

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POST GRADO
MAESTRÍA EN AGRICULTURA ANDINA
ESPECIALIDAD DE POSCOSECHA Y MARKETING



“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DETERIORO Y LA ESTABILIDAD DE TRES PRODUCTOS ELABORADOS A BASE DE CAÑIHUA (*Chenopodium pallidicaule* A.)”

TESIS

PRESENTADO POR:

ING. ALEJANDRO COLOMA PAXI

PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAGÍSTER SCIENTIAE

EN POSCOSECHA Y MARKETING



PUNO - PERÚ

2006

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO - PUNO

BIBLIOTECA CENTRAL

Fecha Ingreso: 02 OCT. 2012

N° 00216

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSTGRADO

MAESTRIA EN AGRICULTURA ANDINA

ESPECIALIDAD DE POSCOSECHA Y MARKETING

**“ ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DETERIORO Y LA ESTABILIDAD DE TRES
PRODUCTOS ELABORADOS A BASE DE CAÑIHUA**

(*Chenopodium pallidicaule* A.)”

Tesis presentado por :

ALEJANDRO COLOMA PAXI

PARA OPTAR EL GRADO DE :

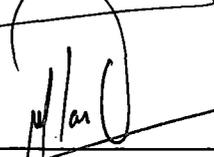
MAGISTER SCIENTIAE EN POSCOSECHA Y MARKETING

Sustentada y aprobada ante el siguiente Jurado:

Dr. Eleodoro Chahuares Velásquez
PRESIDENTE



Ing. M.Sc. Manglio Aguilar Olivera
PRIMER MIEMBRO



Ing. M.Sc. Roger Segura Peña
SEGUNDO MIEMBRO



Ing. M.Sc. Walter Zamalloa Cuba
DIRECTOR DE TESIS



PUNO – PERU

2006

DEDICATORIA

*A Dios , que con su inmenso amor y sabiduría
supo guiarme mis pasos, para poder realizarme
como profesional. Señor dame la fuerza
suficiente para emprender esta etapa en mi vida.*

*A mis queridos padres, Don BENITO COLOMA y
Doña NARCISA PAXI por haberme brindado su
apoyo permanente en mi formación profesional.*

*A mis hermanos Bernardo, Roberto, Raquel y
Julia por su constante apoyo moral y espiritual
para lograr el grado magíster en mi formación
profesional.*

AGRADECIMIENTO

- *A la Universidad Nacional del Altiplano, Escuela de Postgrado, Maestría en Agricultura Andina, Especialidad de Poscosecha y Marketing, por haber contribuido en mi formación profesional.*
- *Al proyecto UFGRI-IFAD, por su valiosa contribución en la realización del presente trabajo de Investigación.*
- *Al Ing. M. Sc. Rosario Bravo Portocarrero, un reconocimiento muy especial por su desinteresado apoyo y alientos en la realización del presente trabajo de investigación.*
- *Al Ing. M. Sc. Walter Zamalloa Cuba, por contribuir con la dirección y asesoramiento durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.*
- *A mis Colegas de la Facultad de Ciencias Agrarias Ing. M. Sc. Alfredo Callohuanca, Ing. Javier Mamani, Ing. Dawes Ramos, y todos los que directa o indirectamente contribuyeron en la ejecución y culminación de mis estudios.*
- *Al Ing. Juan Luis Condori Balta, por su apoyo incondicional en la realización del presente trabajo.*
- *A Sr. Eloy Mamani, por su apoyo incondicional en el desarrollo del presente trabajo de investigación.*

CONTENIDO

LISTA DE ANEXOS	vii
INDICE DE CUADROS	viii
INDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xi
	Pág.
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Cañihua	3
2.1.1 Productos elaborados a base de cañihua	4
2.1.1.1 Expandido de cañihua	4
2.1.1.2 Harinas Instantáneas	6
2.1.1.3 Aislado Proteico	7
2.2 Contenido de agua de los alimentos	8
2.2.1 Medición de la actividad de agua	10
2.2.2 Isotermas de sorción	12
2.3 Deterioro de los alimentos	17
2.3.1 Cusas de la alteración de los alimentos	18
2.3.2 Factores que Intervienen en el deterioro de los alimentos	20
2.3.3 Deterioro de los lípidos en los alimentos	21
2.3.4 Determinación analítica del enranciamiento	22
2.4 Cinética del deterioro de los alimentos y predicción de la vida útil	25
2.4.1 Reacción de orden Cero	28
2.4.2 Reacción de primer orden	29
2.4.3 Efectos de Temperatura	30
2.4.4 Efectos de la concentración	31
2.4.5 Efectos de la actividad de agua y del contenido de humedad	32
2.4.6 Efectos del oxígeno	32
2.4.7 Efectos de los modelos combinados	33
2.5 Envasado de los alimentos	33
2.5.1 Envase y Empaque	34
2.5.2 Materiales de envase para alimentos	34
2.5.3 Envases de plástico o Polímeros	34
2.5.4 Permeabilidad de los envases	35
III. MATERIALES Y MÉTODOS	37
3.1 Materiales	37
3.1.1 Materia Prima	37
3.1.2 Reactivos químicos	37

3.1.3	Material de Laboratorio	37
3.1.4	Equipos	37
3.2	Métodos de análisis	38
3.2.1	Físicos	38
3.2.2	Químicos	38
3.2.3	Microbiológicos	38
3.2.4	Pruebas de laboratorio en el material de empaque	38
3.3	Metodología Experimental	39
3.3.1	Obtención de Productos a base de cañihua	39
3.3.2	Envasado de Productos obtenidos	41
3.3.3	Almacenamiento de los productos obtenidos a base de cañihua	41
3.3.4	Determinación de la vida útil	41
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	42
V.	CONCLUSIONES	70
VI.	RECOMENDACIONES	71
VII.	BIBLIOGRAFÍA	72
VIII.	ANEXOS	76

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A:** Fundamentos y métodos analíticos para la resolución completa de los modelos de isotermas BET y GAB
- ANEXO B:** Datos experimentales de la humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua
- ANEXO C:** Valores obtenidos de la linealización del modelo de BET: intercepto (a) y pendiente (b)
- ANEXO D:** Modelos matemáticos BET para los productos elaborados a base de cañihua
- ANEXO E:** Valores obtenidos de los parámetros transformados (α , β y γ) del modelo GAB
- ANEXO F:** Descripción matemática de GAB para las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua a tres temperaturas
- ANEXO G:** Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua.
- ANEXO H:** Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua
- ANEXO I:** Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua
- ANEXO J:** Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % acidez durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua.
- ANEXO K:** Análisis de varianza de los datos de vida útil
- ANEXO L:** Metodología de determinación de las propiedades físicas de los empaques

INDICE DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1. Composición química del grano de Cañihua	4
Cuadro 2. Composición físico químicas de los productos elaborados a base de cañihua	7
Cuadro 3. Actividades de agua de las soluciones salinas sobresaturadas usadas en la determinación de A_w	11
Cuadro 4. Resumen de modelos mas utilizados en el área de alimentos	17
Cuadro 5. Forma de la función de la calidad y tiempo de vida media para reacciones de diferente orden	30
Cuadro 6. Análisis físico químico de los granos de cañihua y tres productos elaborados a base de cañihua	42
Cuadro 7. Análisis microbiológico de los tres productos elaborados a base de cañihua	43
Cuadro 8. Características de los materiales de empaque	44
Cuadro 9. Valores de la monocapa (m_0) y la constante "C" del modelo BET para las Isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua	48
Cuadro 10. Parámetros del Modelo GAB para las isotermas de adsorción a las temperaturas de 20, 25 y 30 °C de los tres productos elaborados a base cañihua	51
Cuadro 11. Valores de K y tiempos de vida predichos para expandido de cañihua en función a valores de índice de peróxido	56
Cuadro 12. Valores de K y tiempos de vida predichos para harina instantánea de cañihua en función a valores de índice de peróxido	61
Cuadro 13. Valores de K y tiempos de vida predichos para aislado proteico de cañihua en función a valores de índice de peróxido	65
Cuadro 14. Humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua a 20°C	80
Cuadro 15. Humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua a 25°C	80
Cuadro 16. Humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua a 30°C	80
Cuadro 17. Valores de intercepto (a) y de pendiente (b) de las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua cuya descripción matemática se ajusto al modelo BET	81
Cuadro 18. Modelos matemáticos BET para los productos elaborados a base de cañihua	81
Cuadro 19. Valores de los parámetros transformados (α , β y γ) de las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua cuya descripción matemática se ajustó al modelo GAB a las temperaturas de 20, 25 y 30° C	82
Cuadro 20. Modelos matemáticos GAB para los productos elaborados a base de cañihua	82
Cuadro 21. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el Índice de peróxido durante el almacenamiento de expandido de cañihua	83
Cuadro 22. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el Índice de peróxido durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua	83

Cuadro 23. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el Índice de peróxido durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua	83
Cuadro 24. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de expandido de cañihua	84
Cuadro 25. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua	84
Cuadro 26. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua	84
Cuadro 27. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de expandido de cañihua	85
Cuadro 28. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua	85
Cuadro 29. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua	85
Cuadro 30. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % de acidez durante el almacenamiento de expandido de cañihua	86
Cuadro 31. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % de acidez durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua	86
Cuadro 32. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % de acidez durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua	86
Cuadro 33. Análisis de Varianza de vida útil de expandido de cañihua	87
Cuadro 34. Análisis de Varianza de vida útil de harina instantánea de cañihua	87
Cuadro 35. Análisis de Varianza de vida útil de aislado proteico de cañihua	87

