

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Revista de la Universidad Flacso Andes
Año VII, No. 2, Julio 2008

0001
08
7
2
3

Vol. VII, No. 2, julio 2008

R 6-0001
2008
v. 7
n. 2
p. 3

CASA DE LA CULTURA ECUATORIANA

Revista

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Quito – Ecuador

Vol. VII, N° 2, julio 2008

Casa de la Cultura Ecuatoriana
"Benjamín Carrión"

Presidente:
Dr. Marco Antonio Rodríguez

Secretario General
Ab. José Regato

Editores
Dr. Luis A. Romo S.
Dr. Melio Sáenz

Consejo Editorial:
Dr. Plutarco Naranjo V. M.Sc. Patricio Peñaherrera
Dr. Bruce Hoeneisen M.Sc. Ing. Juan de Dios Alvarado
Dra. Laura Arcos Dr. Rolando Sáenz
Dr. Gabriel Trueba

ISSN: 13903365

Impreso en Ecuador – Printed in Ecuador

E-mail: cee.benjamin carrion@andinanet.net
www.cee.org.ec

REVISTA

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Vol. VII, N° 2, julio 2008



Casa de la Cultura Ecuatoriana
Quito - Ecuador

GUÍA PARA LOS AUTORES

CIENCIA Y TECNOLOGÍA es una revista multidisciplinaria que recoge y publica trabajos de investigación básica y aplicada en los campos de la Física, Química, Biología, Medicina, Agricultura, Ciencias de la Tierra. Se incluyen también revisiones bibliográficas críticas de temas de contenido teórico que benefician a la comunidad científica.

La extensión del trabajo debe ser de 6 a 12 páginas con texto de 13 cm. x 20 cm. escritas a doble espacio. El texto debe ser escrito en estilo sobrio: conciso y claro evitando el uso de palabras y frases imprecisas y debe contener:

RESUMEN (100 a 150 palabras); INTRODUCCIÓN; ($\approx 15\%$ de la extensión del texto); MATERIALES Y MÉTODOS ($\approx 10\%$ al 20%); RESULTADOS incluyendo el análisis de errores ($\approx 20\%$ al 30%); DISCUSIÓN ($\approx 15\%$ al 20%); CONCLUSIONES ($\approx 10\%$) y REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS que deben anotarse con corchetes en el texto ordinalmente y al fin del trabajo sin corchetes también ordinalmente.

Para revistas:

Frankel S. and Mysels R.J., J.Phys. Chem., 84, 2018-2033 (1993) y para libros:
Litter M., FARMACOLOGÍA, 2a Ed., El Ateneo, Buenos Aires, (1961), pp.....

LAS ILUSTRACIONES INCLUYEN: Tablas y Figuras que deben ser enumeradas y presentadas en hojas aparte indicando la ubicación de las mismas en el texto.

En cuanto a los trabajos de investigación teórica cabe anotar que en el contenido y presentación deben sujetarse a los cánones internacionales.

Agradecemos que una copia del trabajo impreso a doble espacio y el disquete sean entregados en la Secretaría General de la CCE. El disquete será devuelto al autor.

Las opiniones expresadas en los trabajos publicados en la revista CIENCIA Y TECNOLOGÍA son de exclusiva responsabilidad de sus autores.

CONTENIDO

Presentación	9
Dr. Luis A. Romo S.	
La Antropología Médica.- La Etnomedicina en el Ecuador	11
Dr. Plutarco Naranjo	
Contribución Didáctica en el Uso de Herramientas de Diseño Experimental en la Optimización de Procesos	25
Ing. Héctor René Álvarez e Ing. Guillermo Salamanca Grosso	
Análisis Electroquímico de Arsénico Inorgánico.....	39
Dr. Patricio Carrera	
Análisis Multivariante de Propiedades Físicas y Químicas de Aceites y Grasas Vegetales del Ecuador.....	51
Ing. Cristian Rojas, Ing. Piero Tripaldi, Ing. Juan de Dios Alvarado	
Aislamiento e Identificación de Bacterias Patogénicas de Productos Cárnicos y Marinos	65
Dr. Milton Rubén Ramos Moya	
Caracterización de Mielles a través del Análisis Factorial Múltiple y Modelamiento PLS Path	77
Ing. Héctor R. Álvarez, Ing. Guillermo Salamanca Grosso	
Calor de respiración de bananos	91
Ing. Juan de Dios Alvarado, Ing. Orlando Coba e Ing. Miguel Ángel Guanaluiza	
Progresos de la Química y Física Molecular	103
Dr. Luis A. Romo S.	
INFORMES CIENTÍFICOS CULTURALES	115
Biocombustibles: Reacciones Catalíticas Que convierten Azúcares de la Biomasa en Combustible y Forraje	117
Dr. Luis A. Romo S.	

PRESENTACIÓN

El cultivo de la ciencia y sus aplicaciones han definido las características de la civilización contemporánea, razón por la que no se debe ignorar o tergiversar el impacto de este quehacer sobre el desarrollo y desenvolvimiento social y cultural de nuestros pueblos.

Se reconoce la necesidad impostergable de institucionalizar la realización de la investigación científica, pero paradójicamente la organización de esta actividad productiva requiere del concurso de verdaderos expertos en esta materia que el país si los tiene, pero que rara vez se los invita a participar en esta actividad que a menudo está bajo la tutela de políticos desconocedores de esta materia.

La Casa de la Cultura Ecuatoriana "Benjamín Carrión" que cumple con su misión de auspiciar el desarrollo de la cultura en todos sus ámbitos *incluyendo el científico*, auspicia la publicación de la Revista de Ciencia y Tecnología que recoge en sus páginas contribuciones sobre temas científicos de actualidad y de directa aplicación para beneficio colectivo.

La Casa de la Cultura Ecuatoriana reitera su invitación a los investigadores científicos para que ofrezcan sus contribuciones para el conocimiento y beneficio de sus colegas y las instituciones de educación superior.

Dr. Luis A. Romo

LA ANTROPOLOGIA MÉDICA LA ETNOMEDICINA EN EL ECUADOR

Dr. Plutarco Naranjo
Universidad Andina "Simón Bolívar", Quito

La Antropología, en su acepción más amplia, es la ciencia que estudia al hombre en diversos aspectos. Consiste en la observación, descripción e interpretación de los fenómenos humanos, en sus causas y efectos.

La Antropología ha progresado a lo largo de muchos años y se ha diversificado en varias disciplinas que, aunque hay algunas características semejantes y que se entrelazan, por razones didácticas pueden dividirse en:

Antropología Física: Origen y evolución del hombre. (De antropoide superior al **Homo sapiens**), (*) **El hombre histórico**

Desde el llamado hombre de Neanderthal y el de Cromagnon, hasta los más precisos descubrimientos arqueológicos en el Africa Oriental de nuestros días, la especie humana ha recorrido largo camino genealógico y solo este capítulo constituye ya un gran cuerpo de doctrina.

Antropología Cultural: Costumbres, creencias, comportamiento. Organizaciones humanas. Escuelas de pensamiento.

* Por años se ha especulado sobre la evolución del antropoide superior hasta el hombre actual. Se ha considerado que seguía una línea directa, desde el **Australopithecus afarensis**, al **Homo habilis**, al **Homo erectus**, y finalmente al **Homo sapiens**. Las investigaciones más recientes revelan que la evolución no fue en línea recta, sino de modo ramificado, habiéndose producido más de diez especies del género **Homo** que han desaparecido; solo ha sobrevivido el **H. sapiens**.

El posible antecesor del hombre actual sería el **Homo heidelbergensis** que vivió hace aproximadamente 1.5 millones de años. El **Homo sapiens** apareció, según tales investigaciones, hace 90.000 años. ¿Por qué y cómo es el único sobreviviente?

Antropología Social: Animismo, mitos, religiones. Desarrollo del lenguaje. Folclore. Sistemas económicos primitivos. Normas y leyes ancestrales

Las investigaciones sobre el desarrollo de los lenguajes, más las relaciones con el desarrollo del cerebro, descubiertas en los años recientes, son tan amplias que hay la tendencia de identificarlas como una rama independiente, bajo la denominación de **Antropología del Lenguaje**.

Antropología Médica

La antropología como se mencionó, es ciencia muy antigua; la medicina, como arte de curar, también se inició en tiempos remotos; en cambio, como ciencia y tecnología de punta, es mucho más reciente y más todavía la Antropología Médica.

Uno de los primeros autores es Caudill quien, en 1952, trató sobre la que llamó **Antropología aplicada a la medicina**. El nombre de **Antropología Médica** se acuñó, cuando se organizó la Sociedad Americana de Antropología Médica (1960). En esta nueva disciplina se sistematizaron ideas y conocimientos, muchos de ellos empíricos y muy antiguos, sobre salud-enfermedad, así como se incorporaron las modernas concepciones que han servido de bases para la definición de salud, aprobada por la Organización Mundial de la Salud.

La Antropología Médica estudia la salud-enfermedad con un enfoque esencialmente social y cultural, sobre todo, de las comunidades primitivas.

La enfermedad es universal. Todos los pueblos, dentro de su marco cultural, han desarrollado sistemas para luchar contra la enfermedad. Según su cosmovisión, han desarrollado ideas y teorías para explicar los fenómenos patológicos, diagnosticar y curar.

La enfermedad y en general la medicina, no pueden concebirse por fuera de la cultura de un pueblo y hay que comprenderla dentro de su tiempo. Aunque hay bases comunes, cada pueblo y en cada época tiene sus particularidades. Los pueblos primitivos han considerado que la salud y el bienestar dependen

de un equilibrio familiar, social y con la naturaleza. La enfermedad es consecuencia del rompimiento de ese equilibrio, generalmente ocasionada por fuerzas sobrenaturales.

Entre sus grandes capítulos hay que mencionar:

La **sanidad y sistemas sanitarios** que vienen desde tiempos inmemoriales. Las culturas primitivas tuvieron ya sus sistemas sanitarios.

Epidemiología. Superada la idea de que la enfermedad y en especial las epidemias, se debían a castigo divino y que para calmar la ira del dios se realizaban por ejemplo, en el mundo católico, grandes procesiones y rogativas; asumidas más tarde algunas ideas del positivismo que proclamó la existencia de causas físicas, naturales, de las enfermedades como producidas por “partículas vivientes” (Espejo) llamadas más tarde “microbios”, fue surgiendo la epidemiología y se inició el estudio tanto sobre las causas físicas cuanto las sociales de algunas de ellas que ahora constituyen la llamada **Epidemiología Social**, como una nueva disciplina independiente.

Ecología médica. Quizá el más nuevo capítulo, si se consideran los amplios conocimientos que han surgido en las últimas décadas.

Etnomedicina, que se refiere más expresamente y de modo global a la medicina de los pueblos primitivos, por lo cual ha sido llamada también “medicina primitiva”, “medicina aborígen”, “medicina folclórica”, “medicina popular” y con otros nombres.

Hay que hacer una clara diferencia: la medicina popular es la que antes y actualmente practican los pueblos sin la participación de los médicos. Se trata de un sincretismo médico entre conceptos y prácticas ancestrales y el uso de medicamentos de libre venta, como algunos analgésicos o antibióticos.

Lejos de despreciar y hasta condenar la medicina aborígen o tradicional hay que considerar que, por una parte, es más integrativa que la actual medicina científica y, en segundo lugar, en muchos países los sectores más pobres, rurales e indígenas (entre un 10% y 50% de la población) no tienen acceso a

la moderna medicina y atienden sus afecciones con la medicina tradicional. Por esto y otras razones la Organización Mundial de la Salud ha recomendado utilizar lo que tiene de positiva la medicina tradicional.

Kenny y de Miguel expresan: “Partíamos antes del principio de que la especie humana existe gracias al éxito en superar los problemas médicos y de alimentación. Indirectamente esto sugiere que las medicinas primitivas no son tan ilógicas, al azar, y no-científicas como a veces se supone. Una cosa es que el tratamiento –muchas veces mágico-religioso- sea irracional, y otro que algún componente de ese proceso sea científicamente válido”. Desde luego hay que considerar que “lo irracional”, para nuestro pensamiento actual, guarda lógica con su cosmovisión.

La **etnomedicina** comprende dos grandes sistemas:

La **herbolaria** y la llamada **medicina chamánica**, a las que nos referimos más extensamente.

Por fin en la **Antropológica Médica** se consideran:

1. **Aspectos bioculturales** importantes como la **alimentación y nutrición** que, en estos tiempos, en razón de que la desnutrición afecta a millones de humanos y la obesidad constituye un moderno problema, ha adquirido especial importancia.
2. La **culinaria** bajo orientación no solo tradicional sino también con enfoque científico a fin de que la dieta sea agradable y al mismo tiempo equilibrada y suficiente.
3. La **planificación familiar**, el **embarazo**, el **parto**, la **lactancia materna**, y la **esterilidad** como problemas sociales nuevos;
4. El **aborto**, por embarazos no deseados y más aún en adolescentes, que constituyen como un problema de salud.
5. La **sexualidad**, en su aspecto integral; el **derecho a la salud sexual**, **mitos y tabúes** sobre la vida sexual.

Después de esta breve y esquemática revisión del amplio campo de la **Antropología Médica**, me referiré con alguna extensión a la **Etnomedicina** del país.

La etnomedicina, con especial referencia al Ecuador

La presencia del hombre en el Ecuador se remonta a más de 11.000 años, como lo atestiguan las piezas talladas de obsidiana. La domesticación del maíz se inició en la cultura Las Vegas (Península de Santa Elena) y su producción llegó al nivel de "excedentes", en la cultura muy conocida, la Valdivia que, a su vez, es la primera en el Hemisferio Occidental en el desarrollo, de la cerámica, 4.000 a. de C. A lo largo de esos milenios ese hombre primitivo debió haber adolecido de enfermedades. Así como descubrió el valor alimenticio de ciertos productos vegetales también, en un medio de la extraordinaria biodiversidad de la naturaleza, debió ir descubriendo el valor curativo o de alivio producido por muchas plantas. Las madres y las abuelas debieron aprender también cómo ayudar a las parturientas. Así fue surgiendo una medicina primitiva y un elemental arte culinario.

Un poderoso ser en el firmamento, el sol, que ofrecía luz y calor, indispensables para la vida del hombre, los animales y las plantas, debía ser un *dios benéfico a quien había que rendirle culto. Al igual que en otras regiones del planeta, fueron surgiendo las religiones solares. ¿Quién ofreció al hombre andino la quinua? El dios sol. Es muy hermosa la etimología de la quinua, significa gotas del sol. El sol derramó gotas que se convirtieron en granos del más alto valor nutritivo para el sustento del hombre. ¿Quién dio el maíz al hombre? pues el dios. Así se convirtieron en alimentos de origen divino.*

En otro campo; quién era capaz de producir el viento, los huracanes, las lluvias y las tempestades? No el hombre común. Debieron ser espíritus o personajes o dioses poderosos, quienes con su vigor podían producir esos fenómenos y castigar a los hombres en ciertos casos. Había que rendirles culto y buscar su clemencia. Surgen las mitologías y religiones y consecuentemente, surge el sacerdote.

Las culturas primitivas son, esencialmente animistas. El hombre tiene uno o más espíritus. Entre nuestros **shuar** son tres: el huacani, el arutam y el ihuanchi. También ciertas plantas, animales y hasta cerros tienen espíritus. Otro aspecto característico de las culturas primitivas, es el extendido culto a los antepasados, para que su espíritu no se vuelva contra olvidadizos descendientes.

En casi todas las latitudes del planeta han existido plantas psicoactivas o psicomiméticas o alucinógenas. Precisamente por estas propiedades figuran entre las más antiguas descubiertas por el hombre. El que comió o bebió el zumo de estas plantas fue capaz de “ver” a los dioses. Nuestros aborígenes quichuas al beber el brebaje de una planta pudieron “ver” y saber los deseos de sus antepasados. A esa planta le llamaron **ayahuasca** que, etimológicamente significa “bejuco o liana para entrar en contacto con los espíritus de los antepasados”. La planta se vuelve sagrada y es un recurso importante para algunos ritos. Por ejemplo, bajo sus efectos, el joven es capaz de dominar a la anaconda (boa americana) y al jaguar y demostrar que ha llegado a la adolescencia. Es capaz ya de conquistar o recibir el arutam, el espíritu más importante.

Surge así mismo el **chamán**, el hombre que se convierte en la historia viviente de su comunidad, de su cultura; el hombre poderoso que puede ver a los espíritus y que puede curar los males, producidos por ciertos espíritus maléficos.

En la era del hombre cazador y recolector de frutos, el varón aportaba los alimentos y la mujer desarrolló la culinaria pero, además, tuvo la perspicacia de reconocer que los granos o pepas que iban en la basura, dieron lugar al nacimiento de las plantas alimenticias. Inicialmente la mujer domesticó y luego, el hombre, desarrolló la agricultura y se volvió sedentario. Pero la mujer también llegó a conocer las plantas curativas. Surgió la herbolaria que tanto ha servido a la humanidad.

Así se han desarrollado dos modalidades de medicina: la **chamánica**, que es fundamentalmente, de tipo psiquiátrico y la **herbolaria** impulsada por

quienes descubrieron los efectos curativos de ciertas plantas y en particular, las abuelas de la comunidad. A través de ellas el conocimiento empírico se transmitió a las futuras generaciones, hasta nuestros días, constituyéndose en parte de la medicina popular.

Saltando, ahora, siglos y milenios, citaré al jesuita, el Padre Juan de Velasco quien, en su destierro en, Italia, escribió la “Historia del Reino de Quito”. En el primer volumen de su obra, dedicada al reino natural, describe cerca de un centenar de plantas medicinales entre las cuales figuran hasta algunas introducidas por los españoles. Se excusa de no ser un conocedor de muchas plantas medicinales, pero menciona que, en Guayaquil, el Dr. Pedro Guerrero tiene un manuscrito con cerca de 5.000 “simples”.

De paso mencionaré que Felipe II, ante las insistentes noticias de la existencia de maravillosas plantas curativas, mandó a México, al famoso médico de la corona, Francisco Hernández quién, en siete años, llegó a describir y estudiar más 700 plantas medicinales en solo parte de México y no le quedó ni tiempo ni fortaleza física para extender sus investigaciones al resto de las colonias españolas, como fue el plan original.

La **herbolaria** ecuatoriana y en general, latinoamericana, hizo importantes contribuciones al desarrollo de la medicina científica y por ende, a la salud humana.

En los primeros años de la conquista española, muchos barcos regresaron a España, cargados de oro y plata y muy poco después, el cargamento fue de plantas medicinales. El famoso médico sevillano Nicolás Monardes se dio a la tarea de asistir a la llegada de esos barcos, obtener las nuevas plantas medicinales y ensayar sus virtudes terapéuticas en sus pacientes. Se convirtió, en la historia de la medicina, en el primer farmacólogo clínico. Publicó varias obras que se tradujeron a los principales idiomas europeos, principiando por el latín. España se convirtió en la farmacia de Europa.

Como ejemplo me referiré a la historia de una planta ecuatoriana, la **quina o cascarilla**. Con falta de apropiada información y con bastante fantasía se han escrito muchas historietas como la que más se difundió la de la curación

de la Condesa de Chinchón (en italiano Cinchon) que sirvió de base a Linneo, para dar el nombre del género de la planta: **Cinchona**.

