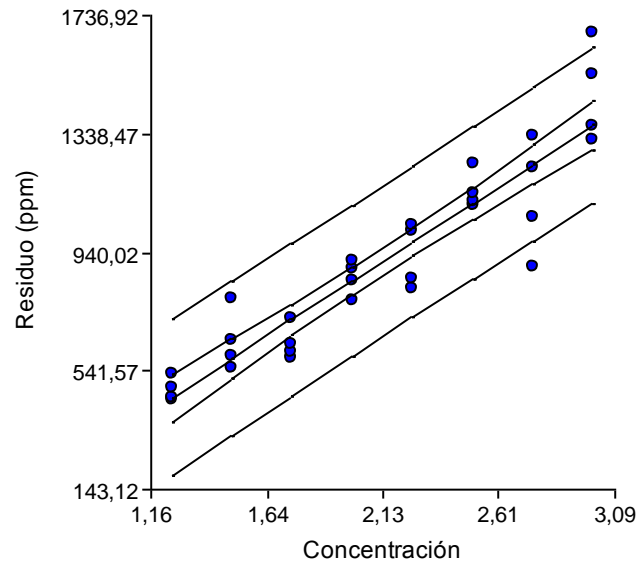
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

| F.V. | SC | gl | CM | F | p-valor |
|---------------|------------|----|------------|--------|---------|
| Modelo. | 2872408,37 | 1 | 2872408,37 | 191,35 | <0,0001 |
| Concentración | 2872408,37 | 1 | 2872408,37 | 191,35 | <0,0001 |
| Error | 450334,38 | 30 | 15011,15 | | |
| Lack of Fit | 150498,77 | 6 | 25083,13 | 2,01 | 0,1041 |
| Error Puro | 299835,62 | 24 | 12493,15 | | |
| Total | 3322742,75 | 31 | | | |

Verificación de supuestos del ANAVA para el método de aplicación de sorbato de potasio por inmersión



Recta ajustada, bandas de confianza y predicción para el método de aplicación por inmersión



Análisis de la varianza

| METODO | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----------|----------|----|----------------|-------------------|-------|
| Inm. 1,00 | PPM | 31 | 0,90 | 0,87 | 12,32 |

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

| F.V. | SC | gl | CM | F | p-valor |
|---------------|------------|----|-----------|-------|---------|
| Modelo. | 2802512,82 | 7 | 400358,97 | 30,86 | <0,0001 |
| Concentración | 2802512,82 | 7 | 400358,97 | 30,86 | <0,0001 |
| Error | 298427,89 | 23 | 12975,13 | | |
| Total | 3100940,71 | 30 | | | |

Test:DGC Alfa=0,01 PCALT=218,0776

Error: 12975,1256 gl: 23

| CONCENTRACION | Medias | n | E.E. | |
|---------------|---------|---|-------|---|
| 1,25 | 489,25 | 3 | 65,77 | A |
| 1,75 | 634,05 | 4 | 56,95 | A |
| 1,50 | 640,76 | 4 | 56,95 | A |
| 2,00 | 854,65 | 4 | 56,95 | B |
| 2,25 | 926,09 | 4 | 56,95 | B |
| 2,75 | 1125,83 | 4 | 56,95 | C |
| 2,50 | 1143,42 | 4 | 56,95 | C |
| 3,00 | 1472,53 | 4 | 56,95 | D |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

8.4.3. Método de aplicación por aspersión

Coefficientes de correlación

Correlación de Pearson: Coeficientes\probabilidades

| | Concentración | Residuo (ppm) |
|---------------|---------------|---------------|
| Concentración | 1,00 | 0,00 |
| Residuo (ppm) | 0,94 | 1,00 |

Análisis de regresión lineal

| Variable | N | R ² | R ² Aj | ECMP | AIC | BIC |
|----------|----|----------------|-------------------|----------|--------|--------|
| Residuos | 32 | 0,88 | 0,88 | 13965,55 | 395,43 | 399,83 |

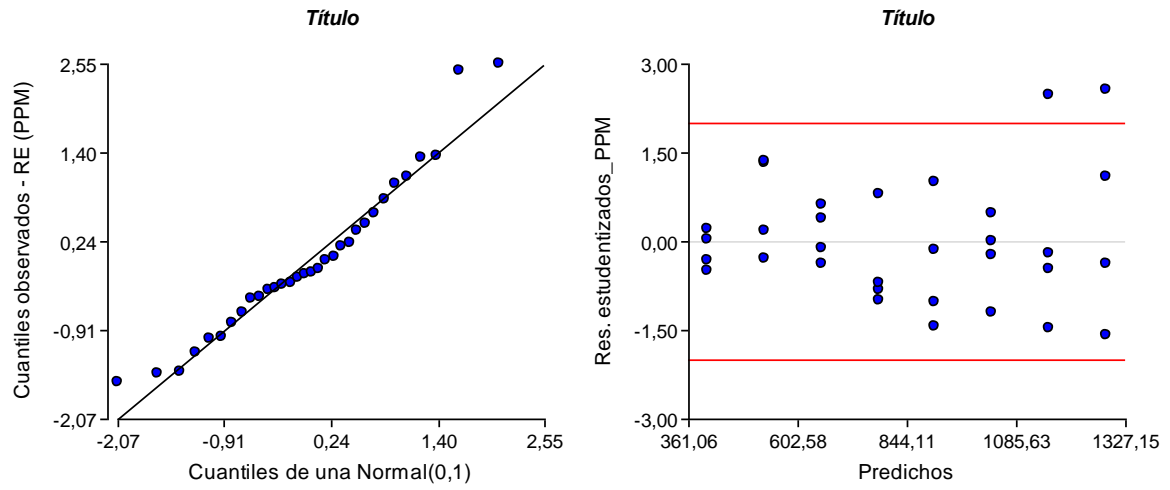
Coefficientes de regresión y estadísticos asociados