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1. Diagrama de flujo de metodología para la obtención de productos a base de cañihua	40
Fig. 2. Isotermas de adsorción media para los productos elaborados a base de cañihua a 20°C	45
Fig. 3. Isotermas de adsorción media para los productos elaborados a base de cañihua a 25°C	45
Fig. 4. Isotermas de adsorción media para los productos elaborados a base de cañihua a 30°C	46
Fig. 5. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo BET) de los tres productos elaborados a base de cañihua a 20°C	49
Fig. 6. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo BET) de los tres productos elaborados a base de cañihua a 25°C	49
Fig. 7. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo BET) de los tres productos elaborados a base de cañihua a 30°C	50
Fig. 8. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo GAB) de tres productos elaborados a base de cañihua a 20°C	52
Fig. 9. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo GAB) de tres productos elaborados a base de cañihua a 25°C	52
Fig. 10. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo GAB) de tres productos elaborados a base de cañihua a 30°C	53
Fig. 11. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el deterioro de expandido de cañihua.	54
Fig. 12. Vida útil estimados para expandido de cañihua	57
Fig. 13. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el deterioro de harina instantánea de cañihua	59
Fig. 14. Vida útil estimados para harina instantánea de cañihua	62
Fig. 15. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el deterioro de Aislado proteico de cañihua	64
Fig. 16. Vida útil estimados para aislado proteico de cañihua	66
Fig. 17. Variación de la humedad de expandido de cañihua durante el almacenamiento	67
Fig. 18. Variación de la humedad de harina instantánea a base de cañihua durante el Almacenamiento	68
Fig. 19. Variación de la humedad de aislado proteico de cañihua durante el almacenamiento	68
Fig. 20. Resolución completa del modelo BET	78

RESUMEN

El presente trabajo de Investigación "Estudio de la Cinética de deterioro y la estabilidad de tres productos elaborados: Expandido, harina instantánea y aislado proteico; a base de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* A.)" se realizó en tres ciudades del sur de Perú con condiciones climáticas diferentes: Puno a una altitud de 3827 m.s.n.m., Arequipa a 2335 m.s.n.m y Tacna a 569 m.s.n.m, durante los meses de Agosto, Septiembre y Octubre del año 2004, utilizando tres tipos de envases polietileno, polipropileno y aluminio plastificado.

Los productos se elaboraron y se envasaron en la planta agroindustrial "El Altiplano S.R.Lda" ubicado ciudad de Juliaca, utilizando como materia prima cañihua de variedad cupi.

Los análisis que se efectuaron a los productos elaborados fueron: químico proximal y microbiológico. Luego se estudió las isotermas de adsorción por el método isopiéstico dentro de un rango de actividad de agua (A_w) de 0.10 a 0.95, a temperaturas de 20, 25 y 30°C; las curvas experimentales fueron analizadas usando los modelos o ecuaciones desarrolladas por BET y GAB. Los controles que se efectuaron durante el almacenamiento fueron: humedad, pH, Acidez titulable e Índice de peróxido; en periodos de 0, 15, 45 y 75 días, los datos experimentales fueron analizados usando la ecuación cinética básica, luego se estimó la vida útil de los productos elaborados a base de cañihua.

Las isotermas experimentales encontradas fueron de tipo II en los tres tipos de productos estudiados, con una alta higroscopicidad en el rango de A_w entre 0 a 0.50, la ecuación que mejor ajustó a los datos experimentales fue el modelo GAB teniendo altas correlaciones ($R^2 > 0.95$) con una clara relación decreciente cuando la temperatura aumenta.

El deterioro de la calidad basado en el desarrollo de la rancidez de las grasas tuvieron una tendencia al orden de reacción cero en los tres tipos de productos estudiados. La vida útil de los productos son variables por efecto del tipo de envase y del lugar de almacenamiento, los productos almacenados en la ciudad de Puno presentaron mayor vida útil que en Arequipa y en Tacna 280, 223 y 189 días respectivamente. El polietileno fue el mejor envase para expandido y harina instantánea de cañihua, y polipropileno fue mejor para aislado proteico.

La humedad de expandido, harina instantánea y aislado proteico de cañihua se incrementa a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento, la ganancia de humedad es mayor en la ciudad de Tacna, seguido por Puno y Arequipa; en cuanto al tipo de envase la ganancia de humedad es mayor en polietileno, seguido por polipropileno y aluminio plastificado. La acidez se incrementa y el pH disminuye a medida que se incrementa el tiempo de almacenamiento en los tres tipos de productos elaborados.

I. INTRODUCCIÓN

El Perú es un país diverso y heterogéneo, esta misma diversidad ecológica es la que nos hace poseedores de una multiplicidad de recursos naturales y especies. La cañihua (*Chenopodium pallidicaule* A.) es uno de los cultivos de alto valor nutricional, que se cultiva en el Altiplano Peruano-Boliviano. El grano de cañihua tiene un color característico (negro, castaño, o castaño claro), esto hace que tenga la escasa demanda de consumo masivo.

Por tener el alto valor nutritivo, en algunos casos complementario, se han ejecutado algunas investigaciones para mejorar su aspecto y presentación en forma de expandido, harina instantánea, aislado proteico, etc., dando valor agregado para permitir que sean consumidos ampliamente; sin embargo no se han encontrado investigaciones sobre los cambios físicos y químicos que podrían ocurrir después de ser procesado, y la determinación de la vida útil del producto in situ al lugar de almacenamiento y comercialización.

Los productos elaborados a base de cañihua: expandido, harina instantánea y aislado proteico; como cualquier otro producto está sujeto a sufrir cambios químicos y físicos durante su almacenamiento. La grasa es uno de los componentes mas importantes en este tipo de productos que causan la disminución de la calidad del producto. La oxidación de los lípidos es una de las principales causas de deterioro de los alimentos, lo que representa un gran interés económico para la industria alimentaria, ya que da lugar a la aparición de sabores y olores desagradables, llamados en general de enranciamiento en los aceites comestibles y en los alimentos que contienen grasas lo que hace que estos alimentos sean inaceptables para el consumidor.

La pérdida de calidad de la mayoría de los productos elaborados están basadas en la ecuación cinética de deterioro para evaluar la estabilidad y el tiempo de vida útil. La ecuación cinética básica en condiciones atmosféricas es utilizable asumiendo el factor exponente cero, llamándose reacción de orden cero; lo cual implica la proporción de pérdidas de calidad a temperatura y actividad de agua constante es la misma por día. Esta ecuación depende de las condiciones climáticas como la temperatura, Humedad relativa, presión atmosférica, presión parcial de O₂, presión parcial de CO₂, velocidad de aire, etc.

El consumo de los productos no tradicionales elaborados a base cañihua en sus diversas formas de presentación ha tenido un incremento en los últimos años, esto ha creado la necesidad de estudiar la estabilidad en cuanto a la calidad y la composición físico - química de los productos elaborados a base de cañihua durante su almacenamiento en

diferentes condiciones climáticas ambientales, así mismo determinar el tiempo de vida útil en función a la ecuación cinética básica de los productos elaborados a base de cañihua envasadas en polipropileno, polietileno y Aluminio plastificado en la calidad del producto.

El objetivo general del presente trabajo de investigación fue: Estudiar la cinética de deterioro y la estabilidad de los producto elaborados a base de cañihua (aislado proteico, harinas instantáneas y expandidos cañihua), envasadas en tres tipos de empaque y almacenadas en condiciones climáticas diferentes.

Los objetivos específicos planteados fueron:

- Determinar las isotermas de adsorción de aislado proteico, expandido y harina instantánea de cañihua a temperaturas de 20, 25 y 30 °C.
- Determinar el tiempo de vida útil basada en el desarrollo de la rancidez de las grasas en los tres productos elaborados a base de cañihua durante su almacenamiento en condiciones ambientales de las ciudades de Puno, Arequipa y Tacna.
- Determinar la variación de contenido de humedad, acidez y pH de los productos elaborados a base de cañihua durante el almacenamiento, envasadas en polietileno, polipropileno y aluminio plastificado.

II. REVISION DE BIBLIOGRAFICA

2.1. CAÑIHUA (*Chenopodium pallidicaule* Aellen)

La cañihua es una planta que tiene su origen alrededor de la hoya del lago Titicaca. La enorme cantidad de formas botánicas, tanto cultivadas como silvestres encontradas en las inundaciones del lago Titicaca, prueban que el origen de esta especie es el altiplano Perú - Boliviano, además una de las bases para tal afirmación es el hecho de encontrarse con numerosas variedades dulces cultivadas que muestran un alto grado de domesticación, esto se haya iniciado aún antes de la época del incanato. Se parece a la quinua y se la ha confundido por mucho tiempo con esta planta hasta que Aellen la clasificó en 1929 como una especie propia. No contiene saponinas (Tapia, 1968 y Pulgar, 1978).

La cañihua produce un grano más pequeño que la quinua y se cultiva en áreas más restringidas, como Puno, y en algunas tierras muy altas (entre 3,200 y 4,100 m.s.n.m.) del Cuzco, Arequipa, Ayacucho, Apurímac y Bolivia. Es un cultivo resistente a las enfermedades y a las bajas temperaturas (-3 °C), que no afectan su producción. Los granos se emplean en la alimentación humana y los tallos son buenos como forraje para la alimentación animal (Frías, 1997).