Corría el año 1633, un fraile jesuita, llegó a la villa de Loja enfermo de la llamada fiebre terciana (paludismo o malaria) que era una enfermedad desconocida en América. Los procedimientos de la medicina ibérica: sangrías, purgantes y otras iban acabando con la vida del paciente. Su paje, un indio malacato, ante el estado grave del paciente le sugirió que aceptara traer al herbolario de su comunidad para que le atendiera.

En efecto, vino Pedro Leiva quien sabía curar las fiebres. Le administró un polvo café amarillo, disuelto en chicha, tres veces al día y antes de una semana el moribundo estaba sano y poderoso. El polvo era de la corteza del árbol llamado quina (**Cinchona succirubra**).

Al poco tiempo llegó a Loja la noticia de que la Condesa de Chinchón, esposa del Virrey del Perú, estaba enferma de malaria. El corregidor de Loja, Juan Cañizares, consiguió de Pedro Leiva que le revele el secreto de la curación con esa planta, le proporcione una buena cantidad del polvo y la corteza. Mandó el precioso material por el correo de **chasquis**. Muy pronto llegó a Lima. Pero no era la condesa la enferma sino el propio Virrey y tampoco la enfermedad era el paludismo sino lo que en ese tiempo se llamaba cámaras de sangre, es decir, lo que hoy llamamos amebiasis. El Virrey ordenó que el medicamento pase a manos de los jesuitas para el tratamiento de los palúdicos. El agustino padre Calancha en su libro, dice: "La corteza del árbol de los fríos, de Loja está haciendo milagros en Lima"

Se confirmó así el valor terapéutico de la quina. Fue el primer medicamento específico que la medicina mundial tuvo para el tratamiento de una enfermedad. Es un amplio capítulo de la historia cómo llegó la quina a España y sobre todo a Roma y cómo la Real Audiencia de Quito se convirtió en la gran exportadora de la droga, tanto en forma oficial, cuanto por contrabando, ejercido aún por las propias autoridades españolas! La quina se convirtió en el talismán para la venida de misiones europeas como la de los académicos franceses que, si bien es cierto, venían a medir un arco del meridiano terrestre, la otra secreta

misión era explorar los territorios de la quina, tal como lo hicieron más tarde La Condamine y el botánico Jussieu; posteriormente Humboldt y el médico botánico Bompland, así como después la organización de la Real Expedición Botánica, de la Nueva Granada dirigida por Mutis. Uno de sus miembros, Francisco Caldas vino a Quito y con la colaboración de Juan Pío Montúfar y José Mejía Lequerica, realizó varias expediciones botánicas, incluidas las de reconocimiento de las quinas.

Con otras plantas americanas surgieron nuevos capítulos de la farmacología y la terapéutica. De Sud América fue el extracto de **coca** con lo cual, en la historia médica, se convirtió en el primer anestésico local. De aquí fue el **curare**, otro extracto vegetal que inició otro capítulo de la farmacología, el de los relajantes musculares. De aquí fueron los famosos **bálsamos** del Perú y de Tolú, que trocaron la bizarra técnica de aplicar una espada al rojo vivo en las heridas de los soldados, para evitar la gangrena. El bálsamo reemplazó a la espada incandescente.

Hay dos objetivos principales en el estudio actual de las plantas medicinales.

- 1. Descubrir la estructura química de los principios activos**, es decir, de las sustancias que producen los efectos terapéuticos. Es el capítulo denominado fitoquímica.

Cuando se descubre la estructura molecular que, en la actualidad, es relativamente fácil, gracias al espectrógrafo de masa, los químicos están ya familiarizados con muchos procedimientos para sintetizar análogos y homólogos, con la esperanza de obtener una droga de fácil producción comercial y especialmente de mayor eficiencia terapéutica. Hay muchos ejemplos cómo el de la penicilina o del analgésico, ácido salicílico obtenido del sauce, del cual derivó el ácido acetil salicílico o aspirina que, por una parte, sirvió de modelo para la síntesis de muchos otros analgésicos y de otra, habiéndose descubierto otras propiedades de la misma molécula se sigue utilizando por más de cien años.

2. Establecer la validez terapéutica

Cada pueblo, cada cultura, en su acervo medicamentoso, tiene muchas plantas. En la mayoría, como se mencionó ya, en forma empírica, han descubierto los efectos terapéuticos que, con facilidad, podían constatarse; como el ya citado de la actividad antibacteriana de la penicilina o el efecto analgésico del ácido salicílico. En la herbolaria de nuestros aborígenes también figuraba el sauce como analgésico.

El conocimiento empírico, es valioso, pero no lo suficientemente confiable. Es necesaria la confirmación científica. Además hay que determinar las apropiadas indicaciones terapéuticas, las dosis, frecuencia de administración, posibles efectos indeseables y otras condiciones.

La medicina chamánica

El verdadero chamán, erróneamente considerado “brujo” es un profesional que se forma a lo largo de varios años de aprendizaje junto a su maestro. Debe asimilar los valores culturales de su comunidad, su rica mitología, sus tradiciones, sus tabúes o prohibiciones. El verdadero chamán es el sabio de la comunidad. Debe así mismo aprender los tipos de afecciones que sufren algunos de los pacientes y las técnicas o modalidades para liberarlos del **daño** que adolece el paciente, para luego realizar el rito-curación del mismo.

Algunas afecciones según su ideología se deben a castigos de las divinidades por el incumplimiento de normas de conducta o de los tantos mitos y tabúes. Otros agentes causales son: el viento, el arco iris, ciertos cerros o el efecto del poder dañino de otra personas u otros chamanes. El “ojeado” producido por la vista poderosa de ciertas gentes. Según nuestra concepción científica se trata de afecciones de origen psíquico y cultural.

La sintomatología es un tanto similar cualquiera que sea la causa. El paciente se siente enfermo, pierde el apetito, pierde la fuerza para el trabajo. Es decir, son síntomas esencialmente psicológicos. Ciertos tabúes sobre

alimentos son importantes y entre las primeras preguntas del chamán está ¿qué has comido?

Después del diagnóstico y según el caso, el chamán, procede a la “ceremonia” curativa que consiste, en el fondo, en el exorcismo. Con el auxilio de su ayudante o discípulo inicia la ceremonia para lo cual el chamán se prepara previamente. Luego hace algo de invocaciones a los buenos espíritus mientras su ayudante, con ramas de ciertas plantas, las agita alrededor del enfermo, para ahuyentar a los malos espíritus. El chamán toma una bocanada de humo de tabaco y lo sopla al paciente; otro bocado de licor que también lo sopla, todo esto para facilitar el exorcismo. Finalmente viene la fase más importante. El chamán empieza a efectuar una especie de masaje, el “fregado” o “limpieza” para localizar el “daño” en un sitio, usualmente, en la espalda, a fin de sacar las “flechas” invisibles que penetraron en el paciente y que le producen el trastorno. Finalmente en el sitio localizado, chupa en la piel hasta librar al paciente de las terribles flechas invisibles causantes del mal. La curación-ceremonia se acompaña con recriminación, de ser necesario o de consejos al paciente.

Este brevísimo resumen permite apreciar que la afección fue eminentemente psicológica y lo es también el tratamiento. El chamán conoce poco sobre plantas medicinales; es el respetado personaje que puede realizar estos tratamientos mayores, y es además el representante de la cultura de su grupo humano.

En la actualidad y gracias a que la ley ya no condena el chamanismo, éste se ha hecho presente en las ciudades y por novelería se ofrece el espectáculo del fregado o limpieza, pero totalmente fuera de contexto.

Han surgido pseudo chamanes, es decir individuos, que han aprendido la técnica de sobar o “limpiar” pero que ni ellos ni los pacientes conocen el fondo ancestral del procedimiento, lo practican de modo empírico. Si el paciente mejora puede tratarse del efecto psicológico y la tal limpieza es una forma de placebo psicológico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

CABIESSES, F.: Apuntes de Medicina Tradicional. La racionalización de lo irracional, Talleres A&B, S. A., Lima, 1993.

CAUDILL, W.: Applied antropology in medicine. En Alfred Kroeber: Antropology Today. Univers. Of Chicago Press, 1953.

EUGENIO, E.: Reflexiones sobre las viruelas. Imprenta Municipal, Quito, 1930.

FOSTER, G, M.: Medical Antropology. Some contrast with Medical Sociology. Med. Anthropology. News letter. No. 5, 1974.

FREEMAN, H. y Colab.: Handbook of medical Sociology. Englawood Cliff. N. J. 1963.

KENNY, M. y de MIGUEL J.: La Antropología Médica en España. Editorial Amaguarnia. Barcelona, 1980.

LANDY D.: Culture, Disease, and Healing: Studies in Medical Anthropology. Nueva York, Macmillan, 1977.

MCKEE, L.: Sex differentials insurvivorship and the costumary tratment of infants children. *Medical Antropology*,8:91, 1984.

MIGUEL DE, J.: La sociedad enferma: Las bases sociales de la política sanitaria española. Akal, Madrid, 1979.

MUÑOZ, C.: Enfermedad, daño e ideología (Antropología Médica). Ediciones Abya-Yala, Quito, 1999.

NARANJO, P.: Etnofarmacología de las plantas psicotrópicas de América, *Terapia* 24:5, 1969.

NARANJO, P.: "Influencia de la medicina aborigen en la medicina popular actual", en Simposio Internazionale sulla Medicina Indígena e Popolare

dell'America Latina", Institut. Italo-Latin Americ., Roma, pp. 235-248, 1978.

NARANJO, P.: Perspectivas de la etnomedicina andina. En: La medicina tradicional en el Ecuador, Univ. Andina, 1995.

NARANJO, P.: Notas históricas sobre la herbolaria ecuatoriana. Ciencia y Tecnol. 5:83, 2006.

SCOTCH, N.: Medical anthropology, en B. J. Siegel. Biennial Review of Anthropology . Stanford: Stanford University Press, 1963.

VAREA, M.: Botánica Médica Nacional, Latacunga, 1922.

CONTRIBUCIÓN DIDÁCTICA EN EL USO DE HERRAMIENTAS DE DISEÑO EXPERIMENTAL EN LA OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE SUPERFICIES DE RESPUESTA

Ing. Héctor René Álvarez Laverde;
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA

Ing. Guillermo Salamanca Grosso
UNIVERSIDAD DEL TOLIMA COLOMBIA

RESUMEN

Se aborda la didáctica y uso de herramientas del diseño experimental en la optimización de procesos agroalimentarios. La aplicación se orienta desde la perspectiva de la metodología de superficie de respuesta, sobre una operación de osmodeshidratación en cubos de papaya (*Carica papaya* L.) para encontrar las condiciones óptimas de proceso. Se resalta la evolución del diseño experimental y se justifican sus posibilidades como herramienta de valoración y diagnóstico en tecnología de alimentos.

Palabras clave: Diseño experimental. Didáctica. Procesos Agroalimentarios. Estadística aplicada.

INTRODUCCIÓN

En los estudios relacionados con la optimización de procesos y en el desarrollo de nuevos productos alimentarios a partir de frutas y verduras, para la elaboración de jugos, néctares, conservas, compotas, mistelas, mermeladas y conservas en general, se requiere de la optimización de los sistemas de procesado, en las que intervienen variables como temperatura, presión, concentración de agentes y tiempo de proceso por citar solo algunas de ellas. En estos casos es indispensable establecer el efecto de las variables que influyen de manera significativa el rendimiento del proceso y calidad del producto o productos finales. Con frecuencia la información que se derive de la optimización de un proceso, es el resultado de la investigación sistemática, que demanda la participación de operarios, sistemas de mantenimiento, verificación de la calidad de la materia prima entre otros, donde se requiere de las herramientas del diseño experimental. El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias, entre ellos los diseños factoriales completos 2^k donde se describen los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen los k factores sobre una respuesta y descubrir si interactúan entre ellos. Estos experimentos están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos; esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos y con la menor incertidumbre posible. Uno de los factores más críticos en el diseño y desarrollo de productos, especialmente agroalimentarios, es el establecimiento de las condiciones de operación que generen una respuesta óptima en las características críticas de calidad (Mongomery, 1999). En el campo industrial la metodología de la superficie de respuesta ha tomado un papel de singular importancia en la obtención de condiciones óptimas de

operación. La Metodología de la Superficie de Respuesta (MSR), surge como una alternativa de solución a la necesidad de superar los inconvenientes que se presentan en los diseños con arreglo factorial de tratamientos, cuando el número de factores y niveles crecen considerablemente. La principal desventaja de los arreglos factoriales completos consiste en que al aumentar el número de factores o niveles de éstos, el número de tratamientos también se incrementa en forma sustancial, llegando incluso a imposibilitar la administración de los ensayos y experimentos en general (Myers, 1995), Box y Wilson (Box y 1951), (Henika. y Palmer, 1976), concibieron los diseños compuestos para dar solución a problemas de experimentos que involucran un número de factores y niveles relativamente grande, fundamentalmente bajo condiciones que permitieran un control adecuado del error, sin embargo, es bien conocido que en la investigación agrícola, específicamente en la experimentación de campo, la variabilidad del material experimental es alta y no siempre es posible estimar adecuadamente el error experimental como en los procesos industriales. El concepto de (MSR), en principio se utilizó principalmente como técnica de optimización experimental en la industria química; posteriormente fue aplicada en la experimentación agronómica, biología y ensayos clínicos. En la industria de alimentos se ha venido aplicando desde la década de los 70's y han sido muchos los investigadores que han usado esta técnica en aplicaciones en procesos agroalimentarios. Henika y Palmer (1976) y Henika (1982), influenciaron la aplicación de (MSR) en la investigación agroalimentaria.

El primer artículo publicado con un enfoque de ingeniería de calidad fue el de Jao, Larkin, Chen y Goldstein (Jao *et al* 1982) y El-Dash, Gonzales y Ciol (El-Dash, *et al* 1983), quienes usaron los métodos (MSR), para encontrar las condiciones de operación ideal en las áreas de tecnología. Las primeras aplicaciones en la industria de los alimentos se remontan a 1980, con los trabajos de Min y Thomas (Min *et al*, 1980). Las aplicaciones reportadas en la industria de alimentos han crecido de manera exponencial, a tal punto que

casi todas las revistas técnicas en alimentos, presenta cientos de publicaciones basadas en metodologías por (MSR). Huor *et al* (1980).

METODOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA

Las técnicas mediante (MAS), involucran a un conjunto de prácticas y artificios matemáticos y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés se ve influenciada por diversos factores o variables, donde el objetivo primordial es el de optimizar ésta respuesta. (Montgomery, 1991). En (MSR), se buscan respuestas a las inquietudes: Cómo es afectada una respuesta particular de un proceso por un conjunto de variables dentro de una región específica de interés? y qué valores de las variables importantes producirán un máximo (mínimo) en la respuesta especificada? o si la superficie de respuesta se ajusta a un máximo o a un mínimo?. Para la interpretación y descripción de la (MSR), se considerará brevemente un ejemplo simple y práctico. Un ingeniero Agroindustrial desea encontrar cual es la temperatura (X_1) y el tiempo de cocción (X_2) que maximiza la textura (Y), de una mezcla de aguacates. La respuesta se puede escribir en función de la temperatura y el tiempo de cocción de la siguiente forma:

$$y = f(x_1, x_2) + e \quad (1.1)$$

Donde e es la componente aleatoria. Si se nota la respuesta esperada como $E(Y)=\eta$ entonces la superficie representada por $\eta=f(x_1, x_2)$, que es la llamada la superficie de respuesta. Se puede mostrar gráficamente la superficie de respuesta en dos dimensiones a través de un gráfico de contornos, tal como se ilustra en la Figura 1.

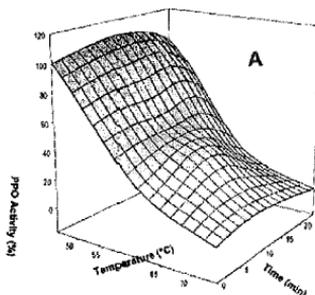


Figura 1. Superficie de respuesta efecto de la adición de vitamina C y extractos fenólicos purificados de romero y tomillo sobre la capacidad antioxidante de jugo de uva procesado por alta presión hidrostática (HHP).

En la mayoría de problemas de (MSR), el tipo de relación entre la respuesta y las variables de proceso es desconocida, por tanto el primer paso a seguir es encontrar una aproximación para la verdadera relación funcional. Usualmente un polinomio de bajo orden en una región del dominio (región experimental) es usada para estimar *el modelo de primer orden*: por lo general, se utiliza un modelo lineal para hacer esta estimación.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k$$

Si existe curvatura en el sistema, entonces un polinomio de más alto orden se puede usar como *modelo de segundo orden*. El más utilizado es:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 - \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j$$

Frecuentemente los problemas de (MSR), utilizan uno o ambas aproximaciones. El método de mínimos cuadrados es usado para estimar los parámetros en la aproximación de los modelos. El análisis de la superficie de respuesta es realizado en términos de la superficie ajustada. Los parámetros del modelo pueden ser entonces ajustados más efectivamente, si se realiza un diseño de experimentos apropiado. El diseño de experimentos que permite hacer el ajuste se llama superficie de respuesta: Diseño de Superficie de Respuesta (DSR).

DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

En un (DSR), se debe tener la característica de poder estimar curvatura, por esta razón debe tener por lo menos tres niveles en cada factor. Algunas de las propiedades que debe satisfacer éste tipo de diseños son los de poder estimar los coeficientes de un modelo cuadrático, tener un número pequeño de experimentos y factibilidad de construir diseños secuenciales (diseños de primer orden + otros puntos = diseños de segundo orden). Hay un tipo de diseño que cumple la primera condición. El diseño factorial 3^k , este diseño contempla todas las combinaciones de los tres niveles (-1, 0,+1) de cada variable de proceso, el problema es que cuando k crece el número de experimentos crece exponencialmente, y no cumple la segunda condición. Por esta razón, los diseños de superficies de respuesta tienen una estructura muy especial (15). Otra clase de diseños que utiliza menos experimentos, se conocen como Diseños Centrales Compuestos (DCC). Estos, se construyen a partir de diseños factoriales con dos niveles 2^k (lo cual permiten la estimación de efectos principales e interacciones). Además, incluyen un conjunto de puntos en los ejes (llamados puntos estrella) que permiten estimar los términos cuadráticos puros (los términos X^2i). La combinación de los puntos centrales y estrella representan un conjunto de experimentos "uno a la vez", con tres niveles cada variable de proceso considerada y ellos se notan como -1, 0 +1. La figura 2 ilustra el diseño central compuesto para 3 factores.