| Coef | Est. | E.E. | LI(95%) | LS(95%) | T | p-valor | CpMallows | VIF |
|-------|---------|-------|---------|---------|-------|---------|-----------|------|
| const | -222,36 | 74,54 | -374,60 | -70,12 | -2,98 | 0,0056 | | |
| Conc. | 501,87 | 33,87 | 432,69 | 571,04 | 14,82 | <0,0001 | 213,50 | 1,00 |

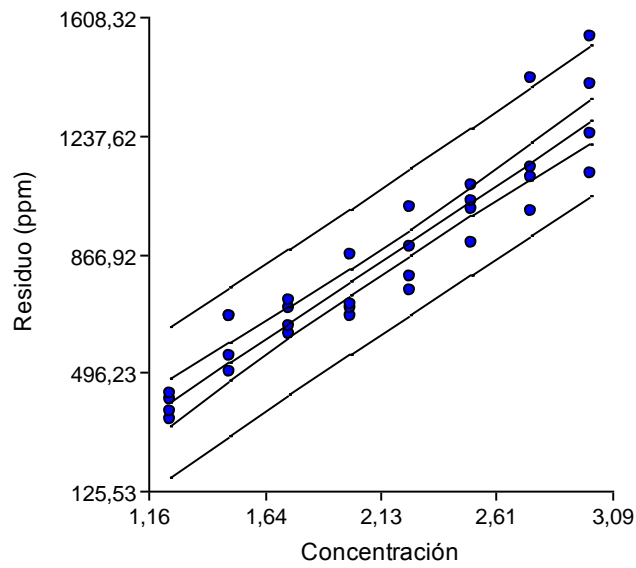
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

| F.V. | SC | gl | CM | F | p-valor |
|---------------|------------|----|------------|--------|---------|
| Modelo. | 2644631,68 | 1 | 2644631,68 | 219,55 | <0,0001 |
| Concentración | 2644631,68 | 1 | 2644631,68 | 219,55 | <0,0001 |
| Error | 361372,57 | 30 | 12045,75 | | |
| Lack of Fit | 47290,70 | 6 | 7881,78 | 0,60 | 0,7258 |
| Error Puro | 314081,88 | 24 | 13086,74 | | |
| Total | 3006004,25 | 31 | | | |

Verificación de supuestos del ANAVA para el método de aplicación de sorbato de potasio por aspersión



Recta ajustada, bandas de confianza y predicción para el método de aplicación por aspersión



Análisis de la varianza

| METODO | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----------|----------|----|----------------|-------------------|-------|
| Asp. 2,00 | PPM | 32 | 0,90 | 0,87 | 13,55 |

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

| F.V. | SC | gl | CM | F | p-valor |
|---------------|------------|----|-----------|-------|---------|
| Modelo. | 2691922,37 | 7 | 384560,34 | 29,39 | <0,0001 |
| CONCENTRACION | 2691922,37 | 7 | 384560,34 | 29,39 | <0,0001 |
| Error | 314081,88 | 24 | 13086,74 | | |
| Total | 3006004,25 | 31 | | | |

Test:DGC Alfa=0,01 PCALT=219,0137

Error: 13086,7449 gl: 24

| CONCENTRACION | Medias | n | E.E. | |
|---------------|---------|---|-------|---|
| 1,25 | 389,70 | 4 | 57,20 | A |
| 1,50 | 598,19 | 4 | 57,20 | B |
| 1,75 | 668,83 | 4 | 57,20 | B |
| 2,00 | 734,93 | 4 | 57,20 | B |
| 2,25 | 862,23 | 4 | 57,20 | C |
| 2,50 | 1005,79 | 4 | 57,20 | C |
| 2,75 | 1166,23 | 4 | 57,20 | D |
| 3,00 | 1326,96 | 4 | 57,20 | D |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

8.4.4. Comparación entre métodos de aplicación de sorbato de potasio**Análisis de la varianza**

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|----------------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| Residuo sorbato de potasio | 64 | 0,87 | 0,87 | 13,18 |

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

| F.V. | SC | gl | CM | F | p-valor | Coef |
|----------------------|------------|----|------------|--------|---------|--------|
| Modelo | 5583040,06 | 2 | 2791520,03 | 209,18 | <0,0001 | |
| Método de aplicación | 68352,01 | 1 | 68352,01 | 5,12 | 0,0272 | |
| Conc. sorbato de k | 5514688,04 | 1 | 5514688,04 | 413,23 | <0,0001 | 512,45 |
| Error | 814058,96 | 61 | 13345,23 | | | |
| Total | 6397099,02 | 63 | | | | |

Test:LSD Fisher Alfa=0,05 DMS=57,74989

Error: 13345,2288 gl: 61

| Método de aplicación | Medias | n | E.E. | |
|----------------------|--------|----|-------|---|
| Asp. 2,00 | 844,11 | 32 | 20,42 | A |
| Inm. 1,00 | 909,47 | 32 | 20,42 | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)