En cuanto a su valor nutritivo, la cañihua es más alta en proteínas que la quinua y los cereales. El contenido y balance de aminoácidos permite clasificar la proteína de la cañihua como de primera calidad por la relación entre ellos y la presencia de aminoácidos esenciales. Además, los análisis de vitaminas muestran un contenido muy satisfactorio, aunque carece de vitamina C y de caroteno (Frías, 1997).

El hierro y el calcio son los minerales que nuestro cuerpo necesita en pequeñas cantidades. El hierro es importante por formar parte de la hemoglobina (el compuesto de color rojo en nuestra sangre), el calcio para los huesos y dientes, de los cultivos andinos la cañihua es la que tiene mayor cantidad de hierro y el calcio lo tiene la quinua, la cañihua y el tarwi en mayor cantidad que el trigo y otros cereales (Repo, 1989).

Cuadro 1. Composición química de grano de cañihua (por 100 g de parte comestible)

COMPONENTES		CAÑIHUA
Valor energético	Cal	379.00
Humedad	g	8.10
Proteína	g	17.60
Grasa	g	8.30
Carbohidratos	g	61.70
Fibra	g	11.00
Ceniza	g	4.30
Calcio	mg	171.00
Fósforo	mg	496.00
Hierro	mg	15.00
Vitamina A	mg	-
Tiamina	mg	0.57
Riboflavina	mg	0.75
Niacina	mg	1.56
Acido Ascórbico	mg	0.00

Fuente : Collazos et. al., (1996).

2.1.1. PRODUCTOS ELABORADOS A BASE DE CAÑIHUA

2.1.1.1. EXPANDIDO DE CAÑIHUA

Expandido de cañihua es un producto obtenido por un proceso de expansión por explosión, el principio de la expansión radica en la vaporización explosiva del agua en el interior de un alimento resultando un producto poroso y voluminoso con un contenido de humedad baja (Espinoza, 1986). Este proceso se realiza a través de un equipo llamado "cañón esponjador" construido de hierro fundido resistente a altas presiones, que consta de una cámara hermética en forma esférica, tiene un dispositivo para la medida de presión, provista de un manómetro, su manejo es mecánico y manual, su calentamiento es externo a través de un quemador a kerosene, gasolina o quemadores a gas, es el mas difundido en el medio, dado su sencillez de operación y requiere poca inversión, puesto que se trabaja por cargas (Castro, 1986). La desventaja de este equipo, radica en su baja capacidad productiva y por otro lado, las condiciones internas van variando con el tiempo y son bastante difíciles de reproducir de "batch" a "batch" (Seminario, 1993).

Sucari (2003) indica que las operaciones seguidas para obtener expandido de cañihua en dos variedades de cañihua, al grano limpio y secado al medio ambiente, se somete a una operación de acondicionamiento, que consiste en ajustar contenido de humedad a 16% para la variedad Cupi, esto se logra adicionando una determinada cantidad de agua, con que se logra una adecuada expansión y es aceptado por el consumidor. Así mismo **Espinoza (1986)**, especifica que, los granos humedecidos deben ser almacenados por 24 horas a temperatura ambiente para permitir el equilibrio de la humedad en toda la masa del grano.

La operación siguiente es el Pre calentamiento del Equipo, antes de introducir el producto, el equipo debe ser previamente limpiado para luego ser calentado durante 20 min., mediante un soplete a gasolina a través de un orificio que permite la entrada directa del fuego a la cámara o esfera interior de la máquina; la cual al ser accionada mediante el movimiento continuo ejercido por la manipulación de la rueda de giro permite el calentamiento homogéneo de la máquina (**Sucari, 2003**). Luego se introduce el producto a razón de 0.16 gramos de carga por centímetro cúbico de volumen dentro de la cámara; se cierra la tapa, y se sigue calentando de 5 a 8 minutos hasta alcanzar la presión requerida, momento en el cual, se suelta el seguro de la tapa, para que el producto salga expelido (**Seminario, 1993**).

Así mismo **Sucari (2003)** señala que, para procesamiento de cañihua la capacidad de máquina fue de 500 Kg. solamente se alimentó 450 g. de cañihua acondicionada, en seguida se cierra la tapa y se sigue calentando el equipo, a medida que el tiempo transcurre, se observa que la presión sube rápidamente, cuando el manómetro del equipo marca 200 *lb/pulg²*, este es el momento donde se retira el soplete y se abre la tapa del cañón en forma violenta para que exista una caída de presión.

Al respecto **Chavez (1990)** indica que en este proceso el almidón que se encuentra en el endospermo de los granos (cereales), en forma de corpúsculos, discretos, redondeados o poliédricos, denominados "gránulos", están sometidos a un calentamiento por encima de la temperatura de gelatinización y a una presión de 150 – 200 *lb/pulg²*, en este momento el granulo pierde su estructura organizada rompiendo puentes de hidrógeno, aumentando la penetración de moléculas de agua en el granulo, las cuales se asocian a grupos de hidroxilos liberados durante el proceso; el proceso continua hasta que se alcanza la viscosidad máxima en cuyo momento las fuerzas de cohesión que mantienen la estructura del granulo se debilitan hasta el punto que se pierde su integridad; ello origina un aumento progresivo del volumen del grano y mediante el escape rápido del vapor de agua se logran un producto inflado y poroso.

Castro (1986) corrobora indicando que, el fenómeno de expansión del grano resulta de la repentina expansión de vapor de agua en los intersticios del gránulo; la partícula es limitada en su estado de ensanchamiento por la deshidratación como consecuencia de la rápida difusión de vapor de agua fuera de ella; este fenómeno puede ser efecto físico o lógico de un aumento aparente de volumen de 8 a 16 veces con relación al trigo, unas 6 a 8 veces con relación al arroz.

El grado de expansión del grano es expresado como índice de expansión, el cual es la proporción de la densidad del grano no hinchado a aquel material hinchado. (**Espinoza, 1986**), encontró un expansión máxima (índice de hinchado de 9,5), para maíz blanco entero con 25% de humedad y una presión de 175 PSI.

2.1.1.2. HARINAS INSTANTÁNEAS

La harina instantánea es un producto extruído y molido. La extrusión es un proceso de cocción a alta temperatura en un corto tiempo y la molienda en proceso de reducción de tamaño de los sólidos (pellets) (**Valdivia, 2003**).

Miller (2001) define que, la extrusión es un proceso mediante el cual una mezcla de materiales se somete a fuerzas de presión y cizalla, que transforman su estructura molecular permitiendo crear nuevas formas y texturas aumentando enormemente la digestibilidad de los carbohidratos y consiguiendo una destrucción total de los microorganismos. Según **Alcázar (2002)**, la extrusión es un proceso que combina diversas operaciones unitarias como el mezclado, la cocción, el amasado y el moldeo. Por otro lado **Harper (1981)**, define la extrusión como el moldeo de un material por forzamiento, a través de muchas aberturas de diseño especial, después de haberlo sometido a un previo calentamiento.

Valdivia (2003), señala que para la Obtención de harinas instantáneas en base a extruídos de cañihua y Trigo, se usó Harina de cañihua de la variedad Cupi, harina de trigo y azúcar, este último insumo se agregó con el fin de mejorar las características físico-químicas; para lo cual planteó las siguientes formulaciones: **T1** 100 % cañihua; **T2** 70% - 30% - 0%; **T3** 50% - 50% - 0%; **T4** 90% - 0% -10%; **T5** 65% - 25% -10%; **T6** 45% - 45% -10% respectivamente, luego estas mezclas fueron extruídos y molidas. Los resultados de los análisis muestran que el tratamiento T1 (100% harina de cañihua) según sus características químicas presenta un mayor porcentaje de proteínas por consiguiente tiene alto valor nutritivo; en cambio T6 (45% harina de cañihua - 45% harina de trigo - 10% azúcar), presenta mejores propiedades energéticas por el alto porcentaje de carbohidratos que tiene en su composición química. Así mismo la T6 es la más aceptable por los consumidores, dadas las

propiedades de color que la favorece (color blanco) las cuales pueden ser mejoradas por la aplicación de diferentes aditivos buscando un producto comercialmente aceptable.

2.1.1.3. AISLADO PROTEICO

El aislado proteico constituye la forma mas refinada de proteína, que debe contener un mínimo de 90% en proteínas en base seca, debido a que se elimina la fracción insoluble y en parte no digerible de los carbohidratos, separa las sustancias odoríficas, principios amargos y sustancias dañinas como alcaloides y hemaglutinas, que perjudican la digestibilidad y utilización de proteínas (Taboada, 1990). Por otro lado Primo(1998), señala que la preparación comercial de aislado proteico se realiza tratando los copos desengrasados con una solubilidad alcalina y acidificando el extracto, a pH 4.6, para coagular las proteínas. El rendimiento es del 33%, correspondiente a cerca del 60% de recuperación y luego se desecan.

La obtención de aislados proteicos proveniente de semillas o frutos oleo -proteínas, son procesos en que se separan los compuestos insolubles y no proteicos de sus fuentes realizados en diferentes medios de pH, basados en la solubilidad y en punto isoeléctrico de las proteínas (Seit y Circles, 1987; citado por Ramírez, 2003).

La solubilidad de las proteínas es afectado por múltiples factores, como la fuente de proteínas, el procesamiento, tratamientos menores y mayores de preparación, secado, calentamiento condiciones en las que se determina la solubilidad (pH, temperatura, tipo de iones y su concentración), la concentración de la proteína y condiciones de centrifugación (Tejada, 2002).

En el Cuadro 2 se presenta la composición físico química de los productos elaborados a base de cañihua.