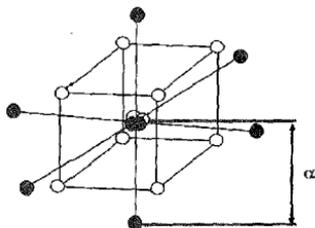


Figura 2. Estructura de un diseño central compuesto con 3 factores

Lo único que se debe decidir es cual es valor de la distancia del origen al punto de la intersección en el eje. Y cuantas repeticiones de los puntos centrales se deben incluir en el diseño. Al seleccionar el $\alpha=(N)^{1/4}$, donde N es en número de puntos usados en la porción factorial del diseño. De esta forma si se en el diseño se involucran dos factores con dos niveles, el número de puntos usados es $2^2=4$, así $\alpha=(4)^{1/4}=1.414$; si se involucran tres factores con dos niveles, el número de puntos usados es $2^3=8$, así $\alpha=(8)^{1/4}=1.682$. (Chapín, 1998; Corso y Centeno, 2003)

APLICACIÓN DE (MSR) EN PROCESOS AGROALIMENTARIOS

Para ilustrar como se aplica esta técnica para encontrar las condiciones óptimas de proceso, se va utilizar los datos reportados en la literatura en El-Aouar *et al* (El-Aouar, *et al* 2006). Estos investigadores evaluaron la superficie de respuesta siguiendo la evolución de la pérdida de agua, ganancia de soluto y pérdida de peso durante un proceso que transcurre por deshidratación osmótica papaya, cortado en trozos cúbicos. Para ello, se utilizó un diseño experimental (DCC), con tres factores. La deshidratación osmótica consiste en la inmersión

de un alimento, generalmente una fruta, ya sea entero ó en piezas, en una solución acuosa de alta concentración de soluto en la solución osmótica. El uso del proceso de deshidratación osmótica en industria de alimentos tiene varias ventajas: mejora de calidad en términos de color, sabor y textura, eficiencia de energía, reducción de costos de empaque, no pretratamiento químico, provee estabilidad al producto y retención de nutrientes durante el almacenamiento. La metodología de superficie de respuesta ha sido ampliamente usada en investigación para la mejora nutricional de productos y en procesos de deshidratación osmótica.

Planificación del diseño. Fase I. Seleccionar variables y sus intervalos de variación: En este paso se seleccionan las variables que se van a controlar en el experimento. También se debe elegir la escala específica en cada variable que se estudia. Se van a considerar tres variables de proceso: Concentración de Solute (°Brix), Tiempo de proceso (minutos) y Temperatura de deshidratación (° C). Para elegir los niveles de las tres variables se utiliza la estrategia del “centramiento”, que consiste en seleccionar el punto central primero y luego seleccionar los valores extremos. En este caso se selecciono 50% de concentración de soluto y se probaron 6% por encima y por debajo; el tiempo de proceso fue de 165 minutos de deshidratación durante 45 minutos por encima y por debajo, la temperatura fue de 40°C y se probaron 6°C por encima y por debajo. Por lo general estos valores se escogen de acuerdo a las condiciones normales del proceso o de acuerdo a la experiencia del investigador.

Fase II. Diseñar el experimento: Se diseño un experimento factorial 2^3 con 8 puntos centrales. La tabla 1 muestra la matriz del diseño compuesto Central, con las tres variables codificadas como se recoge en la tabla 1. Las observaciones de los puntos centrales son usadas para estimar el error experimental y permite chequear el ajuste del modelo de primero y segundo orden. En la fase III.

Trabajo de experimental: De acuerdo al plan experimental mostrado en la tabla 1, se realizan pruebas de osmodeshidratacion; con el propósito de reducir el error, se aleatorizan las mediciones, a partir de los resultados de las mediciones se estiman los parámetros y características de los modelos, haciendo uso de paquetes especializados de estadística. En la fase IV. Se ajusta el modelo:

Para el análisis se usa el programa informático MINITAB. Para el caso de cambios en la concentración del soluto (S), se obtiene un modelo cuadrático de la forma:

$$S = 11.49 + 1.38X_1 + 1.27X_2 + 1.4X_3 + 1.92X_1^2 + 0.56X_2^2 + 0.96X_1X_3$$

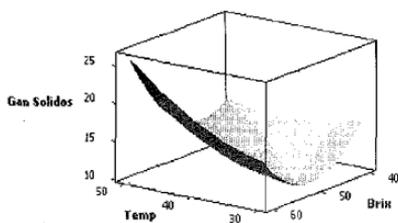
Que explica un 85.1% de la variabilidad global de la ganancia de solutos. La tabla 3 muestra la tabla ANOVA para los dos modelos. La tabla ANOVA, resume el cálculo del estadístico de prueba F, que permite validar el modelo estimado, ya sea de primer orden (Lineal) o de segundo orden (Cuadrático) y si existe interacción entre los factores en forma significativa. En consecuencia para el caso que se ocupa, se observa un modelo cuadrático y no existe interacción entre todos los factores en forma significativa. De acuerdo al modelo estimado se concluye que las dos únicas variables que están interactuando en el proceso osmótico de la fruta es de una parte la concentración del agente osmótico y la temperatura del proceso de deshidratación. Los resultados asociados a la pérdida de humedad, ganancia de sólidos solubles usualmente se ilustran en gráficos 3D (figura 3 y 4). Cuando se deja constante el tiempo, se obtiene la mayor ganancia de sólidos, con una temperatura por encima de 50° C y una concentración mayor de 60%. De la misma forma, cuando se deja la temperatura constante se obtiene la mayor ganancia de sólidos cuando la concentración está por encima de 60% y el tiempo de proceso es 240 minutos. De acuerdo al modelo las dos únicas variables que están interactuando es la concentración de soluto con la temperatura de deshidratación, esto también se observa en la grafica de contornos. Al dejar constante la concentración, se obtiene la mayor ganancia de sólidos y cuando la temperatura es mayor de 50 °C y un tiempo de proceso de 240 minutos. Esto indica que para encontrar el valor óptimo (máximo relativo) de ganancia de sólidos, debe usarse el método de la máxima pendiente en ascenso (*steepest ascent*) el cual permite a partir de la selección específica de condiciones de experimentación la dirección en donde se encuentra la máxima ganancia de sólidos.

Tabla 1. Diseño Central Compuesto con las variables codificadas

Corrida	Brix		Tiempo		Temp	
	Real	Codificada	Real	Codificada	Real	Codificada
1	44.0	-1	120.0	-1	34.0	-1
2	56.0	1	120.0	-1	34.0	-1
3	44.0	-1	210.0	1	34.0	-1
4	56.0	1	210.0	1	34.0	-1
5	44.0	-1	120.0	-1	46.0	1
6	56.0	1	120.0	-1	46.0	1
7	44.0	-1	210.0	1	46.0	1
8	56.0	1	210.0	1	46.0	1
9	39.9	-1.68	165.0	0	40.0	0
10	60.1	1.68	165.0	0	40.0	0
11	50.0	0	89.3	-1.68	40.0	0
12	50.0	0	240.7	1.68	40.0	0
13	50.0	0	165.0	0	29.9	-1.68
14	50.0	0	165.0	0	50.1	1.68
15	50.0	0	165.0	0	40.0	0
16	50.0	0	165.0	0	40.0	0
17	50.0	0	165.0	0	40.0	0
18	50.0	0	165.0	0	40.0	0
19	50.0	0	165.0	0	40.0	0
20	50.0	0	165.0	0	40.0	0

$$X_1 = \frac{\text{Concentración} - 50}{6} \quad X_2 = \frac{\text{Tiempo} - 90}{30}$$

$$X_3 = \frac{\text{Temperatura} - 45}{5}$$



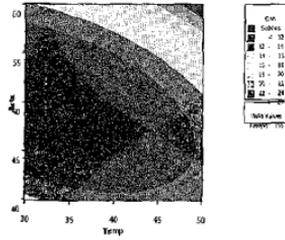


Figura 3: Superficie de Respuesta y Gráfica de Contorno para ganancia de soluto durante la deshidratación osmótica de la papaya, manteniendo el tiempo constante.

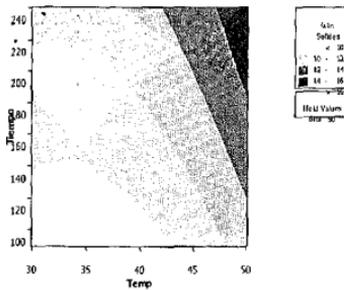
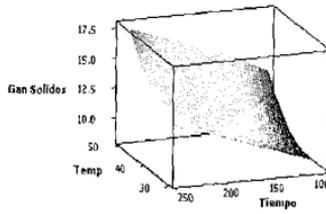


Figura 4: Superficie de Respuesta y gráfica de Contorno para ganancia de soluto durante la deshidratación osmótica de la papaya, manteniendo el concentración °Brix constante.

CONCLUSIONES

La metodología de superficie de respuestas (MSR), es un método usado ampliamente en la investigación y desarrollo de productos en la industria de alimentos y cada vez se van haciendo aplicaciones más complejas y de mayor cobertura. En las últimas investigaciones se está utilizando la MSR donde se mezclan las mezcla de componentes y variables de proceso, y dentro del campo del diseño robusto se está aplicando para encontrar las condiciones de mezcla o de proceso que minimice la varianza de la respuesta. Es importante resaltar que los profesionales involucrados en la investigación y el desarrollo de productos y procesos agroalimentarios, cada vez deben dominar tecnologías que permitan ser más eficientes en los análisis estadísticos, y que permitan sacar la mayor cantidad de información a los datos experimentales y así generar un mayor conocimiento de los ensayos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Montgomery, D. DISEÑO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS. Grupo Editorial Iberoamericana. México. (1991).

Myers, R.; Montgomery, D. C. RESPONSE SURFACE METHODOLOGY PROCESS AND PRODUCT OPTIMIZATION USING DESIGNED EXPERIMENTS. John Wiley y Sons, Inc. New York (1995).

Box, G.E.P.; Wilson, K.B. Journal of the Royal Statistical Society, Series B. Vol 13. (1951).

Henika, R. G.; Palmer, G.M. Cereal Food Science. 21, 432-445 (1976).

Henika, R.G. Food Technology. 36, 96-101 (1982).

Jao, Y. C; Larkin, J. W.; Chen, A. H.; Goldstein, W. E. Journal of Food Process Engineering. 4, 227-239 (1982).

El-Dash, A. A., Gonzales, R.; Ciol, M. Journal of Food Process Engineering. 2, 129-152 (1983).

Huor S.S.; Ahmed, E. M.; Rao, P.V; Cornell, J.A. Journal of Food Science. 45, 809-813 (1980).

Min, D. B.; Thomas, E. L. Journal of Food Science. 45, 346-348 (1980).

Daley, H.; Deng, J.C.; Cornell, J.A. Journal of Food Science. 43, 1501-1506 (1978).

Chapín, L.F. Revista Alcance. 54, 189 (1998).

Corso, O.; Centeno, A.C. Revista de la Facultad de Farmacia. 45, 1 (2003).

El-Aouar, A. A.; Azoubel, P. M.; Barbosa, J. L.; Xidieh F. E. Journal of Food Engineering. 75, 267-274 (2006).

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL ARSÉNICO INORGÁNICO

Dr. Patricio Carrera

SUMARIO

Con la utilización de microelectrodos de carbón recubiertos con nanopartículas de oro se logró determinar As 3+ y As 5+ en medio acuoso mediante Voltametría Anódica de Redisolución. Se alcanzó un límite de detección de 0.05 ppb para el As 3+ y de 0.181 ppb para el As 5+.

1. Introducción

El Arsénico es un metaloide que está ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Está presente en pequeñas cantidades en rocas, suelo, aire y agua. Es utilizado ampliamente en la elaboración de pigmentos, insecticidas y herbicidas los cuales representan la principal fuente de contaminación de este elemento en las aguas naturales [1].

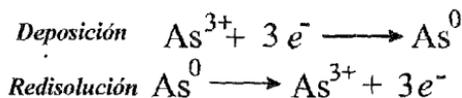
Para los seres humanos el contacto con el Arsénico trae consecuencias adversas a la salud, como: enfermedades de la piel, efectos cancerígenos, complicaciones respiratorias, cardiovasculares y gastrointestinales [2]. La presencia del Arsénico en aguas subterráneas ha sido reportada en más de 20 países, especialmente en el continente asiático. En algunos casos se han encontrado niveles de contaminación sobre el límite de tolerancia de 10 ppb indicado por la Organización Mundial de la Salud [3]. Su concentración en los recursos hídricos se ha visto incrementada por la actividad industrial. En América Latina se ha reportado contaminación con Arsénico en aguas subterráneas en diferentes regiones de Argentina, Chile y México [4]. En Ecuador un reciente estudio realizado en la zona Centro-Norte del país reveló

la presencia de As en aguas geotermales de las provincias de Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi y Tungurahua con niveles entre 113 a 969 ppb [5].

El Arsénico puede presentarse en cuatro estados de oxidación: As(V), As(III), As(0) y As(-III). La movilidad y toxicidad del Arsénico está determinada por su estado de oxidación [6]. El As(III) es aproximadamente 60 veces más tóxico que el As(V) y la forma inorgánica es más tóxica que la forma orgánica en un factor de 100 (en el caso del metil y del dimetil arsenito) [7]. En las aguas subterráneas el Arsénico se presenta en los estados (V) y (III). Por esta razón, es necesario contar con un método que pueda determinar ambas especies del As y que pueda utilizarse en estudios de campo con el fin de tomar las medidas correctivas a tiempo y evitar posibles contaminaciones en el muestreo.

1.1 Voltametría de Redisolución Anódica del As

Esta técnica está basada en la deposición del As(III) y el As(V) en la superficie metálica del electrodo con el fin de reoxidarlo posteriormente mediante un barrido anódico. El As(V) requiere un potencial de deposición más negativo que el As(III). Las reacciones que se llevan a cabo son:



Esquema 1. Procesos llevados a cabo durante la Voltametría de Redisolución Anódica

El material de electrodo que mejores resultados da para este tipo de análisis es el oro debido a los elevados voltajes de formación de hidrógeno lo que facilita la deposición del Arsénico a potenciales inferiores [8]. El límite

de detección de este método es de 0.35 ppb de As (III). El Mercurio como material de electrodo es poco conveniente debido a la baja solubilidad del Arsénico.

En lo que se refiere al electrolito para el análisis, algunos estudios han subrayado la importancia de los iones cloruro, los cuales actúan como un puente iónico entre la superficie del electrodo y los iones As (III) para facilitar su reducción [9].

El electrolito más ampliamente utilizado es el HCl, en concentraciones entre 0.1 y 7 M, sin embargo algunos autores recomiendan no sobrepasar concentraciones superiores a 0.15 M [10].

Desde el punto de vista electroquímico, el As (III) es más activo que el As (V), lo que permite diferenciar ambos estados de oxidación, sin embargo, existen reportes de reducción del As (V) hasta As (0) en HCl 0,1 M a potenciales entre -0.8 V y -1.6 V sobre electrodo de oro [11]. Para la determinación del Arsénico total suele reducirse el As (V) hasta As (III) por vía química y a continuación evaluar el As total como As 3+. En el presente trabajo se determina separadamente el As 3+ y el As total en virtud de que ambos poseen diferentes potenciales de deposición en HCl 0.15 M. El As5+ se lo determina por diferencia oxidando el As3+ con Hipoclorito de Calcio y determinando el As total, La reacción de oxidación con hipoclorito es estequiométrica y rápida, además presenta menos inconvenientes que las reacciones de reducción [12].

1.2 Microelectrodos y nanopartículas de oro

Con el fin de obtener una mayor sensibilidad al As se construyó un microelectrodo de nanopartículas de oro sobre microfilamentos de carbón. En los últimos años se encontró que algunos materiales con tamaño de partícula inferior a 100 nm presentaban ventajas en un amplio rango de aplicaciones: óptica, microelectrónica, sensores químicos y biológicos, etc. Muchos de estos trabajos se enfocaron en las nanopartículas de oro las cuales pueden ser

sintetizadas mediante vía química, electroquímica, irradiación de electrones o irradiación UV. En el año 2004 se inició la exploración de electrodos modificados con nanopartículas de oro en Voltametría de Redisolución. El trabajo del grupo del Prof. Richard Compton constituye al presente el estado del arte de la investigación de los electrodos modificados con nanopartículas de oro en la detección de As [13].

Por otro lado, los electrodos de diámetro inferior a 100 micras son más eficientes que los macroelectrodos gracias a que el espesor de la capa de difusión es mayor que el diámetro de estos electrodos por lo que las especies electroactivas siempre están presentes en la superficie del electrodo durante la electrodeposición. Especial interés tienen los microelectrodos constituidos de alambres de diámetro inferior a 25 micras que además de conservar las características de los microelectrodos presentan una mayor sensibilidad [14].

En este estudio, por primera vez, se trata de combinar las propiedades de las nanopartículas y los microalambres en la detección del As.

2. Método Experimental

2.1 Construcción de microalambres de carbón con nanopartículas

En vista del alto costo de los microalambres de Platino o de Oro, se construyó un electrodo de microalambre de carbón en el cual se depositaron nanopartículas de oro. Se preparó una solución de 10 ppm de oro en HCl 0.15 M y se aplicó sobre el microalambre de Carbón un potencial de -0.9V durante 15 segundos. Se comprobó la formación de las nanopartículas con un examen microscópico en el Microscopio Electrónico de Barrido.

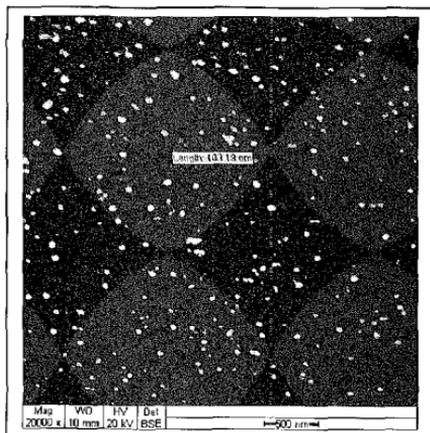
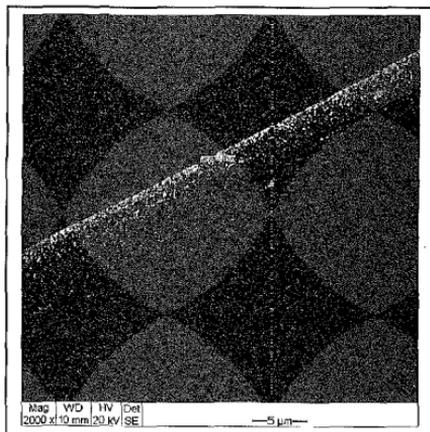


Figura 1. Microfibra de Carbón recubierta con nanopartículas de oro
En la Figura 1 se observa que el diámetro del alambre de carbón es de 7 micras
y que el tamaño de las nanopartículas de oro es inferior a los 50 nm.

2.2 Deposición Electroquímica del Arsénico

Para la deposición del As se prepararon patrones en el rango 1 a 70 ppb de As 3+ y As 5+ en HCl 0.15 M. Se observó que el As 5+ se deposita a potenciales menores a -0.6V y la máxima corriente de redisolución se observa a -0.9V. Para el As 3+ se observa un pico de redisolución a potenciales menores a -0.2V y muestra un máximo a -0.6 V.

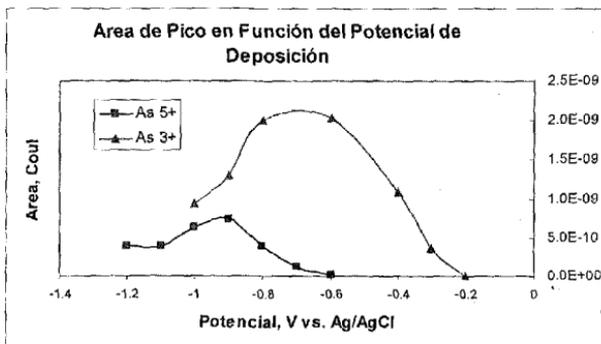


Figura 2. Área de pico en función del potencial de deposición. Soluciones de 21 ppb As 3+ y 21 ppb de As 5+. Tiempo de deposición= 10 segundos. Electrodo de Referencia: Ag/AgCl.

Gracias a este comportamiento se puede determinar por separado el As 3+ del As total simplemente seleccionando el potencial óptimo de deposición de cada uno, esto es -0.6 V para el As 3+ y -0.9 V para el As total. Para la determinación de As 5+ se oxida el As 3+ con Hipoclorito de Calcio, se mide el As total y por diferencia se calcula el As 5+. Hay que notar que la sensibilidad del electrodo es mayor para el As 3+ pues las corrientes de redisolución son mayores, sin embargo, se prefiere determinar el As total por oxidación del As 3+ ya que la reacción de oxidación es más rápida y con menos complicaciones que la de reducción.

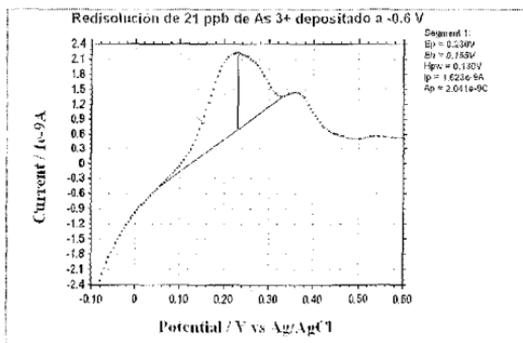


Figura 2. Redivisión del As 3+ depositado a -0.6V en una solución de 21 ppb de As 3+. Tiempo de deposición: 10 segundos.

Se trazaron dos curvas de calibración, una a baja concentración (1-10 ppb) y otra de alta concentración (10-100 ppb). Con el fin de obtener una mejor definición de los picos se realizó un barrido con 1 segundo de deposición a continuación del voltamograma inicial y se lo restó como fondo. Los resultados se muestran a continuación:

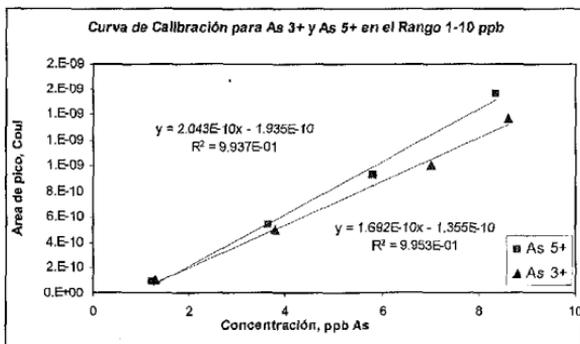


Figura 3. Curvas de calibración para As 3+ y As 5+ en el rango 1-10 ppb. Tiempo y Potencial de deposición: As 3+ = 20 seg. a -0.6 V, As 5+ = 30 seg a -0.9 V.

Puesto que la sensibilidad del electrodo es menor hacia el As 5+, se prolongó el tiempo de deposición a 30 seg. con el fin de obtener curvas mejor definidas en este bajo rango de concentración. Adicionalmente, se nota en el voltamograma de redisolución (Figura 2) que el pico del Cobre ($E = 0.35$ V) presente como impureza en el HCl está cercano al del Arsénico por lo que a bajas concentraciones impide que se distinga claramente su pico de redisolución por esto se hizo pasar por una resina catiónica la solución con el fin de eliminar lo más posible el pico del Cobre. Para determinar el Límite de detección (LD) se realizaron seis medidas del patrón de menor concentración y se calculó la desviación estándar, a continuación se lo multiplicó por tres para encontrar el LD. En el caso del As3+ este fue de 0.05 ppb y para el As 5+ fue de 0.18 ppb.

En la curva de calibración de alta concentración se encontró un rango lineal hasta los 70 ppb de As. No fue necesario eliminar el Cu de la solución pues el pico del As estaba bien definido. Para el As 3+ fue suficiente depositar durante 5 segundos a -0.6 V y para el As 5+ se depositó durante 10 seg a -0.9 V. En ambos casos se realizó la resta del fondo con 1 seg. de deposición para obtener una mejor definición del pico

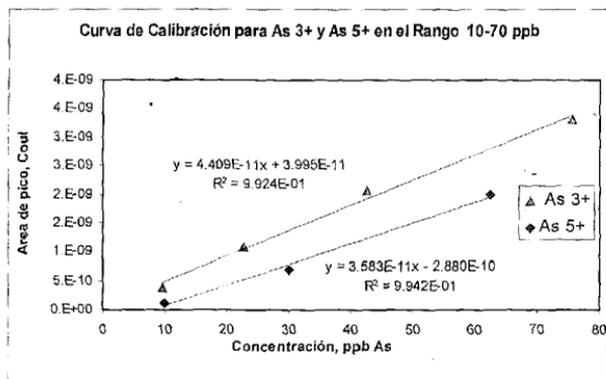


Figura 4. Curvas de calibración para As 3+ y As 5+ en el rango 10-70 ppb. Tiempo y potencial de deposición: As 3+ = 5 seg. a -0.6 V, As 5+ = 10 seg a -0.9 V.

2.3 Determinación de As en una muestra real

Se preparó una solución de 15.2 ppb de As³⁺ y 15.7 ppb de As⁵⁺ en una matriz de agua potable con el fin de simular las condiciones reales. Se acidificó la muestra con HCl concentrado hasta pH 1.9 y se efectuó la medida de As³⁺ y As total y por diferencia se calculó al As⁵⁺ previa la oxidación con hipoclorito. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 1. Determinación de As³⁺ y As⁵⁺ en una matriz real. Tiempo de deposición: As³⁺= 10 seg. As total=30 seg

Especie	Conc. Real, ppb	Conc. Medida, ppb	Error, %
As ³⁺	15.2	13.2	13.2
As ⁵⁺	15.7	17.2 (diferencia)	9.6
As total	31.7	30.4	4.1

En la nueva matriz, se observó que el pico del Cobre disminuía notablemente por lo que su interferencia con el pico del As era menor a la presentada en los patrones. El error obtenido para el As³⁺ fue mayor debido probablemente a la inestabilidad de esta especie y a la desactivación del electrodo. Adicionalmente, se tomó una muestra del pozo Rumihuayco de la zona del Valle de Tumbaco, cercano a Quito, en donde se observó la ausencia de As³⁺ y una concentración de As⁵⁺ de 83.5 ppb. Por la alta concentración de la muestra, fue necesario hacer una dilución con el fin de mantenerse en el rango lineal de calibración.

3. Conclusiones

Por vía electroquímica es posible depositar nanopartículas de oro sobre un microelectrodo de carbón. El análisis microscópico reveló que su tamaño era inferior a 50 nm. La presencia de las nanopartículas sobre el electrodo permite detectar As³⁺ y As⁵⁺ en medio acuoso en niveles de concentración de ppb. El método de la Voltametría de Redisolución Anódica permite obtener límites

de detección más bajos que los observados en Espectroscopía de Absorción Atómica. Se demostró que la oxidación del As 3+ hasta As 5+ se produce fácilmente con hipoclorito de calcio lo que permite una segura determinación del Arsénico total de una muestra.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- M. Kumaresan, P. Riyazuddin, **Current Science** 80 (2001) 837
- B.K. Mandal, K.T. Suzuki, **Talanta** 58 (2002) 201
- <http://www.who.int/inf-fs/en/fact210.html>, 1993
- C.K.Jain, I.Ali, **Wat.Res.** 34 (2000) 4304
- L. Cumbal. Tesis de Grado. ESPE. Quito. 2007.
- X. Meng, C. Jing, G.P. Korfiatis, **ACS Symp. Ser.** 835 (2003) 70
- A. Cavicchioli, M. La-Scalea, I. Gutz, **Electroanalysis** 16 (2004) 697
- G. Forsberg, J.W. O'Laughlin, R.G. Megargle, S.R. Koirtiyahán, **Anal. Chem.** 47 (1975) 1586
- J.P.Arnold, R.M.Johnson, **Talanta** 16 (1969) 1191
- M.Koponica, L.Novotny, **Anal.Chim.Acta** 368 (1998) 211
- E.A.Viltchinskaia, L.L.Zeigman, D.M.García, P.F. Santos, **Electroanalysis** 9 (1997) 633

C. M. G. van den Berg. *Analytica Chimica Acta* 585(2007) 312-322

Xuan Dai, Olga Nekrassova, Michael E. Hyde, and Richard G. Compton, Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes, *Anal. Chem.* 2004, 76, 5924-5929

Gabriel Billon, Constant M. G. van den Berg. *Electroanalysis*, 16, 2004, 1583

ANÁLISIS MULTIVARIANTE DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ACEITES Y GRASAS VEGETALES DEL ECUADOR

Ing. Cristian Rojas e Ing. Piero Tripaldi

Universidad del Azuay

Ing. Juan de Dios Alvarado

Universidad Técnica de Ambato

Ing. Davide Ballabio e Ing. Roberto Todeschini

Università degli Studi di Milano

Palabras clave: propiedades físicas, PCA, cluster, aceites, grasas

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue el de realizar un screening para estudiar las propiedades físicas, entre ellas las térmicas de aceites y grasas mediante análisis multivariante. Con el dataset se aplicó un análisis en componentes principales (PCA) para explorar el comportamiento, tanto de los objetos, como de las variables. Del análisis de los scores se establece el comportamiento de los aceites y grasas. Del gráfico de los loadings se define las relaciones entre variables, definiéndose en la primera componente las variables que permiten diferenciar los aceites de las grasas; mientras que la segunda evidencia las que discriminan los aceites crudos de los aceites refinados. Además, se observa que existen variables correlatas entre sí. El posterior análisis de clusterización permitió visualizar las agrupaciones existentes entre las diferentes muestras, además del cluster se puede visualizar que los aceites en general se pueden agrupar y ser bien diferenciados de las grasas fundidas.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades físicas de aceites y grasas es de especial importancia práctica en el sector alimentario por varias razones técnicas y nutricionales. Entre ellas, por su capacidad de formar películas lubricantes, actividad superficial, solubilidad y características de fusión que son propias de las moléculas de cadena larga; además cuando se aplican tratamientos térmicos están asociadas con los cambios químicos que ocurren. Por ello existen numerosas publicaciones relacionadas con estos temas, entre ellas Alvarado [3] presentó datos de las principales propiedades mecánicas de varios aceites y grasas vegetales.

La naturaleza de las características intrínsecas de los aceites y grasas es diverso, en los cuales el análisis multivariante, permite tener una estrategia simple para afrontar estudios simultáneos de variables y objetos para así obtener la mayor información posible de las mismas. Además, permite visualizar la relación existente entre los objetos y entre las variables, y analizar como estas caracterizan los objetos. El análisis multivariante es una herramienta útil para reducir y comprender la información contenida en un dataset complejo. Existen varios trabajos aplicativos a estudios de caracterización de propiedades físico-químicas de aceites vegetales e identificación de la autenticidad de los mismos, combinando respuestas de carácter químico y físico con análisis multivariante (Zhang y colaboradores [14], Lanteri y colaboradores [7]). Otras aplicaciones son concernientes a estudios netamente de naturaleza química evaluados a partir de sensores artificiales (nariz electrónica), obteniendo señales electrónicas referente a la termo-oxidación para posteriormente ser analizados quimiométricamente con el propósito de evaluar el grado de oxidación de los aceites de oliva extra vírgenes y establecer las diferencias de las condiciones de almacenamiento (Cosio y colaboradores [5], Gómez-Ariza y colaboradores [6]). Finalmente, nuevas propuestas de métodos de clasificación se utilizan para identificar alimentos geográficamente propios de una región o país y proteger la denominación de origen,

permitiendo tipificar, autenticar y caracterizarlos, lo cual incrementa el interés por la calidad de los alimentos (Todeschini y colaboradores [11], Ballabio y colaboradores [4]).

Por tanto, en este contexto el análisis multivariante se ha aplicado como técnica de análisis explorativo en la matriz de los datos (es decir, considerando todas las variables en conjunto), en orden de obtener el máximo contenido de la información relacionado con las propiedades físicas y térmicas de los aceites y grasas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Las muestras se obtuvieron en los laboratorios de la Facultad de Ciencia e Ingeniería de Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato-Ecuador por extracción en equipos soxhlet, utilizando hexano como solvente, previa deshidratación de la materia prima. Se trabajó con nueve aceites vegetales (Tabla 1) provenientes de: Aguacate variedad Guatemalteco (*Persea americana*). Ajonjolí (*Sesamun indicum*). Algodón (*Gossypium hirsutum*). Chocho (*Lupinus mutabilis*). Higuierilla o Ricino (*Ricinus communis*). Linaza (*Linum usitatissimum*). Maní (*Arachis hypogaea*). Maracuyá, semillas de la variedad Amarilla (*Passiflora edulis*). Soja (*Glycine max*). Cuatro grasas vegetales provenientes de: Cacao, (*Theobroma cacao*). Coco (*Coco nucifera*). Palma, proveniente de la pulpa (*Elaeis guineensis*). Palmisto, proveniente de la almendra (*Elaeis guineensis*). Además se trabajó con cinco aceites refinados comerciales de: Girasol (*Elianthus annuus*). Maíz, germen (*Zea mays*). Maní (*Arachis hypogaea*). Oliva (*Olea europea*). Soja (*Glycine max*).

Tabla 1. Detalle de los aceites y grasas

MUESTRA	ETIQUETA	GRUPO
Aceite crudo Aguacate	1	1
Aceite crudo Ajonjolí	2	1
Aceite crudo Algodón	3	1
Aceite crudo Chocho	4	1
Aceite crudo Higuierilla	5	1
Aceite crudo Linaza	6	1
Aceite crudo Maní	7	1
Aceite crudo Maracayá	8	1
Aceite crudo Soja	9	1
Aceite refinado Girasol	10	2
Aceite refinado Maíz	11	2
Aceite refinado Maní	12	2
Aceite refinado Oliva	13	2
Aceite refinado Soja	14	2
Grasa fundida Cacao	15	3
Grasa fundida Coco	16	3
Grasa fundida Palma (pulpa)	17	3
Grasa fundida Palma (almendra)	18	3

Métodos

Determinación de propiedades físicas y químicas

De cada muestra se han determinado diferentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas muy utilizadas en ingeniería, según se detalla en la Tabla 2. Los puntos de humo, ignición, inflamación, fusión inicial, fusión final, fusión medio; así como los índices de refracción, yodo y saponificación, se registraron según lo indicado por Rodríguez y Martín [9]. Densidad, viscosidad, tensión superficial, calor específico, difusividad térmica y conductividad térmica de acuerdo a los procedimientos descritos en Alvarado y Aguilera [1]. Porcentaje de ácidos saturados, porcentaje de ácidos insaturados por cromatografía de gases y peso formular promedio según lo indicado en Alvarado [2].

Se observa que la matriz de datos esta constituida por 18 muestras separadas en 3 grupos y 18 variables físicas y químicas.

Tabla 2. Detalle de las variables físicas y químicas

VARIABLE	UNIDAD
Conductividad térmica	[W/m °K]
Punto de humo	[°C]
Punto de ignición	[°C]
Punto de inflamación	[°C]
Densidad	[Kg/m ³]
Viscosidad	[mPa*seg]
Tensión superficial	[mN/m]
Calor específico	[kJ/kg K]
Difusividad térmica	[m ² /seg]
Índice de refracción	[n]
Peso formular medio	[g/mol]
Porcentaje de ácidos saturados	[%]
Porcentaje de ácidos insaturados	[%]
Índice de yodo	[cg/g]
Índice de saponificación	[mg/g]
Punto de fusión inicial	[°C]
Punto de fusión final	[°C]
Punto de fusión medio	[°C]

Análisis multivariante

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica quimiométrica bien conocida de uso general que permite analizar y comprimir la estructura de los datos multivariante proyectándolos en un hiper-espacio reducido, definido por las primeras componentes principales significativas. Estas corresponden a nuevas variables que resultan de combinaciones lineales de las variables originales, donde la primera componente principal contiene la máxima varianza, la segunda componente contendrá la segunda máxima varianza, y así sucesivamente. Generalmente, los resultados obtenidos de la PCA se muestran con dos gráficas; la proyección de las muestras en el hiper-espacio reducido se representa por medio del gráfico de los scores, mientras que los coeficientes lineales de las combinaciones de cada variable original se demuestran en el gráfico de los loadings. Los loadings representan la influencia de cada variable en cada componente principal (Wold y colaboradores [13], Massart y colaboradores [8]).

El análisis de cluster permite evaluar la similitud entre muestras, es decir dividir los datos en grupos útiles denominados “cluster”. El objetivo es detectar agrupaciones homogéneas de objetos significativos, así entonces los clusters resultantes deben contener la estructura natural de los datos (Steinbach y colaboradores [10]). Se fundamenta sobre el concepto de similitud, este concepto es relativo así como su complemento de disimilaridad. El punto de partida para evaluar la similitud entre dos objetos es la determinación de la distancia que existe entre ellos, por ejemplo la eulidea; dos objetos que están a una distancia más corta entre sí que todas las distancias entre ellos y de los demás objetos se consideran mas similares. El cluster no es un método de clasificación, pues los grupos formados deben ser estudiados para poder dar una interpretación que permita sugerir la existencia de eventuales categorías para posteriores estudios de clasificación (Vandeginste y colaboradores [12]).

En el desarrollo de este trabajo se ha utilizado las comodidades de los Softwares MatLab 6.5 (Mathworks), PLS_Toolbox 3.5 y Scan 6.0 (Minitab).

RESULTADOS

La matriz de datos ha sido estudiada mediante análisis en componentes principales. El gráfico de los scores entre la primera y la segunda componente principal se presenta en la Figura 1. La relación entre muestras y grupos puede ser estudiada a partir de los loadings (Figura 2).

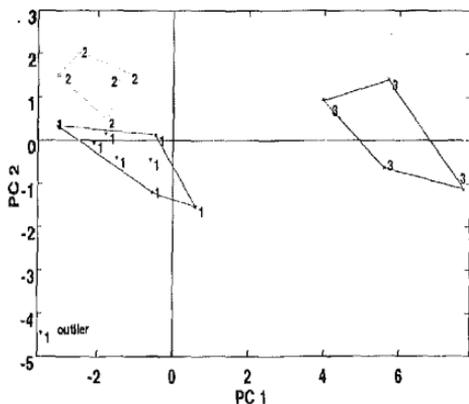


Figura 1. Análisis de Componentes Principales: scores de la primera y segunda componente principal

Los resultados obtenidos en la PCA permite retener en las 2 primeras componentes el 76.3% de la información total. En la Figura 1 se presentan los resultados de los scores; se observa que los objetos se encuentran agrupados y diferenciados entre sí. Por otro lado, en la primera componente principal, se diferencian 2 grupos: aceites y grasas fundidas, donde las primeras son caracterizadas por valores de scores negativos, mientras que las segundas por valores de scores positivos; sin embargo, la muestra del aceite crudo de higuierilla se encuentra lejano de su grupo, y caracterizado por scores negativos en la primera y segunda componente principal. Analizando los scores de la segunda componente principal, se logra diferenciar en esta los grupos de aceites crudos, definidos por valores de scores entre cero y negativos; y el grupo de aceites refinados, que presentan valores de scores positivos.