Cuadro 2. Composición físico química de los productos elaborados a base de cañihua

Componentes	Expandido de Cañihua ⁽¹⁾	Harina Instantánea a base de cañihua y maíz ⁽²⁾	Aislado proteico de cañihua ⁽³⁾
Humedad (%)	6.78	11.34	3.63
Proteína (%)	10.05	10.41	73.85
Grasa (%)	5.76	14.19	1.23
Ceniza (%)	1.20	5.53	2.67
Fibra (%)	1.10	3.69	1.15
Carbohidratos (%)	75.11	54.85	17.47

Fuente: (1) Sucari (2003); (2) Sota (2003); (3) Ramírez (2003).

2.2. CONTENIDO DE AGUA DE LOS ALIMENTOS

En muchos alimentos el agua es el componente mayoritario, constituye el medio en el que se verifican las reacciones químicas y participa como sustrato en las de hidrólisis (Belitz y Grosch, 1988). Los tejidos animales y vegetales contienen agua en diferentes concentraciones, distribuida de una manera compleja, heterogénea e interactuando con los solutos. En general hablar de contenido de humedad que existe en un alimento al agua en forma global; sin considerar que en la mayoría de los alimentos existen zonas o regiones microscópicas que debido a una alta concentración de lípidos, no permiten la presencia de agua obligándola a distribuirse de manera heterogénea a través del producto. El citoplasma de las células contiene un alto porcentaje de proteínas que son capaces de retener una mayor cantidad de agua que los organelos que carecen de macromoléculas hidrofílicas semejantes. Por lo que el científico y tecnólogo de alimentos debe tener presente las propiedades físicas y químicas del agua ya que éstas determinan en gran medida las propias características de cada alimento (Vélez, 2001 citado por Roque, 2002).

Todos los alimentos, cualquiera que sea el método de industrialización o que hayan sido sometidos, contienen agua en mayor o menor proporción. En los tejidos animales o vegetales, puede decirse que existen en dos formas generales: agua libre y agua ligada. El agua libre es el agua que se halla parcialmente atrapada en la estructura porosa del alimento y se libera con gran facilidad. El agua ligada es el agua que se encuentra fuertemente adsorbida sobre la superficie de sustancias poliméricas de los alimentos como proteínas, carbohidratos, macromoléculas, etc., estas formas requieren para su eliminación en forma de vapor, un calentamiento de distinta intensidad (Alcázar, 2002).

Un aspecto fundamental a considerar en la preservación de los alimentos, más que la cantidad de agua presente en él, es "cómo" se encuentre el agua en ellos. La actividad de agua (A_w) es un factor muy importante en el crecimiento microbiológico, producción de toxinas, reacción enzimática y no-enzimática (Barbosa-Cánovas, 1996).

Actualmente es aceptado el hecho que la A_w está más relacionada con las propiedades físicas, químicas y biológicas de los alimentos, que el contenido de humedad total; cambios específicos en el color, aroma, sabor, textura, estabilidad y aceptabilidad de materias primas y alimentos procesados han sido asociados con rangos de A_w relativamente estrechos. Dentro de sistemas alimenticios, la reactividad de cada compuesto está influenciada por su afinidad por las moléculas de agua y la competencia entre los grupos químicos hidrofílicos e hidrofóbicos cercanos y de la estructura química del sistema. Cambios en la temperatura del ambiente, luz, presión, pH, aditivos y modificaciones en el tamaño de

las partículas, pueden alterar el estado molecular del agua e influir en la reactividad de los compuestos y en las propiedades funcionales. Está demostrado que la estabilidad máxima de los productos alimenticios no está sólo asociado a su mínimo contenido de humedad total, sino también a la disponibilidad de agua existente en él, es decir, al estado del agua presente (Chandía, 1995).

La forma más directa para expresar la mayor o menor "disponibilidad" del agua en un alimento es mediante la Actividad de Agua (A_w), índice que informa acerca de la capacidad del agua para mantener crecimiento microbiano y para participar en las reacciones químicas, como también el grado en que el agua presente en el alimento se encuentra ligada o inmovilizada y no disponible para ciertas reacciones. Este término, aunque mucho mejor indicador de la alterabilidad de los alimentos, tampoco es aún perfecto, puesto que otros factores, tales como concentración de oxígeno, pH, movilidad del agua y el tipo de soluto presente, pueden ejercer fuertes influencias sobre la velocidad de degradación.

La A_w se representa por la siguiente relación:

$$A_w = \frac{P_w}{P_{w^o}} \quad (1)$$

Siendo: A_w = es la actividad del agua.

P_w = presión parcial del agua, por encima de un alimento o de una solución.

P_{w^o} = presión parcial del agua pura a la misma temperatura (deberá especificarse).

Esta ecuación es una aproximación a la expresión original de Lewis,

$$A_w = \frac{f}{f_o} \quad (2)$$

Donde: f es la fugacidad del solvente y f_o la fugacidad del solvente puro. A bajas presiones (por ejemplo, ambiente) la diferencia entre f / f_o y P_w / P_{w^o} es tan pequeña (menos del 1%) que la definición de A_w en términos de P_w y P_{w^o} es claramente justificable.

Como se ve, la actividad de agua es una relación entre dos magnitudes de las mismas dimensiones y por consiguiente constituye una medida relativa en relación a un estado estándar. El estado estándar tomado como término de comparación es el agua pura, cuya actividad se fija como norma, igual a 1; con lo que la actividad del agua de una solución o de un alimento siempre es inferior a 1. Se puede explicar este descenso de actividad físico-química, diciendo que los constituyentes químicos presentes, movilizan parcialmente el agua

y disminuyen así su capacidad de vaporizarse y probablemente su reactividad química (Alcázar, 2002).

En el caso del equilibrio, hay una igualdad entre la actividad del agua de una solución o de un alimento y la presión parcial relativa de vapor de agua, ejercida por la solución o el alimento, en una atmósfera cerrada que rodee la solución o el alimento. La humedad relativa de equilibrio (%) en torno al producto y la actividad del agua son dos magnitudes directamente proporcionales relacionadas por la ecuación:

$$A_w = \frac{HRE}{100} \quad (3)$$

En el equilibrio, también hay equivalencia entre la humedad relativa, por ejemplo del aire, y la actividad del agua de los alimentos colocados en ese aire. Es conveniente resaltar que la actividad de agua es una propiedad intrínseca de la muestra, mientras que la humedad relativa de equilibrio, es una propiedad de la atmósfera en equilibrio con la muestra. Además, alcanzar el equilibrio entre la muestra y su ambiente es un proceso muy lento en muestras muy pequeñas, menores de 1g (Fennema, 2000).

2.2.1. MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA

Se han propuesto diversos métodos para la medición de la actividad del agua en los alimentos. Estos métodos tratan las diferentes técnicas disponibles para la medición de A_w , que se basan principalmente en la medición de: presión de vapor, depresión del punto de congelación, métodos isopiésticos (a presión constantes), higrómetro de punto de rocío, higrómetro eléctrico y de filamento (Welti y Vergara, 1997).

Hermosilla, et. al., (2001), menciona que el método isopiésticos (a presión constante), está basado en el equilibrio que alcanza el alimento con algún material de referencia en un sistema cerrado, lo cual puede requerir de varios días o semanas de acuerdo con el tamaño de la muestra. La transferencia de humedad se puede realizar de manera directa o separando los dos materiales requiriendo de las curvas de calibración para los materiales de referencia. El procedimiento general es el siguiente:

- Preparación de la muestra, reduciendo el tamaño lo más finamente posible para tener una superficie de intercambio de humedad y reducir el tiempo de equilibrio.
- Colocar una cantidad de muestra conocida dentro del pesafiltros que se ha puesto a peso constante.

- Los pesafiltros con la muestra se colocan dentro de recipientes herméticos que contienen las soluciones saturadas de diferentes sales que poseen actividades acuosas conocidas a una temperatura constante.
- Los pesafiltros se pesan periódicamente en una balanza analítica hasta que no haya variación entre pesadas o hasta que la variación sea menor a un valor establecido (por ejemplo: $\pm 0.001\text{g}$).
- Los datos promedio de al menos tres determinaciones se reportan como actividad acuosa.
- Si complementariamente, se determina la humedad de equilibrio de la muestra y se reporta A_w vs. Humedad en base seca se tendrá un punto de la isoterma de sorción.

Las desventajas son la lentitud en alcanzar el equilibrio, posibilidad de crecimiento de hongos a altas humedades, el rompimiento del equilibrio cada vez que la muestra es pesada, la variación propia de cada sal debido a la pureza o marca comercial; Sin embargo éstos son los métodos más utilizados en la medición de la A_w por la sencillez y economía que ofrecen. Por lo tanto, los datos de las humedades relativas que generan las sales de referencia, así como sus correspondientes relaciones de A_w como función de la temperatura resultan de interés conocerlas. El Cuadro 2 presenta las actividades acuosas de las soluciones salinas usadas en la determinación de A_w (Roque, 2002).

Cuadro 3. Actividades de agua de las soluciones salinas sobresaturadas usadas en la determinación de A_w .

SAL	Temperatura (°C)						
	5	10	20	25	30	40	50
Hidróxido de sodio	-	0.095	0.088	0.082	0.076	0.072	-
Cloruro de litio	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.112	0.111
Acetato de potasio	-	0.234	0.231	0.225	0.234	0.216	-
Cloruro de magnesio	0.336	0.335	0.331	0.328	0.324	0.316	0.305
Carbonato de potasio	0.431	0.431	0.432	0.432	0.432	-	-
Nitrato de magnesio	0.589	0.574	0.544	0.529	0.514	0.484	0.454
Yoduro de potasio	0.733	0.721	0.699	0.689	0.679	0.661	0.645
Cloruro de sodio	0.757	0.757	0.755	0.753	0.751	0.747	0.744
Sulfato de amonio	0.824	0.821	0.813	0.810	0.806	0.799	0.792
Cloruro de potasio	0.877	0.868	0.851	0.843	0.836	0.823	0.812
Nitrato de potasio	0.963	0.960	0.946	0.936	0.923	0.891	0.848
Sulfato de potasio	0.982	0.982	0.976	0.973	0.970	0.964	0.958

Fuente: Roque (2002).

2.2.2. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Se denominan isotermas de sorción, a las representaciones que interrelacionan el *contenido de agua (expresado en masa de agua por unidad de masa de materia seca)* de un alimento con su actividad de agua a temperatura constante. La palabra "**sorción**" designa el fenómeno en general, sin precisar la dirección. Las isotermas son no lineales, generalmente *de forma sigmoidal y están clasificadas como isotermas del tipo II por Brunauer para la mayoría de los alimentos, pero las frutas, confituras y extracto de café, que contienen grandes cantidades de azúcar y otras moléculas solubles pequeñas y que no son ricas en material polimérico, exhiben isoterma de tipo J (Fennema, 2000).*

A baja A_w y bajo contenido de humedad, las moléculas de agua se encuentran por fuera de la *monocapa que los químicos llaman monocapa de BET (Brunauer, Emmet y Teller)*. El agua en este estado, está fuertemente ligada por los componentes alimenticios y no es fácil de remover por el secado. Estas moléculas de agua tiene baja presión de vapor, *no forman hielo a temperaturas de congelación y no la encontramos como disolvente de componentes que deberían ser disueltos por el agua (Valentas et. Al.,1997).*

La sorción del agua ocurre primero por la formación de una monocapa sobre la *superficie del producto y es seguida por una adsorción en multicapas. Consiste en agua que se ubica en los poros y espacios capilares, disuelve solutos y finalmente es atrapada. Esta fase depende de la composición y estructura de los alimentos (Barbosa-Canovas, 1996).*

2.2.2.1. Modelo Empíricos y Teóricos de las Isotermas de Sorción

Numerosos autores se dedicaron a establecer para los fenómenos de adsorción y *desorción, fórmulas fundadas sobre consideraciones teóricas, que fuesen capaces de explicar los datos experimentales. Existen en literatura diversas ecuaciones para describir las isotermas de sorción. Cada una de las cuales, ya sea empíricas; semi-empíricas o teóricas, han tenido algún éxito al reproducir datos del contenido de humedad de equilibrio de un cierto tipo de alimento y en un rango de actividad de agua dado. Sin embargo, son pocos los modelos que se ajustan satisfactoriamente a lo largo de toda la isoterma y ninguna de estas interpretaciones teóricas permiten reproducir en conjunto la totalidad de la isoterma; se trata sobre todo de ecuaciones referentes a la adsorción, sobre superficies sólidas, de otros gases distintos del vapor de agua y en realidad sólo se aplican a la primera capa monomolecular absorbida y alguna de las capas siguientes; de esta forma sólo concuerdan con los resultados experimentales relativos a los alimentos con valores bajos de A_w , concretamente inferiores a 0,4 ó 0,5 (Cheftel, 1980).*

El hecho de no contar con un modelo matemático de sorción único, que se ajuste a lo largo de todo el rango de A_w de la isoterma, no debe sorprender dado que el agua está unida por diferentes mecanismos en las distintas regiones de A_w .

2.2.2.2. A_w de una Mezcla Empíricos

Mezclar ingredientes diferentes, para producir alimentos compuestos, es una operación muy frecuente en la industria alimenticia. Los ejemplos son innumerables, siendo algunos casos: sopas y salsas deshidratadas, jugos en polvo, entre otros. **Salwin citado por Chandía (1995)** indicó que, mediante la determinación de las isotermas de adsorción de humedad de cada componente de la mezcla seca, es posible determinar la distribución de la humedad de equilibrio en dicha combinación. Salwin & Slawson fueron los primeros en asumir este problema matemáticamente usando las isotermas de adsorción individuales de los componentes. La siguiente ecuación se aplica al caso simple de dos ingredientes en la mezcla:

$$[A_w]_m = \frac{[M_d]_a * [A_w]_a * tg\alpha + [M_d]_b * [A_w]_b * tg\beta}{[M_d]_a * tg\alpha + [M_d]_b * tg\beta} \quad (4)$$

Donde: $[A_w]_m$ = A_w de la mezcla.

$[A_w]_a$ = A_w inicial del componente a.

$[A_w]_b$ = A_w inicial del componente b.

$[M_d]_a$ = peso seco del componente a.

$[M_d]_b$ = peso seco del componente b.

$tg \alpha$ = pendiente de la isoterma de (ad) sorción de a.

$tg \beta$ = pendiente de la isoterma de (de) sorción de b.

Para el caso de sistemas alimenticios de multicomponentes, la fórmula anterior puede aplicarse agregando los nuevos términos tanto al numerador como al denominador.

➤ BRUNAUER, EMMET y TELLER (BET)

Entre los modelos teóricos, uno de los que fue más aplicado a los alimentos es el de Brunauer, Emmett y Teller (isoterma de B.E.T.) Ecuación utilizada, ampliamente, para calcular el valor de la monocapa de un alimento.

$$\frac{Aw}{(1-Aw)m} = \frac{1}{m_o C} + \frac{(C-1)}{m_o C} * Aw \quad (5)$$

Donde: m = contenido de humedad (bs) a la actividad de agua Aw y a la temperatura T
 C = constante de adsorción en la multicapa
 m_o = valor de la monocapa

Esta ecuación puede ser reordenada en la forma siguiente:

$$\frac{Aw}{(1-Aw)m} = a + b * Aw \quad (6)$$

Donde: a = intercepto; b = pendiente

Con la ayuda de esta ecuación se puede determinar el valor de la monocapa, calculando m_o y C según m y Aw determinados experimentalmente; para ello se lleva Aw / (1 - Aw)m a ordenadas y Aw a abscisas; se obtiene así una recta, que en la intersección con el eje de ordenadas y la pendiente da, respectivamente, los valores de "a" (intercepto) y de "b" (pendiente).

La relación representada por la ecuación sólo se confirma experimentalmente con actividades de agua inferiores a 0.5, pero es suficiente para los cálculos que se refieren a la primera parte de la isoterma y más especialmente a la capa monomolecular (Cheftel, 1980), sobre estos valores la relación lineal, como generalmente se conoce, comienza a deteriorarse (Fennema, 1983).

➤ GUGGENHEIM - ANDERSON - De BOER (GAB)

El mejor modelo que se ajusta a la forma completa de la isoterma típica de forma sigmoideal es el de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB); se ajusta con precisión a varios cientos de isotermas de alimentos, en el rango de Aw entre 0 - 0.9 (Barbosa-Canovas, 1996). Ha sido demostrado también que esta ecuación se ajusta en dicho rango tan bien o mejor que otras que involucraba cuatro o más términos.

Mediante la afirmación que los estados de las moléculas de agua en un sólido a partir de la segunda capa son los mismos; pero diferentes en relación al estado que presentan en un líquido, el modelo de GAB introdujo una segunda etapa de sorción, bien definida, para las moléculas de agua. Al compararlo con la clásica isoterma de BET (en la que el estado de las

moléculas de agua a partir de la segunda capa es el mismo que presentan en un líquido puro), la isoterma de GAB presenta una tercera constante K, que mide las diferencias entre los potenciales químicos estándares de las moléculas en la segunda etapa de sorción y el líquido puro.

La ecuación de GAB tiene la forma original:

$$\frac{m}{m_{og}} = \frac{C * K * A_w}{[(1 - K * A_w) * (1 - K * A_w + C * K * A_w)]} \quad (7)$$

Donde: A_w = actividad de agua.

m = contenido de humedad (g agua/ g ss)

m_{og} = contenido de humedad correspondiente a la saturación de todos los sitios de adsorción primarios por una molécula de agua (monocapa de BET).

C = constante de Guggenheim.

K = factor de corrección de las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al líquido global.

Por su parte, la constante C y K se obtienen

$$C = c' \exp\left[\frac{(H_m - H_n)}{RT}\right] \quad (8)$$

$$K = k' \exp\left[\frac{(H_1 - H_n)}{RT}\right] \quad (9)$$

Donde: H_m = calor total de sorción de la primera capa en los sitios primarios (monocapa).

H_n = calor total de sorción de las multicapas.

H_1 = calor de condensación del vapor de agua pura.

c' y k' son constantes características de cada alimento.

Los parámetros de la ecuación tiene un significado físico, siendo m_{og} el valor de humedad de la monocapa; C y K está relacionados con las energías de interacción entre el agua y el alimento, y entre la múltiples capas de agua, respectivamente. Para $K = 1$, la ecuación se reduce al modelo de BET.