Para interpretar de mejor manera el comportamiento de cada grupo, y del outlier (aceite de higuierilla), se procedió a realizar un análisis del gráfico de loadings, Figura 2.

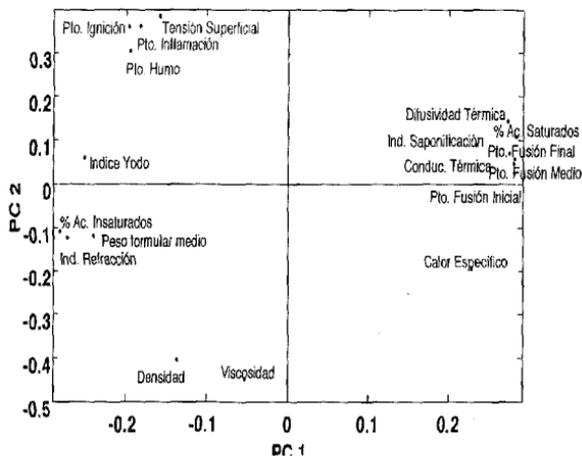


Figura 2. Análisis de Componentes Principales: loadings de la primera y segunda componente principal

La primera componente principal presenta 2 agrupaciones de variables, las que permiten diferenciar los grupos: aceites y grasas fundidas. Los aceites se encuentra definidos por variables con valores negativos de loadings en la primera componente principal, tales como el índice de yodo, % de ácidos grasos insaturados, índice de refracción y peso formulario medio; por otro lado las variables con valores de loadings positivos, que caracterizan a las grasas fundidas, corresponden a la difusividad térmica, porcentaje de ácidos grasos saturados, índice de saponificación, puntos de fusión inicial, final y medio, conductividad térmica y calor específico.

Analizando los loadings de la segunda componente principal, se encuentra las variables que permiten diferenciar los aceites crudos de los aceites refinados, se observa que las variables con valores de loadings negativos

definen el grupo de aceites crudos y corresponden a la densidad y viscosidad, mientras que variables con valores de loadings positivos caracterizan el grupo de aceites refinados, siendo tensión superficial, punto de ignición, punto de inflamación y punto de humo.

El aceite de higuerilla que es caracterizado por valores altos pero negativos de loadings en la segunda componente principal, aparece como un outlier y se encuentra ligado a la viscosidad y densidad. Este aceite contiene en su estructura química al ácido ricinoleico, el cual forma con facilidad puentes de hidrógeno intermoleculares y explican los valores más altos de viscosidad y densidad (Alvarado [2]).

Además, del gráfico de loadings se puede establecer que existen variables correlatas de la siguiente manera.

1. Difusividad térmica, % de ácidos grasos saturados, índice de saponificación, puntos de fusión inicial, final y medio y la conductividad térmica. La difusividad térmica y la conductividad térmica son propiedades estrechamente relacionadas, la primera indica la capacidad que tiene el cuerpo de transmitir calor dividida para la capacidad de almacenar calor, la segunda indica la capacidad con que se transmite el calor en un cuerpo.
2. Índice de refracción, peso formular medio y porcentaje de ácidos grasos insaturados
3. Punto de humo, punto de inflamación, punto de ignición y tensión superficial.
4. Densidad y viscosidad, las cuales están relacionadas pues para la cuantificación de la viscosidad interviene el valor de la densidad. Posteriormente se ha utilizado una clusterización de tipo jerárquico, auto-escalando las variables y utilizando un linkage completo con una distancia euclídea. Los clusters permiten evaluar las agrupaciones entre muestras, conservando la información contenida en las 18 variables de entrada, obteniéndose el dendograma de la Figura 3.

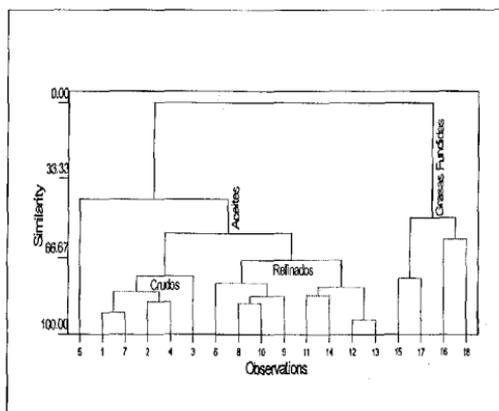


Figura 3. Análisis de Cluster: dendograma con linkage completo, distancia euclídea y auto-escalado de variables

Se observa claramente que existen 5 cluster (similaridad del 59%), y que corresponden en orden de izquierda a derecha de la siguiente manera. Primer cluster, constituido por el singleton del aceite de higuera (5); segundo cluster, establecido por los aceites crudos de: aguacate (1), maní (7), ajonjolí (2), chocho (4) y algodón (3); en el tercer cluster se agrupan los aceites: crudo de linaza (6), crudo de maracuyá (8), refinado de girasol (10), crudo de soja (9), refinado de maíz (11), refinado de soja (14), refinado de maíz (11), refinado de oliva (13); el cuarto cluster es constituido de las grasas fundidas de cacao (15) y de pulpa de palma (17); finalmente las grasas fundidas de coco (16) y almendra de palma (18) se agrupan en el quinto cluster.

Estas agrupaciones son similares a las obtenidas con los scores en la PCA, Figura 1. No obstante, 3 aceites crudos (linaza, maracuyá y soja) terminan agrupados con los aceites refinados, posiblemente por ser aceites con altos contenidos de ácidos grasos insaturados que requieren procesos de refinación menos drásticos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha determinado medidas de carácter físico y químico en aceites y grasas, combinándolos con análisis multivariante, lo que ha permitido tener una estrategia de exploración de datos correcta.

Como resultado, la PCA permite describir los grupos y variables mediante la extracción de la máxima información retenida en 2 componentes principales, proporcionando el 76.3% de la información total.

El análisis de clusterización, permite visualizar las agrupaciones que existen entre las diferentes muestras.

Finalmente, de los análisis multivariantes efectuados se puede concluir que, desde un punto de vista físico y térmico los aceites crudos y refinados pueden agruparse y ser bien diferenciados de las grasas fundidas. No obstante, si se quiere realizar una discriminación desde un punto de vista nutricional, los aceites crudos y refinados deben ser claramente diferenciados entre sí, lo cual estaría en función de variables de naturaleza diversa.

El aceite crudo de higuera debido a la presencia del ácido ricinoleico, es el único que presente diferencias notorias del grupo de los aceites.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvarado, J. de D. Aguilera, J.M., MÉTODOS PARA MEDIR PROPIEDADES FÍSICAS EN INDUSTRIAS DE ALIMENTOS, Editorial Acribia, Zaragoza, España. (2001), 410p.

Alvarado, J. de D. PRINCIPIOS DE INGENIERÍA APLICADOS A ALIMENTOS, OEA-PRCTD. Radio Comunicaciones, Artes Gráficas. Quito, Ecuador. (1996), 524p.

Alvarado, J. de D. Grasas y Aceites, 46,264-269 (1995).

Ballabio, D., Mauri, A., Todeschini, R and Buratti, S., *Analytica Chimica Acta*, 570,249-258 (2006).

Cosio, M.S., Ballabio, D., Benedetti, S. and Gigliotti, C. *Food Chemistry*, 101,485-491 (2007).

Gómez-Ariza, J.L., Arias-Borrego, A., García-Barrera, T. and Beltrana R., *Talanta*, 70, 859-869 (2006).

Lanteri, S., Armanino, C., Perri, E. and Palopoli, A., *Food Chemistry*, 76,501-507 (2002).

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M. and Buydens, L.M.C. *HANDBOOK OF CHEMOMETRICS AND QUALIMETRICS: Part A*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, (1997), pp. 519-538.

Rodríguez de, B. y Martín G., E. *ANÁLISIS DE ALIMENTOS*. T.I. Universidad Central de Venezuela. Imprenta Universitaria. Caracas. (1980), pp:35-85.

Steinbach, M., Ertöz, L. and Kumar, V. The challenges of clustering in high dimensional data, University of Minnesota Supercomputing Institute Research Report vol. 213 (2003).

Todeschini, R., Ballabio, D., Consonni, V., Mauri, A. and Pavan, M., *Chemometr. Intel. Lab. Syst.*, 87,3-17 (2007).

Vandeginste, B.G.M., Massart, D.L., Buydens, L.M.C. Jong, S., Lewi, P.J. and Smeyers-Verbeke, J. *HANDBOOK OF CHEMOMETRICS AND QUALIMETRICS: Part B*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, (1998), pp. 57-85.

Wold, S., Esbensen, K.H. and Geladi, P., *Chemometr. Intel. Lab. Syst.*, 2,37-52 (1987).

Zhang, G., Ni, Y., Churchill, J. and Kokot, S., *Talanta*, 70,293-300 (2006).

AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS PATOGÉNICAS DE PRODUCTOS CARNICOS Y MARINOS

Dr. Milton Rubén Ramos

Universidad Técnica de Ambato

Palabras clave: microbiología, *E. coli*, *Salmonella*, *S. aureus*, *V. parahaemolyticus*.

RESUMEN

Es reconocido que las enfermedades transmitidas por los alimentos (ETA) constituyen un problema de salud pública. Uno de los factores para el desarrollo de una estrategia efectiva para reducir las ETA es la información relacionada con los peligros potenciales en el suministro de alimentos. Por tanto, se planteó un estudio para investigar la calidad microbiológica de algunos productos cárnicos y marinos crudos que se expenden en determinados sitios de la ciudad de Ambato. *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Staphylococcus aureus* y *Vibrio parahaemolyticus*, fueron aislados e identificados de 9 productos cárnicos y marinos crudos, y de muestras recogidas en 6 sitios de expendio. Los resultados evidenciaron que dichos alimentos pueden servir como vehículos de bacterias patogénicas y ser un factor de riesgo a la salud del consumidor.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de alimentos y las enfermedades transmitidas por los alimentos (ETA) constituyen problemas de salud pública en el país. Estudios realizados por diferentes instituciones a nivel local y nacional reportan la deficiente calidad microbiológica de los alimentos; y por ende, el peligro para la salud del consumidor. La Organización Panamericana de la Salud (OPS) y el Ministerio de Salud Pública (MSP) han reconocido que las enfermedades infecciosas intestinales se encuentran entre las 10 principales causas de mortalidad en la población, categorizando a las enfermedades diarreicas, e.g. el cólera, como problemas principales de salud pública; e identificando a los alimentos y al agua contaminados como fuentes importantes de contagio. Se conoce que los causantes de las ETA, particularmente infecciosas intestinales, son los microorganismos patogénicos; y que de todos los microorganismos contaminantes que crecen en los alimentos, sólo unos pocos están involucrados en las ETA, e.g. especies de *Aeromonas*, *Campylobacter*, *Clostridium*, *Escherichia coli*, *Listeria*, *Salmonella*, *Shigella*, *Staphylococcus*, *Vibrio* y *Yersinia*. Luego, las bacterias patogénicas son las que tienen verdadera importancia desde el punto de vista de la salud, y que requieren ser identificadas para establecer medidas de prevención, control o destrucción. De otro lado, tradicionalmente los laboratorios microbiológicos realizan análisis microbiológicos basados en microorganismos indicadores o pruebas relacionadas, e.g. contaje de aeróbicos en placa, coliformes, hongos y levaduras, con el propósito de evaluar la calidad microbiológica de los productos alimenticios e indicar el riesgo de origen microbiano. Sin embargo, estos análisis se limitan a señalar lo adecuado del alimento para ser consumido, y no representan un indicativo del riesgo directo a la salud; es decir, los análisis cuantifican la contaminación microbiana, pero no indican la presencia o ausencia de bacterias patogénicas. De aquí la necesidad de desarrollar protocolos microbiológicos rápidos y efectivos para el aislamiento e identificación de bacterias patogénicas asociados a infecciones e intoxicaciones alimentarias. En consecuencia, el objetivo del presente estudio

fue aislar e identificar bacterias patogénicas de productos cárnicos y marinos de amplio consumo en Ambato.

MATERIALES Y METODOS

Se consideraron 9 productos: 6 cárnicos (carne de chanco, de res, de pollo, chorizo, mortadela y salchicha) y 3 marinos crudos (camarón blanco, concha y pescado pargo). Se seleccionaron 6 lugares de expendio: 3 frigoríficos comerciales (La Dolorosa, DOL; La Fama, FAM; y Miraflores, MIR) de productos cárnicos; y, 2 mercados (Mercado Simón Bolívar, MSI y Mercado Central, MCE) y 1 frigorífico (La Posada de la Garza, GAR) de productos marinos. Se recogieron 54 muestras representativas: 36 de productos cárnicos (6 productos x 3 sitios x 2 réplicas) y 18 de productos marinos crudos (3 productos x 3 sitios x 2 réplicas). La cantidad mínima de cada muestra recogida fue de 454 g, en forma aleatoria. Colocada asépticamente en funda de polietileno estéril (RMC, Quito) apropiadamente identificada, introducida en una caja térmica aislante conteniendo envases de hielo para mantener un ambiente refrigerado, y transportada inmediatamente al laboratorio de la Unidad Operativa Investigación en Tecnología en Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato. En el laboratorio, todas las muestras fueron almacenadas en una refrigeradora a 5°C, y sometidas a análisis microbiológicos dentro de las 8 horas siguientes.

La preparación de muestras para análisis se realizó en un cuarto de aislamiento limpio y desinfectado, e involucró obtener 25 g de muestra representativa de cada producto mediante el método de Muestreo Diminutivo Cuadrático (Lyon [8]), mismo que comprendió las siguientes acciones: tomar asépticamente la muestra; identificar 4 áreas opuestas en la muestra; cortar un pedazo de muestra de cada área; cortar cada pedazo en 4 sub-pedazos; tomar 1 sub-pedazo de cada uno de los pedazos; mezclar los 4 sub-pedazos; y finalmente de la mezcla, pesar 25 g de producto. Esta muestra representativa fue colocada en un vaso de licuadora, estéril y conteniendo 225 ml de

Buffered Peptone Water (BPW; Merck, Darmstadt, Alemania); y mezclada en una licuadora marca Osterizer por 30 s a temperatura ambiente. Esta muestra homogenizada (10^{-1}) fue diluida en serie utilizando blancos de 9 ml BPW (Merck). A continuación, 0.1 ml de cada dilución fue sembrada en el medio de cultivo correspondiente mediante la técnica superficial en placas, y utilizando placas debidamente identificadas, por duplicado. Luego, las placas fueron incubadas a las temperaturas requeridas por cada medio de cultivo y en condiciones aeróbicas normales. Después de la incubación, se observó la presencia o ausencia de las bacterias patogénicas.

Los medios selectivos preparados fueron los siguientes: Chromocult Coliform Agar (Merck, Darmstadt, Alemania) para la identificación simultánea de coliformes totales y *E. coli*; Diasalm (Merck, Darmstadt, Alemania) para *Salmonella* spp.; Baird-Parker Agar (BPA; Merck, Darmstadt, Alemania) para *S. aureus*; y, Thiosulfate Citrate Bile Sucrose Agar (TCBS, Merck, Darmstadt, Alemania) para *Vibrio* spp.

Chromocult Coliform Agar (Merck) fue preparado conforme a las instrucciones del fabricante y vaciado en cajas Petri. El medio solidificado presentó un color café-amarillento. Las placas apropiadamente inoculadas, se incubaron a 35-37°C durante 24 horas, aeróbicamente. A continuación, con el propósito de confirmar la presencia de *E. coli*, las colonias de color azul fuerte a violeta se cubrieron con el reactivo Indol Kovacs (Merck, Darmstadt, Alemania). Cuando el color del reactivo cambió a un color rojo, se confirmó la presencia de *E. coli*.

Diasalm (Merck) presentó un color verde oscuro. Durante la experimentación para determinar la presencia o ausencia de *Salmonella* en el producto, la muestra homogenizada de 25 g en 225 ml de BPW (Merck) fue incubada a 37°C durante 18-20 h con el propósito de enriquecer la muestra, es decir estimular el crecimiento de *Salmonella*. A continuación, una gota de 0.1 ml del cultivo pre-enriquecido fue inoculada en el centro de cada caja conteniendo el medio Diasalm. Las cajas fueron incubadas a 42°C por 24 h, y observadas por la presencia o ausencia de la bacteria.

BPA (Merck) presentó un color café-amarillento opaco (opaco por su contenido de yema de huevo). Las placas apropiadamente inoculadas, se incubaron a 35°C durante 24-48 h, aeróbicamente. Finalmente, TCBS (Merck) presentó un color azul-verdoso. Las placas apropiadamente inoculadas, se incubaron a 35°C durante 18-24 horas, aeróbicamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Número y tipos de bacterias patogénicas

Cuatro aislados bacterianos patogénicos: *E. coli*, *Salmonella*, *S. aureus* y *V. parahaemolyticus* fueron identificados de 9 productos cárnicos y marinos crudos, y de muestras recogidas en 6 sitios de Ambato, utilizando los medios de cultivo selectivos Chromocult Coliform Agar, Diasalm, BPA y TCBS (Merck), respectivamente. Estas bacterias son ampliamente reconocidas como causantes de las ETA: gastroenteritis (*E. coli* y *V. parahaemolyticus*), salmonelosis (*Salmonella*) e intoxicaciones alimentarias y síntomas gastrointestinales (*S. aureus*). Sin embargo, la sola presencia de las bacterias patogénicas o sus toxinas en los alimentos, no es suficiente para provocar una ETA; pues también se requiere que se cumplan otros requisitos, tales como: ingestión de los patógenos o sus toxinas, condiciones de crecimiento de los patógenos (e.g., nutrientes, pH, a_w , temperatura, oxígeno) o vencer el sistema inmunológico de la persona (FPI [4]; Garbutt [5]; Lyon [8]). La presencia de los 4 patógenos, no excluye que se encuentren presentes otros patógenos.

Significación de las bacterias patogénicas

La presencia de las 4 bacterias patogénicas puede explicar la alta incidencia de enfermedades gastroentéricas (fiebre tifoidea, otras salmonelosis, enfermedades diarreicas e intoxicaciones alimentarias) ocurridas en Ecuador en la década del 90 (MSP [10]), y lo que es más grave, constituye una evidencia de que aún están contaminando los alimentos, y que la tendencia lineal de incidencia de las ETA pudo haberse incrementado en los últimos años. En

general, los productos presentan el más alto riesgo de contaminación con *S. aureus* que con el resto de patógenos encontrados en el estudio. Así, la bacteria patógena involucrada más frecuentemente en los productos fue *S. aureus* (86.7%); seguido de *V. parahaemolyticus* (44.4%), *Salmonella* (31.5%) y *E. coli* (24.1%). La presencia *S. aureus*, *Salmonella* y *E. coli* en los productos cárnicos se corrobora con otros estudios microbiológicos realizados a nivel internacional. Por ejemplo, un estudio sobre la contaminación microbiana de los alimentos vendidos en la vía pública en ciudades de América Latina (entre ellas Quito) demostró la presencia de *S. aureus*, *Salmonella*, *E. coli* O157:H7, *B. cereus* y *C. perfrings* (OPS [11]). Otro estudio realizado en EE. UU. señala la alta incidencia de *S. aureus* y *Salmonella* spp. como patógenos predominantes de productos cárnicos y causantes de ETA; y además, que el consumo de alimentos contaminados con *S. aureus* puede provocar una alta patogenicidad (cantidad de infectados), pero el grado de virulencia (número de casos graves y fatales) es baja (Ray [13]). Entonces, pese a que *S. aureus* presenta un riesgo porcentualmente mayor de contaminación de los alimentos, el patógeno de mayor riesgo a la salud del consumidor es *Salmonella*, por ser el más virulento; seguido de *E. coli* y *S. aureus*.