La ecuación de GAB debe ser transformada para ser resuelta, el reagrupamiento de los términos da la siguiente ecuación (Puig *et al.*, 1993):

$$\frac{Aw}{m} = \frac{1}{m_{og} * C * K} + \frac{(C-2)}{m_{og} * C} * Aw + \frac{(1-C)K}{m_{og} * C} * Aw^2 \quad (10)$$

Simplificando

$$\frac{Aw}{m} = \gamma + \beta * Aw + \alpha * Aw^2 \quad (11)$$

Donde la solución negativa de la ecuación de segundo grado no debe considerarse, dada su imposibilidad física. Alfa, beta y gamma son constantes y se definen por las siguientes expresiones:

$$\alpha = \frac{K}{m_{og}} \left[\frac{1-C}{C} \right] \quad (12)$$

$$\beta = \frac{1}{m_{og}} \left[\frac{C-2}{C} \right] \quad (13)$$

$$\gamma = \frac{1}{m_{og} CK} \quad (14)$$

Lo cual nos permite calcular los valores de los parámetros de la ecuación de G.A.B. según las siguientes ecuaciones:

$$K = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha}}{2\gamma} \quad (15)$$

$$C = \frac{\beta}{K\gamma} + 2 = 1 - \frac{\alpha}{K^2\gamma} \quad (16)$$

$$m_{og} = \frac{1}{CK\gamma} = \frac{(C-2)}{C\beta} = \frac{(1-C)K}{C\alpha} \quad (17)$$

Samaniego-Esquerro citado por Chandía (1995) sugieren que con alimentos complejos, como por ejemplo frutas deshidratadas y vegetales o alimentos con elevado contenido de azúcar, la ecuación de GAB no debe ser aplicada para valores de Aw mayores de 0.9, debido al problema de grandes desviaciones entre los duplicados y la dificultad de determinar las condiciones de equilibrio, especialmente cuando ocurren cambios de fases que involucran los azúcares. Por esto se recomienda no realizar extrapolaciones por sobre el rango utilizado para obtener los datos. En el Cuadro 4 se presenta el resumen de los modelos más utilizados en el área de los alimentos.

Cuadro 4. Resumen de los modelos más utilizados en el área de alimentos.

Ecuaciones	Forma Linealizada de las ecuaciones
Henderson $(1 - A_w) = \exp\left[(-B_2) m^{B_1}\right]$	$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - A_w}\right)\right] = \ln B_2 + B_1 \ln(m)$
Oswin $\frac{A_w}{(1 - A_w)} = \left(\frac{m}{K_2}\right)^{\frac{1}{K_1}}$	$\ln m = \ln K_2 + K_1 \ln\left(\frac{A_w}{(1 - A_w)}\right)$
Bradley $\frac{1}{A_w} = \exp\left[K_2 (K_1)^m\right]$	$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{A_w}\right)\right] = \ln K_2 + m \ln K_1$
Caurie $m = \exp\left(A + \frac{100}{B * A_w}\right)$	$\ln m = A + \frac{100}{B} * \frac{1}{A_w}$
Halsey $A_w = \exp\left[(-B_2) m^{B_1}\right]$	$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{A_w}\right)\right] = \ln B_2 + B_1 \ln n * m$
Iglesias-Chirife	$m = K_2 + K_1 \left(\frac{A_w}{1 - A_w}\right)$
Smith	$m = K_2 + K_1 \ln(1 - A_w)$
Jun	$m = B_2 + B_1 \left(\frac{1}{\ln A_w}\right)$

m = contenido de humedad (g agua / 100 g ss); A_w = actividad de agua; K_1 , B_1 , A = constantes.

Fuente: Chirife e Iglesias (1978).

2.3. DETERIORO DE LOS ALIMENTOS

Todo cuerpo vivo nace, se desarrolla, se degrada y muere, los alimentos por su naturaleza biológica no escapan a esta regla general, su descomposición es pues un fenómeno natural. Los tejidos vivos son resistentes a la acción degradativa de los microorganismos, pero una vez muertos son consumidos por fuerzas biológicas de uno u otro tipo (Casp y Abril, 1999).

Alcázar (2002), menciona que el deterioro de los alimentos son procesos de degradación, alteración de la consistencia, olor y sabor, desintegración biológica y putrefacción que sufren los alimentos desde que se recolecta (cosecha), se captura o se sacrifica.

2.3.1. CAUSAS DE DETERIORO DE LOS ALIMENTOS

Las causas de deterioro de los alimentos pueden ser de naturaleza física, química y biológica, *las causas más comunes de alteración de productos alimentarios son de naturaleza biológica* y entre éstas las más importantes que producen daños económicos son los microorganismos y las enzimas naturales de los alimentos (Casp y Abril, 1999).

2.3.1.1. CAUSAS FISICAS

Pueden aparecer durante la manipulación, preparación o conservación de los productos y, *en general, no perjudican por si solas a la comestibilidad del alimento, pero si a su valor comercial.* Por ej. los daños producidos durante la recolección mecánica, golpes durante la manipulación, heridas, etc.

2.3.1.2. CAUSAS BIOLÓGICAS

Son mas importantes en el deterioro de los alimentos y son las que causan graves consecuencias; *se pueden subdividir en:*

- **Causas enzimáticas:** por acción de enzimas naturales propias de los alimentos. *Los valores superiores a actividades de agua de 0,3 favorecen reacciones tales como: descomposición de grasas por lipasas, fosfolipasas, y lipoxidadas.*
- **Causas parasitarias:** debidas a la infestación por insectos, roedores, pájaros, etc., *que no solo producen pérdidas económicas debido a los productos consumidos y dañados por ellos, sino que al dañar el alimento, lo ponen a disposición de infecciones provocadas por microorganismos (Buendía, 1981).*
- **Causas microbiológicas:** debidas principalmente al crecimiento y actividad de bacterias, levaduras y mohos, que son responsables de las alteraciones mas frecuentes y graves. Este proceso de deterioro, puede ser disminuído o demorado por un adécuado procesamiento o empackado de estos alimentos y por un adecuado control de temperatura y humedad dentro del almacenamiento (Adams y Moss, 1995).

2.3.1.3. CAUSAS QUÍMICAS

Se manifiestan durante el almacenamiento de los alimentos, pero su aparición no es debida a la acción de enzimas. Son alteraciones mas graves que las físicas y con frecuencia pueden perjudicar la comestibilidad del producto. Entre las causas químicas mas importantes que conducen al deterioro de los alimentos tenemos al pardeamiento no enzimático debido a la reacción de Maillard y la rancidez oxidativa (Casp y Abril, 1999).

2.3.1.3.1. Pardeamiento no enzimático (Reacción de Maillard)

Bajo la denominación de pardeamiento no enzimático o reacción de maillard se incluyen una serie de reacciones muy complejas, por medio de las cuales, y en determinadas condiciones, los azúcares reductores pueden reaccionar con las proteínas y producir una serie de pigmentos de color pardo-oscuro y unas modificaciones en el olor y sabor de los alimentos, que en algunos casos son deseables (asados, tostados y frituras) y en otros indeseables (Colores oscuros que se desarrollan durante el almacenamiento), (Casp y Abril, 1999).

El nivel promedio de aparición de reacciones de Maillard es en actividades de agua comprendidas entre 0,4 y 0,6. A niveles bajos de actividad de agua se produce la autoxidación de lípidos a causa de reacciones de radicales libres entre el oxígeno y los lípidos no saturados. El aire y el oxígeno producen efectos destructores en las vitaminas particularmente la A y C. La luz es un catalizador de las reacciones de oxidación de diversos pigmentos vegetales afectando al color en productos alimenticios (Cheftel y Cheftel, 1980).

2.3.1.3.2. Enranciamiento de los lípidos

Los aceites y grasas, extraídos o como constituyentes de los alimentos, sufren alteraciones que dan lugar a cambios de sabor, aromas extraños o a la formación de compuestos tóxicos. Las alteraciones más importantes son: la hidrólisis enzimática, que libera ácidos grasos; la oxidación enzimática; el enranciamiento químico oxidativo y las isomerizaciones y polimerizaciones debidas a temperaturas altas. Las grasas mas insaturadas son mas inestables (Primo,1998).

2.3.2. FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL DETERIORO DE LOS ALIMENTOS

Adams y Moss (1995), indica que en las diferentes causas de la descomposición o deterioro de los alimentos, influyen una serie de factores ambientales tales como:

- **Temperatura**, el calor excesivo desnaturaliza las proteínas, rompe las emulsiones, destruye las vitaminas y reseca los alimentos al eliminar la humedad. El frío no controlado también deteriora los alimentos, las frutas y hortalizas que se ha congelado y descongelado en el campo presentan una textura alterada. **Buendía (1981)**.
- **Humedad y sequedad**, la humedad que aparece en algunos productos como resultado de un aumento de la humedad relativa ambiental. La ganancia de humedad de algunos alimentos secos da lugar a una mala apariencia en la textura de los alimentos. Por lo general las harinas son higroscópicas esto hace que este factor tenga mucha importancia. Cuando la humedad relativa es mayor de 65% ocurren desarrollo de hongos que inciden directamente sobre la calidad de la harina (**Buendía, 1981**). Además **Frazier (1981)**, corrobora que a niveles de humedad mayores de 65% se presentan mohos y hongos. Las fábricas por lo general producen harinas con una humedad que varía entre 12 a 15%, y si es almacenada en un ambiente con una humedad relativa no mayor de 65% y con una buena ventilación no se producirán alteraciones, ya que se tiene que tener en cuenta que las harinas tienen la propiedad de retener y absorber malos olores.
- **Aire y oxígeno**, causan la destrucción de algunas vitaminas (en especial A y C), además de los colores, los sabores y otros componentes de los alimentos; el oxígeno interviene también en la oxidación de las grasas, en las actividades metabólicas de las células vegetales y animales tales como la respiración, la biosíntesis del etileno, el pardeamiento enzimático, etc. Así mismo el oxígeno es esencial para el crecimiento de los mohos (**Adams y Moss, 1997**).
- **Luz y tiempo**, la luz es responsable de la destrucción de algunas vitaminas, particularmente la riboflavina, la vitamina A y la vitamina C, además puede deteriorar los colores de muchos alimentos, lo cual disminuye la calidad nutricional del alimento. Evidentemente todas las causas de la degradación de los alimentos progresan con el tiempo, ya que todo alimento tiene un periodo transitorio en el cual su calidad está al máximo (**Adams y Moss, 1997**).