Con respecto a la contaminación de los productos con *V. parahaemolyticus*, se conoce que en EE. UU. éste patógeno produce anualmente más de 3 000 casos de gastroenteritis, 50 a 60 hospitalizaciones y 8 a 10 muertes (Almeida *et al.*, [1]). Algunos autores señalan la asociación existente entre el pescado contaminado con *Vibrio* spp., junto a *C. Botulinum*, *E. coli*, *L. monocytogenes* y *Salmonella* spp. (Farber [3]; Jay [6]). Además, en EE. UU. entré 1983 y 1987, los productos marinos contribuyeron con el 22.4% de los brotes ocurridos (Dillon y Patel [2]). Debe señalarse que bajo las condiciones del presente estudio no se encontró presencia de *V. cholerae* en ninguno de los productos.

De otro lado, en lo que respecta al porcentaje de muestras positivas de un determinado patógeno por tipo de producto, se observa que *S. aureus* está presente en chorizo (100%), seguido de carne de choncho, res, pollo

y salchicha (83.3%). Esto demuestra que existe una alta contaminación de los productos cárnicos con *S. aureus*. Este resultado se corrobora con los reportados por Silva [14], en un estudio microbiológico realizado por la Dirección de Higiene Municipal de Ambato, quien señala que el 81% de las muestras de chorizo presentaban altas tasas de contaminación bacteriana en los lugares de elaboración y comercialización. También la OPS [11] encontró *S. aureus* en los productos cárnicos expendidos en vías públicas, atribuyendo la alta contaminación a la alta manipulación de los productos durante su procesamiento, comercialización y manejo, a fallas en la higiene personal, a la deficiencia en la limpieza y desinfección de equipos y superficies, y a que los productos son ricos en proteína. Según Almeida *et al.* [1], los productos que requieren mayor manipulación durante su preparación (como es el caso del chorizo) y que además se mantienen a temperaturas inadecuadas (sobre 10°C) son los que están asociados a intoxicación estafilocócica. Vale señalar también que entre los alimentos involucrados en brotes de gastroenteritis estafilocócica en EE. UU., entre 1973 y 1987, se incluyen: carne de choncho (aporta con el más alto porcentaje de brotes, 16.2%), carne de res (6.0%), pollo (3.8%) y pescado (1.3%) (Ray [13]).

Con respecto a la contaminación de los productos con *V. parahaemolyticus*, los productos más frecuentemente involucrados con este patógeno fueron camarón blanco y concha (100%), seguido de pescado (83.3%), carne de res y pollo (33.3%), choncho, chorizo y salchicha (16.7%). Obviamente, este patógeno se encontró primordialmente en los productos marinos crudos dado que su hábitat natural son los estuarios y áreas costeras (Jay [6]; Ray [13]). Además, la gastroenteritis causada por *V. parahaemolyticus* está asociada al consumo de pescado crudo (ceviche, sushi), ostras, langostas, cangrejos, camarón o langostinos (Almeida *et al.*, [1]). Según Ray [13], los brotes producidos por este patógeno están asociados al consumo de productos marinos crudos, inadecuadamente cocidos o contaminados luego del cocido.

Todos los productos cárnicos y marinos resultaron contaminados con *Salmonella*. El producto involucrado más frecuentemente con *Salmonella*

fue mortadela (66.7%), seguido de chorizo (50.0%), carne de choncho, res y camarón blanco (33.3%), y pollo, salchicha, concha y pescado pargo (16.7%). Estos resultados se corroboran con los señalados por la OPS [11], que los alimentos expendidos en la vía pública a base de carne, seguido de frutas y verduras, pescados y mariscos, y jugos naturales, resultaron contaminados con *Salmonella*. Según Almeida *et al.* [1] y Ray [13]), los alimentos asociados a contaminación con *Salmonella*, incluyen: carnes crudas (res, choncho, pollo, pavo), huevos, pescado y mariscos, leche y derivados, y otros.

Con respecto a la contaminación de los productos con *E. coli*, el tipo de producto involucrado más frecuentemente con este patógeno fue carne de pollo (83.3%), seguido de carne de choncho (50.0%), de res (33.3%), y chorizo, salchicha y concha (16.7%). Según Ray [13], los alimentos de origen animal, incluyendo carne de res molida, choncho, pollo y leche han sido implicados en brotes de gastroenteritis por *E. coli*; como también los alimentos contaminados con excremento, directamente o a través de aguas contaminadas. En alimentos expendidos en la vía pública, los porcentajes más altos de contaminación con *E. coli* presentaron los pescados y mariscos, seguido de cárnicos, y granos y cereales (OPS [11]).

Finalmente, en lo que respecta al porcentaje de muestras positivas a un determinado patógeno por sitio de expendio. El sitio involucrado más frecuentemente con *S. aureus* fue el MIR (100%), seguido de DOL (90%) y FAM (70%). Mientras que los sitios de venta involucrados más frecuentemente con *V. parahaemolyticus* fueron GAR y MCE (100%), seguido de MSI (83.3%), MIR (33.3%), y DOL y FAM (8.3%). Los sitios involucrados más frecuentemente con *Salmonella* fueron DOL y MIR (41.7%), seguido de GAR y MCE (33.3%), FAM (25.0%), y MSI (0%). Estos resultados se contraponen a la creencia popular de que los sitios de expendio más contaminados son los mercados. Finalmente, el sitio de expendio involucrado más frecuentemente con *E. coli* fue el MIR (41.7%), seguido de FAM (33.3%), DOL (25.0%), MSI (16.7%), y GAR y MCE (0%). Relativamente, los sitios de expendio con mayor riesgo de

contaminación de los productos con *E. coli* son los frigoríficos, y están asociados a la comercialización de productos cárnicos.

CONCLUSIONES

E. coli, *Salmonella*, *S. aureus* y *V. parahaemolyticus*, fueron aislados e identificados de 9 productos cárnicos y marinos crudos, y de muestras recogidas en 6 sitios de expendio de Ambato, utilizando los medios de cultivo selectivos Chromocult coliform agar, Diasalm, BPA y TCBS (Merck), respectivamente. Luego, es evidente el riesgo a la salud de los indicados productos crudos que se comercializan en Ambato. La información microbiológica generada por el estudio constituye un aporte para la implementación de medidas efectivas para garantizar la inocuidad de los alimentos, lo cual contribuirá a la seguridad alimentaria.

AGRADECIMIENTO

Un profundo agradecimiento a la Universidad Técnica de Ambato por el financiamiento del Proyecto de Investigación "Identificación de Bacterias Patogénicas Asociadas a Productos Cárnicos y Marinos- IBACAM".

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, C. R., Bejarano, N. D., Cuellar, J. A. y Moraes, S., *HACCP: HERRAMIENTA ESENCIAL PARA LA INOCUIDAD DE ALIMENTOS*. OPS, Instituto Panamericano de Protección de Alimentos y Centro Latinoamericano y del Caribe de Información en Ciencias de la Salud (Ed.). Buenos Aires, Argentina. (2001).

Dillon, R. and Patel, T., *J. Food Prot.*, 55,1009-1015 (1992).

Farber, J. M., *J. Food Prot.*, 54,58-70 (1991).

Food Processors Institute. ESTABLECIMIENTO DE PROGRAMAS DE ANÁLISIS DE FACTORES DE PELIGROS EN PUNTOS CRÍTICOS DE CONTROL, 2da ed., Kenneth E. Stevenson y Dane T. Bernard (Ed.) Washington, D. C., Estados Unidos (1995).

Garbutt, J. ESSENTIALS OF FOOD MICROBIOLOGY. Arnold, London, UK. (1997).

Jay, J. MODERN FOOD MICROBIOLOGY, 4th ed. Van Nostrand Reinhold, New York. NY, USA. (1992).

Koneman, E. W., Allen, S. D., Janda, W. M. Schreckenberger, P. C., and Winn, W. C. DIAGNOSTIC MICROBIOLOGY. 4^a ed. J. B. Lippincott Company. USA. (1992).

Lyon, W. J. FOOD MICROBIOLOGY 4162 (II). Louisiana State University, Baton Rouge. LA, USA. (1998).

Lyon, W. J. HACCP: HAZARD ANALYSIS AND CRITICAL CONTROL POINT CURRÍCULUM. The Louisiana Department of Agriculture and Forestry, Baton Rouge. LA, USA. (1999).

Ministerio de Salud Pública. ESTADÍSTICA DE LAS ENFERMEDADES GASTROENTÉRICAS. Quito, Ecuador (2000).

Organización Panamericana de la Salud. CONTAMINACIÓN MICROBIANA DE LOS ALIMENTOS VENDIDOS EN LA VÍA PÚBLICA. Claudio R. Almeida, Dulce M. T. Schuch, Dilma S. Gelli, Juan A. Cuellar S., Ana V. Diez R. y José A. Escamilla (Ed.). Washington. Estados Unidos. (1996).

Peeler, J. T. and Maturin, L. J. Aerobic plate count. En FDA

BACTERIOLOGICAL ANALYTICAL MANUAL, 7ª ed., Ch. 3, AOAC International, Arlington, VA, pp, 17-26 (1992).

Ray, B. FUNDAMENTAL FOOD MICROBIOLOGY. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. USA. (1996).

Silva, A. Informe del control realizado a los lugares donde elaboran embutidos (chorizo). Dirección de Higiene Municipal. Ambato (1997).

Yu, P. W. and Washington, J. A. Identification of aerobic and facultatively anaerobic bacteria. En LABORATORY PROCEDURES IN CLINICAL MICROBIOLOGY, 2ª ed., John A. Washington (Ed.), Sprin-Verlag. USA (1985).

CARACTERIZACIÓN DE MIELES A TRAVÉS DEL ANÁLISIS FACTORIAL MÚLTIPLE Y EL MODELAMIENTO PLS PATH

Ing. Héctor René Álvarez Laverde;
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA
Ing. Guillermo Salamanca Grosso
UNIVERSIDAD DEL TOLIMA

RESUMEN

Se realizaron muestreos de miel de *A. mellifera* en las zonas visitadas de bosque húmedo montano bajo (*bh-MB*) y bosque seco montano bajo (*bs-MB*) en la campiña de Boyacá Tolima Colombia. Los resultados de las caracterizaciones de minerales, análisis sensoriales y propiedades fisicoquímicas globales de las mieles se valoran a través de un análisis factorial múltiple y el modelamiento PLS path. El documento se presenta como modelo de caracterización de matrices complejas y es aplicable en otros sistemas alimentarios.

Palabras clave: Análisis Factorial Múltiple. Miel. Modelamiento. Propiedades fisicoquímicas. PLS. Tecnología de Alimentos.

INTRODUCCIÓN

Desde la década de los ochenta, la aplicación de métodos multivariados en la industria de alimentos se ha venido extendiendo rápidamente. Los datos y los análisis cada vez son más complejos y con mayor número de variables, especialmente cuando se quiso incluir dentro del análisis las mediciones

hechas por sistemas análisis tales como la cromatografía o la espectrografía NIR. Esto obligo a que desarrollaran métodos más fiables y robustos, así la quimiometria tuvo un desarrollo exponencial en los últimos años, gracias a la aplicación con éxito de la Partial Least Squares (PLS). Específicamente la aplicación de los métodos basados en el PLS y sus extensiones en el campo de análisis sensorial, hizo que se creara un campo de aplicación que se llamado "Sensometría". A pesar de que el PLS fue creado como una aplicación a la economía por Wold (1975), el gran campo de aplicación ha sido especialmente a la Quimiometria iniciado por Svance Wold y Martens (1980), quienes consolidaron el modelo de la Regresión PLS (PLSR) permitiendo el inicio de la Calibración Multivariada (Martens y Martens, 1989) y la quimiometria multivariada. En donde se ha aplicado tanto técnicas clásicas análisis multivariado por componentes Principales(CP), Análisis Canónico (AC), Análisis Discriminante (AD), Factorial Múltiple (FS) y otras basadas en el análisis de mínimos cuadrados parciales (PLS). Los métodos basados en el PLS han mostrado ser mucho más robustas que las clásicas, en los entornos comunes de estudio en la industria de alimentos "*muchas variables y pocas muestras*", además permite realizar los cálculos en forma rápida y eficiente, aun si hacen falta datos (Missing Data). En la última década se ha venido estudiando y desarrollando nuevos métodos de análisis especialmente para tablas múltiples o multiblocks. Este tipo de valoraciones tiene aplicaciones en análisis sensorial, donde se relaciona por ejemplo las características organolépticas, con las propiedades físico-químicas de los productos, o los análisis derivados de estudios realizados mediante espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) o de la cromatografía de gases. (Chin 1998; Westerhuis *et al*, 1998; Smilde *et al*, 2000 ; Bro 2005). La caracterización de alimentos a través de análisis factorial múltiple y el modelamiento PLS, se vienen imponiendo en estudios de calidad de los alimentos, se conocen aplicaciones sobre valoraciones sensoriales para jugos (Tanahauns y Pagés; 2001), vinos (Pagés y Tananhaus; 2004). También se ha aplicado esta metodología en estudios de cosméticos en Francia (Guinot *et al*, 2001)

METODOLOGÍA

Se realizaron muestreos de miel de *A. mellifera* en las zonas visitadas de bosque húmedo montano bajo (*bh-MB*) y bosque seco montano bajo (*bs-MB*) en la campifia de Boyacá Colombia. Los muestreos fueron completamente aleatorios y para un sobre un total de 24 tipos de miel, sobre las cuales se realizaron determinaciones y caracterizaciones fisicoquímicas globales (pH, Conductividad, Cenizas, Acidez y propiedades térmicas), el contenido de cloruros, fosforo total, además de microelementos Sodio, Potasio, Calcio, Magnesio y Zinc. Las caracterizaciones organolépticas se hicieron a través de un panel sensorial usando una escala hedónica de 1 a 5 para los parámetros de aroma, sabor, textura, palatabilidad, color y aceptabilidad, con lo que se estructuraron bases de datos que permitieran establecer las correlaciones de las variables y los parámetros estudiados. Las mieles provenían de las localidades de Arcabuco (3), Belén (2), Cerinza (1), Duitama (3), Firavitoba (1), Mongui (1), Nuevo Colon (1), Paipa (2), Paz del Rio (2), Santa Rosa (1), Sogamoso (6) y Sotaquirá (1).

Con la información se realizó un estudio de las técnicas clásicas de análisis complementadas con técnicas basadas en el PLS y así generar una metodología que permita cuantificar la relación que existe entre los distintos bloques de variables que caracterizan las mieles y cuantificar lo que aporta los bloques de variables fisicoquímicas y del contenido de minerales a la valoración sensorial hecha de cada muestras de cada zona. En la valoración de la información se uso la herramienta XLSTAT Versión 2007.6 de Addinsoft™ y Minitab15™ cuando fue necesario. La estructura de los datos, se ajusto de manera que estas quedasen conformadas en una sola tabla conjunta de tres subtablas, donde las filas corresponden a las muestras de miel que se tomaron en cada una de las zonas estudiadas y las columnas corresponden a las variables características de las muestras (Figura 1), con el objetivo es hacer análisis por separado y global conjunto.

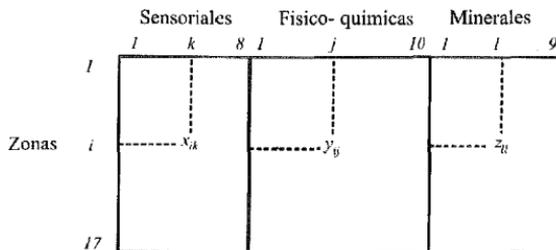


Figura 1. Relación de datos conjunta de caracterización de mieles

Para el análisis de los datos se usaron dos técnicas que se complementa una con la otra, que son el Análisis Factorial Múltiple (AFM) y el Modelamiento PLS Path. El AFM permite el tratamiento simultáneo de tablas de datos referidas al mismo conjunto de individuos, pudiendo tener diferente número de variables y de distinta naturaleza (cualitativa o cuantitativa), aunque al interior de cada una de las tablas las variables deben ser de la misma naturaleza (Escofier y Pagés, 1992), donde se busca explicar las estructuras comunes de un conjunto de k grupos o bloques de variables organizados en tablas, sobre los mismos individuos o muestras. Este método permite visualizar gráficamente las estructuras comunes con respecto a las variables y los individuos. El (AFM), es un método que combina el análisis de componentes principales (donde se busca de a direcciones de máxima inercia) y el análisis de correlación canónico (búsqueda de factores comunes). Vale indicar que los métodos tradicionales (CP), Análisis Factorial de Correspondencias, (AFC) y Análisis de Correspondencias Múltiples, (ACM), sólo permiten estudiar las relaciones entre las variables de la misma naturaleza, todas cuantitativas o todas cualitativas, lo que restringe su utilización, aunque en ocasiones, es posible recoger gran cantidad de información que es interesante relacionar, aunque mida aspectos heterogéneos. Esta información puede ser estructurada en diferentes grupos y su análisis mediante (AFM), proporciona una visión más rica del fenómeno a estudiar. El (AFM), se basa en la metodología de Análisis de Componentes Principales y actúa dos etapas. Primero se hace un

análisis de cada tabla por separada y luego se hace un análisis global donde se yuxtaponen las tablas en forma ponderada. Para describir el proceso se va a utilizar la siguiente notación: Consideremos que las variables medidas sobre n individuos (filas) están agrupadas en m grupos (tablas), cada una con K_j con $j=1, 2, \dots, m$. Vamos a notar como v_k cada variable del grupo K_j , con $k=1, \dots, K_k$. (Figura 2)

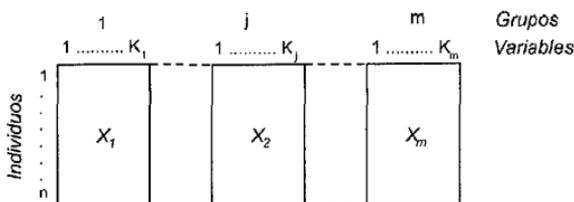


Figura 2. Estructura y relación de grupos de componentes e individuos en un análisis AFM.

En esta secuencia, el método consiste en dos etapas de análisis, en la primera, se realiza un Análisis de (CP) a cada tabla X_j por separado. Las variables x_k tiene un peso $w_k = 1/\lambda_1^j$ donde λ_1^j es el primer valor propio del análisis de componentes principales separados del grupo j . Esto es equivalente a reemplazar en cada tabla de datos X_j por la tabla:

$$\left(1 / \sqrt{\lambda_1^j} \right) X_j$$

Por lo tanto, si se realiza un análisis de componentes principales para el grupo K_j con los pesos w_k , el máximo valor propio de cada grupo es 1. Este peso balancea entre los varios bloques j . El balanceo de los bloques de variables permite realizar el análisis global en un mismo espacio y hacer comparable la variabilidad de cada una de las tablas por separado. En la segunda etapa, se aplica el análisis de correlación canónico generalizado de Carroll a la tabla compuesta por las variables ponderadas por los pesos w_k . El análisis

de correlación canónica generalizado de Carroll expresa las relaciones entre los K grupos a través un conjunto de variables z_1, z_2, \dots, z_k llamadas variables canónicas que tienen la propiedad de tener una correlación máxima entre las variables del grupo j y la variable canónica z_j , las variables canónicas son variables latentes. La medición de las relaciones entre cualquier variable z y el grupo K_j es definida como:

$$L_g(z, K_j) = \sum_{k=1}^{K_j} w_k \text{cor}^2(z, v_k) = \frac{1}{\lambda_1} \sum_{k=1}^{K_j} \text{cor}^2(z, v_k) \quad (2)$$

Donde v_k son las variables estandarizadas del grupo k . De esta forma la variable canónica general z_1 es definida maximizando:

$$\sum_j L_g(z_1, K_j) \quad (3)$$

El análisis canónico generalizado permite eliminar el efecto de cada una de las tablas en particular y permite establecer las relaciones entre los bloques y dentro de bloques. El análisis se realiza a partir de las proyecciones en los planos factoriales.