2.3.3. DETERIORO DE LOS LÍPIDOS EN LOS ALIMENTOS

Las grasas y aceites son susceptibles a diferentes reacciones de deterioro que reducen el valor nutritivo del alimento y además forman compuestos volátiles que producen olores y sabores desagradables (Casp y abril, 1999).

2.3.3.1. Deterioro por enzimas

- a) **Lipasas y fosfolipasas.** Llamado enranciamiento hidrolítico basado en la acción de las lipasas y fosfolipasas que liberan ácidos grasos triacilglicéridos, (Casp y abril, 1999). El efecto de los ácidos grasos libre sobre el sabor y el aroma depende de la longitud de sus cadenas. Los de menos de 12 átomos de carbono producen sabores acres y aromas desagradables. Los de mas de 12 átomos de carbono sólo producen acidez pero, si son insaturados, se enrancian con más rapidez (Primo, 1998).

- b) **Lipoxidasas y peroxidasas.** Las lipoxidasas se catalizan la peroxidación de los carbonos insaturados de los ácidos grasos por el O₂. Los productos de oxidación son similares a los que se forman en el enranciamiento químico de las grasas. Se produce un corrimiento de enlaces, que quedan en forma conjugada, (Primo,1998). Aun a niveles de alteración bajos, los productos de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados dan lugar a sabores y olores desagradables, a costa de la desaparición de los ácidos grasos esenciales. Además ciertas peroxidasas existentes en los vegetales son capaces de traspasar el oxígeno de los peróxidos formados por la lipoxidasa a otros sustratos, tales como los carotenoides, los cuales quedan oxidados, destruidos y decolorados (Belitz y Grosch, 1988). Las peroxidasas transfieren oxígeno de los peróxidos a un sustrato oxidable. Los peróxidos formados por las lipoxidasas son buenos suministradores de oxígeno en las reacciones catalizadas por peroxidasas y pueden servir también para oxidar nuevas moléculas de ácidos grasos insaturados (Op.cit.,1998).

2.3.3.2. Enranciamiento químico

El enranciamiento o autooxidación es una alteración de gran importancia comercial por las pérdidas que produce en grasas, aceites y componentes grasos de los alimentos. La acción del oxígeno atmosférico, sobre las cadenas alifáticas poliinsaturadas de ácidos grasos y glicéridos, dá lugar al sabor y olor típicos, fuertes y desagradables, y a la formación de compuestos nocivos (Primo,1998).

- a) **Primera fase del enranciamiento.** Cuando se pasa oxígeno a través de una grasa, es absorbido por esta, reaccionando principalmente en los sistemas de dobles enlaces, por esto, los componentes poliinsaturados de las grasas se oxidan mucho más de prisa que los más saturados. Se puede observar la velocidad de absorción de O_2 por ésteres grasos con diferentes grados de insaturación. Se ve que los ácidos linolénico y linoleico son mucho más oxidables, y de ello podemos deducir que las grasas más poliinsaturadas son las que se enrancian.
- b) **Segunda fase del enranciamiento.** Los hidroperóxidos de los cuatro radicales del oleico en 8, 9, 10 y 11, vistos anteriormente, se descomponen de modo semejante y es fácil deducir que formarán el octanal, nonanal, 2-decenal y 2-undecenal, además de los aldehído-ácidos y cetoácidos del tipo b) o c) que pueden quedar esterificados.

Por otra parte, la oxidación de los ácidos insaturados, cualquiera que sea su causa, va acompañada por la destrucción de las vitaminas liposolubles y de algunas hidrosolubles. El tocoferol desaparece prácticamente, antes de la rancidez sea detectable organolépticamente, y la vitamina A y los carotenos se destruyen en las primeras fases de oxidación de las grasas. También el valor nutritivo de las proteínas disminuye, cuando se suministran junto con grasas oxidadas, por pérdida de aminoácidos esenciales. Por efecto, los grupos -SH- son oxidados y los compuestos carbonílicos de las grasas enranciadas reaccionan con los grupos $\epsilon-NH_2$ de la lisina, disminuyendo la digestibilidad y el valor biológico de las proteínas (Cheftel y Cheftel, 1980).

2.3.4. Determinación analítica del enranciamiento

El consumidor hace una evaluación sensorial para juzgar la calidad de las grasas y los aceites que consume diariamente, apreciando el sabor y aroma rancios, lo que para efectos comparativos y para grados umbrales, exige una educación sensorial. Algunos laboratorios tienen un "grupo de catadores" entrenados o jueces (panel test) y aplican a sus juicios métodos estadísticos adecuados. Sin embargo, el empleo de catadores siempre tiene un índice de subjetividad elevado y se buscan métodos objetivos, basados en determinaciones químicas de los compuestos producidos en el enranciamiento (Badui, 1995).

Esto tiene dificultades, debidas a la misma índole del fenómeno. En primer lugar, éste tiene dos fases muy distintas, pero solapadas: en la primera se producen peróxidos que no dan *sabor rancio*, pero son precursores de ellos y son nocivos; en la segunda, se forman aldehídos, cetonas y otros compuestos, que contribuyen al *sabor y aroma desagradables*. En segundo lugar, el fenómeno es muy complejo; se producen gran número de compuestos, que

varían de una grasas a otras, y es difícil valorarlos con un test general y único. Por esta razón, hay muchos métodos propuestos para determinar el enranciamiento, y cada uno es adecuado para algunos casos concretos y da resultados erróneos en otros (Primo, 1998).

2.3.4.1. Pruebas de estabilidad de las grasas

La estabilidad de una grasa, es decir su resistencia a la autoxidación, es una cualidad apreciada que supone la capacidad para mantener su calidad organoléptica durante el almacenamiento, y depende de su composición en ácidos grasos insaturados y la presencia de componentes menores, de propiedades antioxidantes. Badui (1995), menciona que existen varios tipos de análisis de grasas para predecir su estabilidad a la oxidación en el almacenamiento, entre los más comunes son:

- **Método de oxígeno activo (AOM)** . Exponiendo la grasa al oxígeno del aire, a temperatura elevada, puede acelerarse la alteración para determinar, en el laboratorio, un índice de estabilidad. Consiste en pasar aire a través de cierta cantidad de grasa o aceite (unos 30 gramos), a la temperatura de 98 °C, midiendo el índice de peróxido y representándolo gráficamente al tiempo. El tiempo necesario para alcanzar un índice de peróxido de **20 meq/Kg** se denomina "valor Swift" para grasas animales existe una correlación entre el valor swift y la conservabilidad real. Para los aceites vegetales la correlación es menor y se usa generalmente, como punto final, **10 meq/Kg**.

- **El método de la bomba de O₂** consiste en someter la muestra de la grasa a la acción del O₂, a presión de 7 Kg/cm² y temperatura de 100 °C , en un pequeño autoclave, o "bomba", que se introduce en un baño de agua hirviendo. La bomba lleva un manómetro y la presión se va registrando frente al tiempo. El O₂ se absorbe con lentitud al principio y en un manómetro dado, comienza a fijarse rápidamente, lo que se manifiesta por una brusca caída de la presión. El tiempo transcurrido hasta este momento es un índice de la estabilidad de la grasa.

- **El método de incubación en estufa** consiste en calentar la muestra, extendida en una cápsula plana y colocada en una estufa termoregulada a 60°C y analizar periódicamente el contenido de peróxido o detectar el sabor y el olor rancio. Como en el caso anterior, fijando las condiciones convencionalmente, se pueden obtener valores comparativos y se usan muchas variantes.

2.3.4.2. Factores que influyen en la velocidad de oxidación de los lípidos en los alimentos

Las grasas de los alimentos contienen mezclas de ácidos grasos que difieren significativamente en su sensibilidad a la oxidación. Además los alimentos contienen numerosos compuestos no lípidos que influyen en la velocidad de oxidación de los lípidos (Fennema, 2000). A continuación se analizarán solamente de forma breve los factores implicados:

- **Composición de ácidos grasos.** El número, posición y geometría de los dobles enlaces influye en la velocidad de oxidación. La autooxidación de los ácidos grasos saturados es extremadamente lenta, de tal forma a temperatura ambiente prácticamente no se han producidos cambios en ellos cuando se detecta el enranciamiento por oxidación de los compuestos insaturados. Sin embargo, a altas temperaturas los ácidos saturados pueden experimentar también una oxidación significativa (Fennema, 2000).
- **Ácidos grasos libres.** Los ácidos grasos se oxidan a una velocidad ligeramente mas alta cuando están en forma libre que cuando están esterificando al glicerol. Si en una grasa natural se redistribuyen al azar los ácidos grasos, la velocidad de oxidación se reduce (Badui,1995).
- **Concentración de oxígeno.** Si el suministro de oxígeno es limitado, la velocidad de oxidación es independiente de su presión parcial, pero cuando la presión de oxígeno es muy baja, la velocidad es aproximadamente proporcional a ella; sin embargo, el efecto de la presión de oxígeno sobre la velocidad viene también influenciado por otros factores, como la temperatura y el área superficial (Fennema, 2000).
- **Temperatura.** La velocidad de oxidación aumenta al aumentar la temperatura; la temperatura es también importante por el efecto que tiene sobre la presión parcial de oxígeno, y por tanto sobre la velocidad de oxidación. El oxígeno es menos soluble a medida que se eleva la temperatura (Op.cit.,1983).
- **Superficie libre.** La velocidad de oxidación aumenta proporcionalmente con el área de liquido expuesto al aire. Sin embargo, a medida que aumenta la relación superficie – volumen, la reducción de la presión parcial de oxígeno es menos efectiva a la hora de disminuir la velocidad de oxidación esta condicionada por la velocidad con la que el oxígeno se difunde dentro de la fase oleosa (Badui,1995).