Los modelos (PLS) Path, son un tipo de modelos que han sido la evolución de los modelos de ecuaciones estructurados (MME). Los modelos de ecuaciones estructurados tienen la característica que permite relacionar bloques de variables y se usan para estudiar datos que son presentados en forma de J bloques de variables observadas a un mismo individuo o muestra. En el modelamiento PLS Path se asume que cada bloque de variables puede ser resumida mediante una variable simple llamada variable latente (VL) y que existen relaciones lineales entre las variables latentes. Presentaciones detallada del modelamiento PLS puede ser encontrada en Wold (1985), Lohmöller (1987, 1989), Tenenhaus (1999) y Tenenhaus et al (2005). El modelamiento PLS Path es una extensión de la regresión (PLS), basada en el algoritmo heurístico NIPALS (Nonlinear iterative partial least squares),

para el cálculo de valores propios. En PLS, se combinan características del análisis (CP) y Análisis de Regresión Múltiple (ARM), De Jong, (1993). Así las condiciones, los datos consisten de J bloques de variables $X_j = \{x_{j1}, \dots, x_{jk}\}$ observadas en n sujetos o muestras.

Las variables x_{jh} son llamadas variables manifiestas (VM) y se suponen que están centradas (que se las ha restado la media de la variable). La notación X_j es mantenida para la matriz de datos correspondientes a las observaciones de las variables del j -ésimo bloque. Cada bloque de variables X_j permite estimar una variable latente ξ_j , que tiene media cero y desviación estándar uno. Existe dos formas de conectar la variable manifiesta x_{jh} en el bloque j a su variable latente ξ_j : las forma formativas y reflexivas, ellas estan bien descritas en Tananhaus *et al*, 2005. En la forma reflexiva, la variable latente ξ_j permite expresar a cada variable manifiesta x_{jh} .

$$X_{jh} = \lambda_{jh} \xi_j + \varepsilon_j \quad (4)$$

En efecto ε_{jh} es un término aleatorio con media cero y no correlacionados con la variable latente ξ_j . En la forma formativa, la variable manifiesta x_{jh} permite estimar la variable latente ξ_j .

$$\xi_j = \sum_h \lambda_{jh} X_{jh} + \varepsilon_j \quad (5)$$

Aquí, ε_j es un término aleatorio con media cero y no correlacionado con las variables manifiestas x_{jh} . Las variables manifiestas x_{jh} producen la variable no observada latente ξ_j . Las relaciones estructurales suponen que existe una relación lineal entre las variables latentes de diferentes bloques, de la forma siguiente:

$$\xi_j = \sum_{i=1}^m \beta_{ji} \xi_i + \zeta_j \quad (6)$$

Donde ζ_j es un termino aleatorio con media cero y no están correlacionadas con las variables latente ξ_j que aparecen en la ecuación (3). Algunos coeficientes β_{ji} son estructuralmente nulos y la correspondiente variable ξ_j no aparece el modelo (3).

Ahora se describe el procedimiento de estimación de las variables latentes ξ_j de los datos. Existen dos tipos de estimación de variables latentes ξ_j : estimación externa (a partir de las variables manifiestas) y la estimación interna (a partir de estimaciones externas de otras variables latentes). La estimación externa Y_j de la variable latente ξ_j esta definida por:

$$Y_j = (X_j w_j)^* \quad (7)$$

En esta formula y en siguiente párrafo, el asterisco significa que la variable que esta dentro del parentesis esta estandarizada. La estimación interna Z_j de ξ_j está definida por:

$$Z_j = \left[\sum_{\substack{i: \beta_{ji} \neq 0 \\ \beta_{ji} \neq 0}} e_{ji} Y_i \right] \quad (8)$$

Ahora describiremos las formas de calculo de de w_j y los e_{ji} . Existen dos formas de cálculo de los pesos w_j ; modos A y B. Tananhaus y Vizenso (2005) describe en detalle las dos formas de estimación.. El objetivo final del modelamiento PLS Path es la cuantificación de todas las relaciones entre las variables latentes (Bloques de variables) y entre las variables manifiestas (mediciones hechas dentro de cada bloque) y las variables latentes. El ajuste del modelo teórico esta dado por fuerza de la relación de la trayectoria que esta representada por el coeficiente Path (CP) o la predicción combinada (R^2) de sus constructor exógenos (VL) (Chin, 1998). Las estimaciones son hechas de los coeficientes de regresión β_{ji} mediante la regresión de Y_j en la Y_i correspondiente a los β_{ji} no cero.

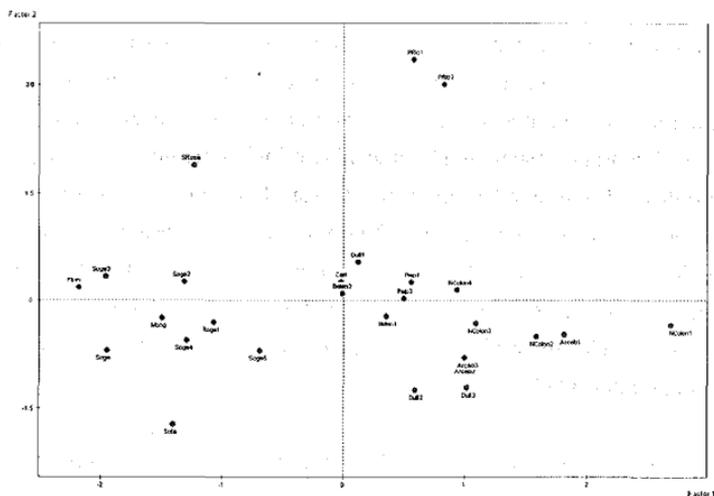
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La valoración aislada de cada una de las tablas a través de un Análisis de CP, de cada grupo de sats de la tabla principal, se observa que cada grupo tienen una dimensionalidad diferente (la inercia de cada grupo es mayor de 1). La tabla 1 muestra el resumen de las inercias (variabilidad) de cada tabla a través de los valores propios: el bloque de minerales tiene una menor dimensionalidad.

Tabla 1: Valores propios (inercia) asociados a cada ACP por separado.

Ejes	Sensoriales		Fisicoquímicos		Minerales	
	Valor Propio	% Inercia	Valor Propio	% Inercia	Valor Propio	% Inercia
1	6,687	83,23	5,651	56,5	3,464	38,49
2	0,848	10,6	1,580	15,8	1,828	20,31
3	0,246	3,08	1,166	11,7	1,035	11,5
4	0,141	1,76	0,968	9,7	0,881	9,79
5	0,100	1,25	0,493	4,9	0,820	9,11

Al realizar el análisis global (las tablas conjuntas) se encuentra que el primer plano factorial proyecta aproximadamente la mitad de la inercia global (51.4%).



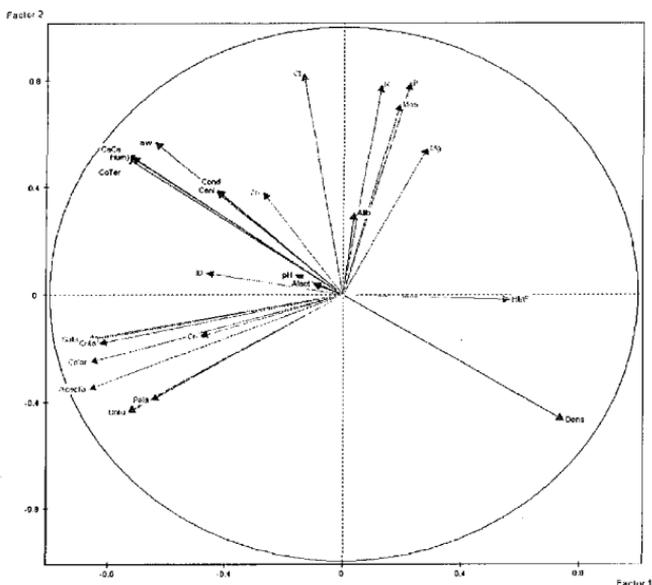


Figura 2: Proyección factorial de las características de las mieles en cada zona

El AFM construye un espacio de caracterización de mieles, partiendo de los factores comunes a los aspectos sensoriales, características fisicoquímicas y los minerales, en la influencia de esos tres grupos es balanceada previamente. Los ejes factoriales están siendo afectadas principalmente por los aspectos sensoriales y los minerales (el factor 1 esta altamente correlacionada con los aspectos sensoriales y el factor 2 esta altamente correlacionado con los minerales). De lo cual podemos concluir que las mieles de Sogamoso y Mongui son muy sensoriales, las mieles de Paz de Rio, Belén y Cerinza esta muy asociada a los minerales. Las mieles de nuevo Colon y Arcabuco tienden a una mayor densidad.

Los resultados del modelamiento PLS Path permiten cuantificar el efecto que

tienen las características fisicoquímicas y los minerales sobre las valoraciones sensoriales, dadas por los panelistas. La figura 3 muestra el esquema Path que se estimo por el modelo

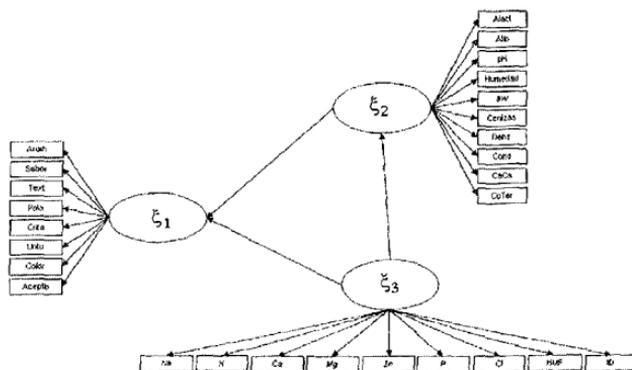


Figura 3. Diagrama Path a estimar en el modelo

Se estimaron las correlaciones Path entre variables latentes y entre las variables latentes y las variables medidas en cada bloque de variables. El buen ajuste del modelo teórico esta dado por fuerza de la relación de la trayectoria que esta representada por el coeficiente Path (CP), podemos observar que las variables latentes “propiedades físicas químicas” y “minerales” tienen una lata correlación y es significativa (0.65 y 0.76) con las propiedades sensoriales, puede concluirse que la variabilidad de la sensorialidad de las mieles esta siendo explicada por las otros bloques de variables. A su vez vemos que para estos datos obtenidos los minerales tienen una correlación baja entre los minerales y las propiedades fisicoquímicas (0.28). (Figura 4).

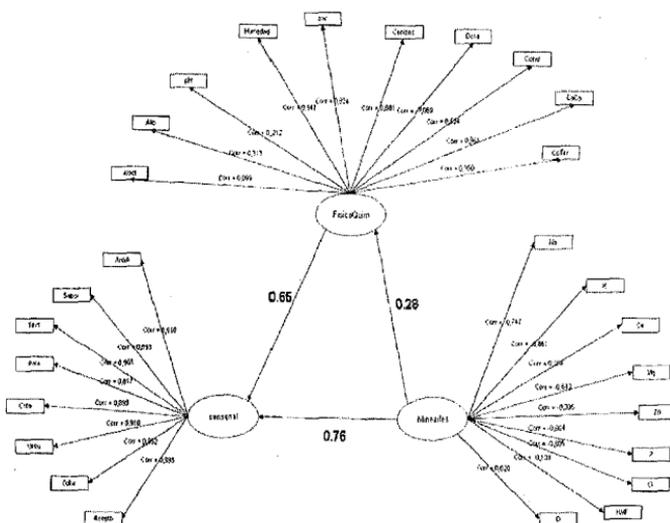


Figura 4. Estimaciones del modelo PLS Path de las mieles

Para el bloque de variables sensoriales, vemos que existe una alta correlación entre cada una de las variables sensoriales y la variable latente “sensorialidad”, esto significa que las variables sensoriales explican en forma alta la variabilidad de la sensorialidad de la miel. Esto no se observa en el bloque de minerales, solo el K, Zn y P son los que tienen una alta correlación con la variable latente “minerales”, los demás aportan muy poco. Esto indica la mayor dimensionalidad de este bloque de variables.

CONCLUSIONES

El análisis global de las tablas simultáneamente, permite hacer un análisis más completo y permite establecer y cuantificar las relaciones entre grupos de variables y entre las variables del mismo grupo. El AFM permite caracterizar las relaciones al detalle entre los grupos y dentro de grupos, aun más permite

en un momento dado hacer clasificación de las filas (zonas) y caracterizar cada clase a través de los bloques de variables y las variables individuales. El modelamiento PLS Path permite construir un modelo global y cuantificar las relaciones entre los grupos (variables latentes) y las variables de cada grupo (variables observadas). Esta es una primera aplicación de esta metodología para caracterización de mieles.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Chin W. W. The partial least squares approach for structural equation modeling. In G.A. Marcoulides (ed) MODERN METHODS FOR BUSSINESS RESEARCH. Lawrence Erlbaum Associates. (1998), pp. 295-336.

Escofier, B. ; Page`s, J. ANALYSES FACTORIELLES SIMPLES ET MULTIPLES; OBJECTIFS, METHODES ET INTERPRETATION, 3rd edn., Dunod, Paris. (1998).

Guinot, C., Latreille, J y Tananhaus, M. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 58, 247-259 (2001).

Martens, H.; Martens, M. MULTIVARIATE ANALYSIS OF QUALITY – AND INTRODUCTION. Wiley. (2001).

Tenenhaus, M. and Esposito Vinci, V. Journal of Chemometrics, 19, 145-153 (2005).

Wold, H. Partial least squares. In ENCYCLOPEDIA OF STATISTICAL SCIENCES, vol. 6, m Kotz S, Johnson NL (eds). Wiley: New York, NY, (1985) pp:581-591.

de la energía potencial en energía cinética, pues en presencia de oxígeno los carbohidratos son completamente oxidados hasta anhídrido carbónico y agua con la producción de trifosfato de adenosina, que es la forma como las células almacenan la energía.

Coba y Guanoluisa (1988) realizaron un trabajo relacionado con la maduración natural y utilizando diferentes fuentes de etileno para conocer los principales cambios que ocurren en los bananos.

Comprobaron el comportamiento climatérico de esta fruta e identificaron dos etapas durante la maduración. En la primera la fruta desarrolla lentamente sus características típicas hasta llegar a su madurez fisiológica. En la segunda, que corresponde al período final de maduración, la fruta desarrolla rápidamente el sabor, la textura y el aroma que contribuyen a su calidad comestible; también se aprecia un notable incremento en la producción de CO₂ por el acelerado proceso respiratorio. Esto es de especial importancia para la determinación del calor de respiración, que no es constante, pues cambia con el desarrollo de la maduración ya que está asociado con las condiciones y tiempo de almacenamiento.

El calor generado por la fruta, que básicamente corresponde al calor de respiración, puede ser determinado de manera directa utilizando la ecuación de Poisson. Pitts y Sisson (1979) presentaron una forma de aplicar la Primera Ley de la Termodinámica al control de volumen para llegar a la siguiente ecuación general de conducción de calor.

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) (k \frac{\partial T}{\partial x}) + \left(\frac{\partial}{\partial y}\right) (k \frac{\partial T}{\partial y}) + \left(\frac{\partial}{\partial z}\right) (k \frac{\partial T}{\partial z}) + q^* = \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)$$

Para la temperatura (T) como función de (x, y, z, t), siendo k la conductividad térmica, ρ la densidad, C_p el calor específico por unidad de masa, t es el tiempo y q* es la razón de conversión de la energía interna o "generación de calor".

En la mayoría de los problemas de Ingeniería de Alimentos, k puede tomarse como constante y la ecuación anterior se reduce a:

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + (q^*/k) = (1/\alpha) \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)$$

Siendo α la difusividad térmica definida por $\alpha = k / \rho C_p$

En estado estacionario ($\partial T / \partial t$) es 0, y si la transferencia de calor ocurre en una sola dirección, se obtiene:

$$(\partial^2 T / \partial x^2) + (q^* / k) = 0$$

Que es la ecuación de Poisson, esta ecuación diferencial de segundo orden puede ser resuelta para el caso de un cilindro con generación de energía interna uniforme y dos condiciones de contorno:

$$T = T_s \text{ a } r = r_s \text{ y } (\partial T / \partial r) = 0 \text{ a } r = 0$$

Para obtener:

$$T - T_s = (q^* r_s^2 / 4k) (1 - (r/r_s)^2)$$

De donde:

$$q^* = 4k (T - T_s) / (1 - (r/r_s)^2) r_s^2$$

En la cual está definido el calor de respiración, q^* , asumiendo que el calor generado por la fruta corresponde en su totalidad a los procesos metabólicos de respiración, T es la temperatura a una distancia radial r , T_s es la temperatura de superficie en r_s . Para utilizar esta ecuación se debe incluir a la densidad del producto con el propósito de mantener la consistencia de las unidades; sin embargo el tamaño de la fruta con valores de r_s del orden de 0,02 m hacen que la diferencia de temperaturas sea mínima y difícil de ser registrada.

Otro método indirecto para determinar el calor de respiración de frutas es con los datos químicos de la tasa de respiración, el cual se utiliza en el presente trabajo.

En adición Toledo (1999) indicó que el calor de respiración de frutas y vegetales es función de la temperatura y puede ser calculado con ecuaciones exponenciales de la forma:

$$q^* = a (e)^{bT}$$

Presentó una tabla con los valores de los términos (a) y (b) para varios alimentos, en los que no están incluidos bananos.

Los datos del calor de respiración son útiles para el cálculo de las cargas de calor en sistemas de almacenamiento. Heldman y Singh (1981) indicaron que para diseñar un sistema de refrigeración desde el punto de vista de la

Con el propósito de calcular a otras temperaturas, así $\Delta H_{(20^\circ\text{C})}$ se requiere definir dos vías de reacción, lo que conduce al cálculo del cambio de entalpía entre los reaccionantes a 25°C y los productos a 20°C . Estas vías pueden ser ficticias o arbitrarias pues el cambio de entalpía depende únicamente de los estados inicial y final.

Según la Figura 1, las vías son: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ y $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3$.

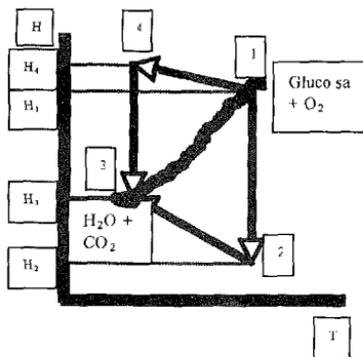


Figura 1. Diagrama entalpía - temperatura utilizado para determinar los factores de cálculo de calores de respiración.

Como $(H_3 - H_1)$ es igual por las dos vías, mediante balance de energía se tiene:

$$(H_2 - H_1) + (H_3 - H_2) = (H_4 - H_1) + (H_3 - H_4)$$

Los términos se calculan por:

$$(H_2 - H_1) = -2\,815\,832 \text{ [J/g. mol]}$$

$$(H_3 - H_2) = M C_{p(20^\circ\text{C}) \text{ agua}} (\Delta T) + M C_{p(20^\circ\text{C}) \text{ anh. carbónico}} (\Delta T)$$

$$M C_{p(20^\circ\text{C}) \text{ agua}} = 33,1 \text{ [J/g. mol K]}$$

$$M C_{p(20^\circ\text{C}) \text{ anh. carbónico}} = 36,8 \text{ [J/g. mol K]}$$

$$(H_3 - H_2) = 6 * 33,1 * 5 + 6 * 36,8 * 5 = 2\,097 \text{ [J/g. mol]}$$

$$(H_4 - H_1) = M C_{p(25^\circ\text{C}) \text{ glucosa}} (\Delta T) + M C_{p(25^\circ\text{C}) \text{ oxígeno}} (\Delta T)$$

$$M C_{p(25^\circ\text{C}) \text{ glucosa}} = 1,4 \text{ [J/g. mol K]}$$

$$M C_{p(25^\circ\text{C}) \text{ oxígeno}} = 29,3 \text{ [J/g. mol K]}$$

$$(H_4 - H_1) = 1 * 1,4 * 5 + 6 * 29,3 * 5 = 886 \text{ [J/g. mol]}$$

Reemplazando valores en la ecuación de balance de energía.

$$- 2 815 832 - 2 097 = - 886 + (H_3 - H_4)$$

$$(H_3 - H_4) = - 2 817 043 \text{ [J/g. mol]} = \Delta H \text{ de la reacción a } 20^\circ\text{C.}$$

$$f_{(20^\circ\text{C})} = 2 817 043 / 6 * 44 000 = 10,67 \text{ [J/mg de CO}_2\text{]}$$

Por igual procedimiento para 30°C se establece que:

$$f_{(30^\circ\text{C})} = 10,65 \text{ [J/mg de CO}_2\text{]}$$

Estos factores multiplicados por la generación de anhídrido carbónico registrada durante los procesos de respiración, llevaron a la determinación de los calores de respiración.

RESULTADOS

En la Figura 2 se presentan los cambios en el calor de respiración, registrados durante la maduración de dos variedades de bananos: Cavendish, conocido también como guineo Variedad o Catalán y Gross Michel, conocido también como guineo Seda a 20° , 25° y 30°C .

En las dos variedades se observa que el tiempo para alcanzar la madurez total aumenta conforme disminuye la temperatura, así a 20°C la aparición del pico climatérico, de máxima actividad respiratoria, ocurre entre 26 a 27 días, luego del corte del racimo de la planta; a 20°C el tiempo disminuye a 19 días; por último a 30°C la maduración ocurre apenas entre 13 a 14 días. Los bananos Variedad presentaron valores de calor de respiración ligeramente mayores que los Seda.

Durante el período preclimático los valores del calor de respiración permanecen aproximadamente constantes, entre 40 a 60 [mW/kg] en los bananos Variedad y entre 50 a 70 [mW/kg] en los bananos Seda. Hall y Davis (1979) reportaron un valor de 9720 [J/kg.día] para bananos verdes a 20°C que corresponde a 113 [mW/kg].

La aplicación de la ecuación de Poisson conduce al cálculo de la mínima diferencia de temperaturas entre el centro y la superficie de un banano que alcanza un estado estacionario de transferencia de calor, durante el período preclimático, en la forma siguiente:

$$T - T_s = (q \cdot r_s^2 / 4k) (1 - (r/r_s)^2)$$

$$T - T_s = (0,04 \text{ W/kg} (0,02)^2 \text{ m}^2 / 4 (0,44 \text{ W/m } ^\circ\text{C})) (1 - 0)$$

$$T - T_s = 0,0000091 \text{ m}^3 \text{ }^\circ\text{C/kg} (981 \text{ kg/m}^3)$$

$$T - T_s = 0,009 \text{ }^\circ\text{C}.$$

En la cúspide del pico climático, los valores obtenidos son: Banano Variedad 422, 378 y 364 [mW/kg] a 30°, 25° y 20°C, respectivamente; para banano Seda los datos correspondientes son 378, 359 y 337 [mW/kg].

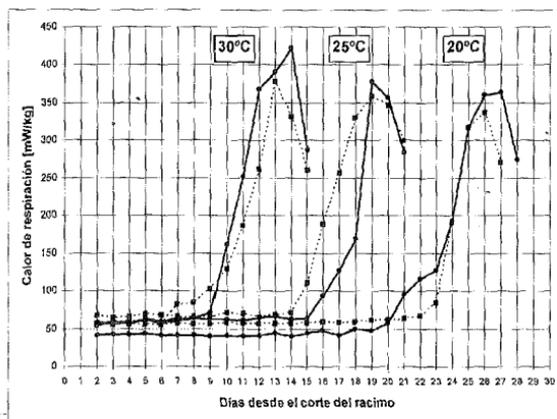


Figura 2. Cambios del calor de respiración durante la maduración de bananos Cavendish o Variedad (—) y Gross Michel o Seda (-----) a tres temperaturas.

Con el propósito de disponer de ecuaciones para el cálculo del calor de respiración en el intervalo de temperaturas utilizadas para el almacenamiento y transporte de esta fruta, con los valores máximos registrados a cada temperatura expresados en [mW/kg] se aplicó un modelo exponencial, según lo indicado por Toledo (1999). Las ecuaciones empíricas son:

Banano de exportación Cavendish, Variedad o Catalán.

$$C^* = 268 e^{0,0148 T}$$

Banano Gross Michel o Seda.

$$C^* = 268 e^{0,0115 T}$$

Los valores del coeficiente de correlación son 0,962 y 0,998, C^* es el calor de respiración [mW/kg] y T es la temperatura [°C].

Al comparar los valores calculados con estas ecuaciones con los publicados por ASHRAE (1974), se establece que existe concordancia, los valores calculados del calor de respiración son similares a los reportados para otras frutas climatéricas. En general es difícil conseguir información técnica sobre las propiedades de estas variedades, en consecuencia no es posible realizar comparaciones directas, datos sobre otras propiedades térmicas utilizadas en los cálculos fueron publicados por Alvarado (1996).

El cálculo de la carga de calor debida al proceso respiratorio de bananos Variedad colocados en cámaras a 18°C, puede ser hecho de la manera siguiente.

$$C^* = 268 e^{0,0148 T}$$

$$C^* = 268 e^{0,0148 (18)}$$

$$C^* = 350 \text{ [mW/kg]}$$

Si se desea calcular el calor de respiración durante el enfriamiento de bananos desde 32° a 18°C, asumiendo un cambio lineal de temperaturas y que el enfriamiento ocurre en 12 horas, se obtiene:

$$q^* = ((a e^{b T_1}) / ((T_1 - T_2) b)) (1 - e^{-b(T_1 - T_2)})$$

$$q^* = ((268 e^{0,0148(32)}) / ((32 - 18) 0,0148)) (1 - e^{-0,0148(32 - 18)})$$

$$q^* = 389 \text{ [mW/kg]} = 0,389 \text{ [W/kg]}$$

$$Q = q^* t_r$$

$$Q = 0,389 \text{ (J/s kg)} (12 * 3600) \text{ s}$$

$$Q = 16\ 805 \text{ [J/kg]}$$

CONCLUSIONES

El calor de respiración de las dos variedades de banano, Variedad y Seda, cambia durante la maduración, se mantiene aproximadamente constante durante el período preclimático, alcanza los valores máximos en la madurez total y disminuye con el envejecimiento del producto.

La información presentada es útil para propósitos de ingeniería y tecnología de alimentos, como en trabajos de simulación previa a la construcción de cámaras para conservación y almacenamiento de la fruta, torres de enfriamiento o en general para sistemas de refrigeración.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Técnica de Ambato (UTA), Centro de Investigaciones (CENI) y Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos (FCIAL) por financiar el trabajo a través de proyectos internos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akamine, E.K. and Goo, T. J. Food Sci., 36:1074-1079 (1971).

Alvarado, J. de D. PRINCIPIOS DE INGENIERÍA APLICADOS A ALIMENTOS. OEA-PRCTD. Radio Comunicaciones, División Artes

Gráficas. Quito, Ecuador. (1996). 524 p.

ASHRAE. HANDBOOK AND PRODUCT DIRECTORY. Amer. Soc. Heating and Refrig. Engineering. New York. (1974)

Coba, O. y Guanoluisa, M. MADURACIÓN ARTIFICIAL DE BANANOS CAVENDISH Y GROSS MICHEL UTILIZANDO COMPUESTOS DE ETILENO. Tesis de Ingeniero en Alimentos. Universidad Técnica de Ambato. Ecuador. FCIAL. (1988). 204p.

Charm, S.E. THE FUNDAMENTALS OF FOOD ENGINEERING. 3th. Ed. The AVI Pub. Co. Inc. Westport, Connecticut. (1981). pp:52-53.

Hall, C.W. and Davis, D.C. PROCESSING EQUIPMENT FOR AGRICULTURAL PRODUCTS. 2nd. Ed. The AVI Pub. Co. Inc. Westport, Connecticut. (1979). pp:208-243.

Heldman, D.R. and Singh, R.P. FOOD PROCESS ENGINEERING. 2 nd. Ed. The AVI Pub. Co. Inc. Westport, Connecticut. (1981). p:158.

Pitts, D. R. y Sissom. L. E. TRANSFERENCIA DE CALOR. Editorial McGraw Hill Latinoamericana. Bogotá, Colombia. (1979). pp:14-47.

Toledo, R. T. FUNDAMENTALS OF FOOD PROCESS ENGINEERING. 2nd. Edition. Kluwer Academic/Plenum Publishers. USA. (1999). pp:419-422.

PROGRESOS DE LA QUIMICA Y LA FISICA MOLECULAR

Dr. Luis A. Romo S.

Sumario

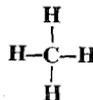
Frente a los extraordinarios avances de la ciencia conviene presentar información sobre la evolución conceptual de la Química desde antes de 1900 hasta el presente. Al respecto, son de decisiva trascendencia las contribuciones de la Física hasta tal nivel que así surge como la ciencia unificadora de la Física y la Química, la nueva disciplina denominada Fisicoquímica.

¿QUE SE SABIA HASTA 1900?

1. Que los átomos se unen entre si para formar moléculas
2. Que la constitución de las moléculas se sujeta a la Ley de Proporciones Definidas
3. Que el número de moléculas que contiene 1 mol es el número de Avogrado ($N_A = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol).
4. Que el comportamiento físico de los gases se describe mediante la distribución de Maxwell.
5. Se formularon las Leyes 1a. y 2da. de la Termodinámica
6. Se formularon las Leyes de Faraday
7. Formulación de la Ley de difusión de los gases
8. Se sistematizó la clasificación de ≈ 80 elementos químicos, mediante la estructuración de la tabla periódica

AVANCES REGISTRADOS ENTRE 1900-1920

1. Formulación de la distinción del enlace iónico del covalente



2. Detección de la existencia de fuerzas de atracción entre las moléculas.
3. Caracterización de las propiedades físicas de las moléculas

Momento Dipolar: Moléculas polares y apolares



$$\mu = e_l = 1,8 \text{ d}$$

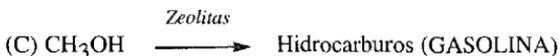
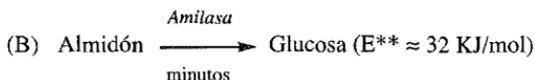
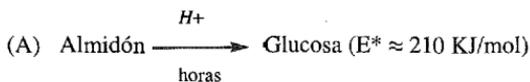
$$\text{CH}_4 \quad \mu = e_l = 0$$

4. Formulación de la Tercera Ley de la Termodinámica
5. Aplicación del concepto de energía libre y entropía $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
6. Conceptos de Actividad y Fugacidad

$$a = \gamma m$$

$$f = \gamma P$$

7. Aplicaciones de la Difracción de Rayos-X: Solución de la Estructura Reticular del Cloruro de Sodio.
8. Identificación Teórica del número cuántico principal n (Bohr)
9. Producción de amoníaco mediante el proceso propuesto por Haber. Catalizador: Oxido de hierro con molibdeno y cobalto.



La investigación en el campo de la catálisis es una actividad muy importante que la realizan prioritariamente en las Universidad y Empresas químico-industriales de los países altamente desarrollados.

POLÍMEROS ANTECEDENTES

1. Estimaciones de los pesos moleculares de almidón, caucho.
2. Antes de 1900 se logró sintetizar el isopreno
3. Se creía que estas sustancias son agregados de moléculas con $M < 500$

ESTRUCTURAS MACROMOLECULARES

1. Contribuciones de Staudinger (1920)
 - Polímeros son estructuras de cadenas largas
 - Pesos Moleculares $M \geq 5000$
2. Contribuciones de Carothers (1929)
3. Mecanismos de polimerización propuestos por Flory
4. Diseño y Construcción de la Primera Ultracentrífuga. U. Wisconsin (1929)

LOGROS

1. Caucho Sintético a base de poliestireno
2. Resinas a base de acetato de polivinilo
3. Fibras Sintéticas

NYLON 66 (CAROTHERS 1938) $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CINH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$

DACRÓN (DU PONT, 1949) $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CO}-$

4. TEFLÓN (DU PONT, 1946) $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_N$ ($10^5 < M < 10^6$)

5. Polímeros para la construcción
6. Polímeros termoestables
7. Polímeros biodegradables

FISICOQUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

1. Formulación de la Teoría de Orbitales Moleculares y de s-, p-bandas
2. Caracterización de los Defectos Reticulares
3. Semiconductores.-

Sólidos covalentes en los que la banda de la valencia está llena y la banda de conducción vacía a K, separadas por una discontinuidad energética denominada discontinuidad de Fermi.

Resistividad: 10^2 - 10^4 Ohm - cm.

II. Difracción de Rayos-X

- (a) Dimensión de la Unidad de Repetición: a_0, b_0, c_0
- (b) Determinación de las reflexiones $0kl, h0l$ y $hk0$
- (c) Identificación del grupo punto y grupo espacial.
- (d) Análisis de Fourier (W.H. Bragg y W.L. Bragg)
 - Asignación de coordenadas a cada átomo en la estructura
 - Los cristales tienen una estructura periódica que puede ser representada por una serie de Fourier
 - El proceso de difracción es realmente un proceso de análisis de Fourier.

$$F^2 = \{\sum_n f_n \cos 2\pi (hx + ky + lz)\}^2 + \{\sum_n f_n \sin 2\pi (hx + ky + lz)\}^2$$

f = factor de dispersión atómica para el valor de $\sin \theta / \lambda$ de una cara cristalina con índices hkl .

III RESULTADOS

1. Estructura Reticular del Cloruro de Sodio
2. Estructura de Ftalocianina (Robertson y Woodward) (1936)
3. Estructura de la Penicilina (Hodgkin y Bunn, 1949)
4. Estructura de la Vitamina B₁₂ (Cianocobalamina, Merck 1956)
5. Estructura de Acido Desoxyribonucleico, Kendrew (1970) y Kendrew y Perutz (de proteínas con mas de 5000 atomos)
6. Insulina (Hodgkin, 1970)

7. Hasta el presente se ha logrado establecer la estructura atómica-molecular de varios miles de compuestos inorgánicos y orgánicos.

PROGRESOS EXTRAORDINARIOS DE LA INSTRUMENTACIÓN

1. Espectrofotometría; UV, V, IR
2. Potenciometría: pH, pNa, pF, pCa, etc.
3. Espectrometría de masas
4. Difractometría de Rayos-X y Neutrones
5. Espectrometría de RMN
6. Cromatografía: de gas, de columna, líquida de alta Eficiencia
7. Microscopía electrónica de Transmisión y Barrido
8. Uso de Radioisótopos
9. Espectrometría de Absorción Atómica
10. Espectrometría de Dispersión de la Luz
11. Microscopía de Emisión Iónica

Respuesta:

Fin del aprovechamiento económico de recursos vegetales procedentes del TERCER MUNDO.

PROYECCIÓN HACIA EL SIGLO XXI

1. Desarrollo de catalizadores para síntesis de compuestos orgánicos de constitución compleja.
2. Síntesis en Fase Sólida de Compuestos orgánicos, particularmente drogas.
3. Desarrollo de la Química Combinatorial
 - (a) Solución de problemas de configuración estereoquímica.
 - (b) Formulación de algoritmos para predecir la estructura de macromoléculas e interacciones moleculares.
 - (c) Síntesis de nuevas proteínas para investigaciones médicas
4. Formulación y aplicación de Métodos de Análisis Multivariable con el fin de descubrir interacciones
5. Logros:
 - (a) Reducción del tiempo de investigación de 10 años a 1 - 3 años.
 - (b) Reducción significativa de los costos de investigación.
6. Investigaciones sobre la formulación de biocombustible

INFORMACIONES CIENTÍFICO CULTURALES

BIOCOMBUSTIBLES: REACCIONES CATALÍTICAS QUE CONVIERTEN AZÚCARES DE LA BIOMASA EN COMBUS-TIBLE Y FORRAJE

Dr. Luis A. Romo

Muchos científicos aseguran que los combustibles del futuro serán derivados de los carbohidratos derivados de los vegetales aunque es una cuestión todavía sin respuesta de cuales serán los combustibles de preferencia y como serán producidos.

Un grupo de investigadores de la Universidad de Wisconsin ha logrado desarrollar un método catalítico para convertir los azúcares derivados de la biomasa en combustible y forraje.^[*] Estas contribuciones explican los progresos realizados en la conversión de biomasa en combustible líquido mediante la aplicación de procedimientos innovativos.

El nuevo procedimiento catalítico no depende del proceso de fermentación que se usa actualmente para la producción de bioetanol. Se ha logrado convertir la glucosa en 5-hidroximentil furfural (HMF) pero resulta que el HMF no es un compuesto adecuado para transportar un combustible porque el punto de ebullición es muy alto, pero el HMF y sus derivados son compuestos intermedios que podrían servir como precursores de combustible o para sintetizar plásticos y productos farmacéuticos. El HMF tiene uso muy limitado debido a su alto costo.

El rendimiento del HMF mediante el uso de cloruro de cromo como catalizador usando como solvente en el cloruro de 1-etil metilimidazolium alcanza un rendimiento de hasta el 90% aunque el mecanismo de conversión es todavía desconocido. El DMF tiene el uso potencial de ser utilizado como un combustible-transportador que sería superior al etanol porque tiene un nivel de energía 40% superior y es menos volátil que el etanol.

Al fin, conviene reconocer que en los Estados Unidos y Europa se han organizado grupos de investigadores dedicados a explorar la síntesis y utilización de compuestos diferentes que el etanol tanto porque el contenido de energía es más alto como también porque causan menos corrosión en los recipientes metálicos de transporte.

[*] *Science*, 2007, 316, 1597 y *Nature*, 2007, 447 y 982.