- **Humedad.** En los estudios de los sistemas modelo de lípidos y de varios alimentos que contienen grasas se ha demostrado que la velocidad de oxidación depende en gran medida de la actividad del agua. En los alimentos desecados cuyo contenido de humedad es muy bajo (A_w menor o igual que 0,1) la oxidación tiene lugar muy rápidamente. El incremento del contenido de humedad a un valor de A_w de 0,3 retarda la oxidación lipídica, y frecuentemente hace que la velocidad sea mínima. Este efecto de protección del agua puede producirse por reducción de la actividad de los catalizadores metálicos, por destrucción de los radicales favoreciendo el pardeamiento no enzimático (que dar ha compuestos con actividad antioxidante) y impidiendo el acceso del oxígeno al alimento. A actividades muy altas del agua ($A_w = 0,55 - 0,85$), la velocidad de oxidación aumenta de nuevo, debido probablemente al aumento de la movilidad de los catalizadores presentes, (**Fennema, 1983**).
- **Pro – oxidantes.** Los metales de transición, particularmente aquellos que poseen dos o mas estados de valencia con un potencial de oxidación – reducción adecuado entre ellos (por ejemplo, cobalto, cobre, hierro, manganeso y níquel) son los principales prooxidantes. Su presencia, incluso a concentraciones inferiores a 0.2 ppm, hace que disminuya el periodo de inducción y por tanto aumente la velocidad de oxidación. (**Ibid., 1983**).
- **Energía radiante.** Las radiaciones visibles, UV y γ son también promotores eficaces de la oxidación (**Op. Cit., 1983**).
- **Antioxidantes.** Dada la gran importancia que tienen estos productos en la química de los lípidos, se van a tratar en la sección siguiente de forma separada (**Badui, 1995**).

2.4. CINÉTICA DEL DETRIORO DE LOS ALIMENTOS Y PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL

La calidad de los alimentos se define como el conjunto de propiedades que influyen en su aceptación por el consumidor y que diferencian unos de otros; los alimentos son sistemas físico-químicos y biológicamente activos, por lo tanto la calidad de los alimentos es un estado dinámico que se mueve continuamente hacia niveles mas bajos. Así pues, para cada alimento particular, hay un periodo de tiempo determinado, después de su producción, durante el cual mantiene el nivel requerido de sus cualidades organolépticas y de seguridad, bajo determinadas condiciones de conservación, este periodo se define como vida útil del alimento correspondiente, (**Casp y Abril, 1999**).

Según Núñez(1998), el periodo entre la manufactura y la compra de un producto alimenticio, durante el cual el producto es de calidad satisfactoria se conoce comúnmente como su vida en anaquel. Todo los productos tienen una vida en anaquel variable y finita. Las empresas normalmente conocen la vida en anaquel de sus productos bajo diferentes condiciones ambientales.

Casp y Abril (1999) señalan que, la cinética de deterioro de los alimentos se puede expresar matemáticamente por medio de ecuaciones de relación. Aplicando los principios fundamentales de la cinética química, los cambios en la calidad de los alimentos pueden, en general, expresarse como una función de la composición de los mismos y de los factores ambientales:

$$\frac{dQ}{dt} = F(C_i, E_j) \tag{18}$$

Donde C_i son factores de composición, tales como concentración de algunos compuestos de reacción, enzimas, pH, actividad de agua, así como población microbiana y E_j son factores ambientales tales como temperatura, humedad relativa, presión total y parcial de diferentes gases, luz, etc.

Labuza (1982) señala que, el estudio de la cinética de las reacciones químicas implica el conocimiento de las constantes y de los mecanismos por los cuales una especie química se convierte en otra. Si se considera la siguiente reacción química:



Donde A y B son los compuestos que reaccionan; C y D son los productos de la reacción; a, b, c, y d son los coeficientes estequiométricos; k_f y k_b son las constantes de la velocidad, en ambos sentidos, de la reacción (hacia la derecha y hacia la izquierda, respectivamente).

Los constantes de velocidad de reacción se pueden determinar controlando como varia la concentración de cada uno de los productos. El mecanismo de reacción es mas difícil de determinar, puesto que implica conocer la secuencia de pasos que llevan al resultado final. Los mecanismos de reacción se determinan solo en los sistemas simples.

La variación de la concentración con respecto al tiempo del producto A que interviene en la reacción, se podrá expresar de la forma siguiente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f [A]^\alpha [B]^\beta - k_b [C]^\gamma [D]^\delta \tag{20}$$

Donde (A), (B), (C) y (D) son las concentraciones de los compuestos que intervienen en la reacción y α , β , γ y δ son los ordenes de las reacciones de cada compuesto obtenido o consumido.

Como no es posible la resolución de forma directa de ecuaciones tan complejas como la del ejemplo anterior, ya que incluye demasiadas incógnitas, será necesario emplear algunas simplificaciones para su resolución. Por ejemplo, elegir las condiciones de trabajo de forma que sea predominante uno de los sentidos de la reacción. Si hacemos que la concentración del compuesto B será muy alta, su variación podrá ser considerada como despreciable, y en consecuencia la constante de la reacción hacia la izquierda será considerablemente mas pequeña que hacia la derecha. En este caso la ecuación (21) se convertirá en :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f [A]^n \quad (21)$$

Donde k_f es la pseudo constante de velocidad y n el pseudo orden de la reacción.

Casp y Abril (1999) indican que, por la naturaleza compleja de los alimentos, es difícil determinar los mecanismos de las reacciones intermedias que llevan a un particular cambio en la calidad. En la practica, la degradación de los alimentos y en consecuencia la pérdida de vida útil esta representada por la perdida de los factores de calidad deseados (Q_d), por ejemplo, nutrientes, flavor característico, etc. o por la formación de factores de calidad indeseables (Q_i), por ejemplo, decoloración, flavor desagradable, etc. Según dicho anteriormente, la perdida de Q_d y la formación de Q_i vendrán expresadas por:

$$-\frac{d[Q_d]}{dt} = k[Q_d]^n \quad (22)$$

$$-\frac{d[Q_i]}{dt} = k'[Q_i]^n \quad (23)$$

Donde Q_d y Q_i son normalmente parámetros químicos, físicos, microbiológicos o sensoriales cuantificables de un sistema alimentario concreto, k y k' y n' son los ordenes aparentes o pseudo ordenes de la reacción.

Los ordenes y las constantes aparentes de velocidad de reacción se determinan experimentalmente, midiendo las variaciones de (Q_d) y (Q_i) con respecto al tiempo. Representando gráficamente los valores obtenidos, se podrán trazar las correspondientes curvas o bien ajustar los datos por mínimos cuadrados a la ecuación apropiada.

Resumiendo, para un atributo de calidad Q se puede escribir la expresión general.

$$\pm \frac{dQ}{dt} = kQ^n \quad (24)$$

Donde \pm se refiere al incremento o disminución del valor del atributo Q , k es la pseudo constante de velocidad de reacción cuando esta se desplaza hacia la derecha y n es el orden aparente de esta reacción. Se asume que los factores ambientales tales como temperatura,

humedad y luz, así como las concentraciones de los otros componentes permanecen constantes.

Para un atributo de calidad se disminuya con el tiempo, la ecuación anterior se puede escribir:

$$-\frac{dQ}{dt} = kQ^n \quad (25)$$

2.4.1. REACCION DE ORDEN CERO

Consideremos un atributo de calidad Q , que disminuya de forma lineal durante el periodo de almacenamiento. Una disminución lineal del atributo implica que su variación con respecto al tiempo es constante, y que por lo tanto, la pérdida de dicho atributo no depende de su concentración. La relación lineal entre el atributo y tiempo se obtiene cuando la reacción es de orden cero, por lo tanto si en la ecuación anterior (26) se hace $n = 0$, tendremos:

$$-\frac{dQ}{dt} = k \quad (26)$$

Integrando la ecuación se obtiene:

$$Q = Q_0 - kt \quad (27)$$

Donde: Q_0 representa el valor inicial del atributo de calidad y Q es el valor que toma dicho atributo después de transcurrido el tiempo t .

Si el final de la vida útil t_u , se alcanza cuando el atributo de calidad toma un cierto valor, llamado Q_f , tendremos:

$$Q_f = Q_0 - kt_u \quad (28)$$

En consecuencia, la vida útil t_u será:

$$t_u = \frac{Q_0 - Q_f}{k} \quad (29)$$

2.4.2. REACCION DE PRIMER ORDEN

En la que el atributo de calidad Q disminuye de forma exponencial durante el periodo de almacenamiento. En este caso, el ritmo de perdidas del atributo de calidad depende de la cantidad que queda el mismo, y esto implica que a medida que el tiempo avanza y el atributo de calidad disminuye la velocidad de reacción es cada vez menor. La relación exponencial entre el atributo de calidad y el tiempo se puede explicar con una reacción de primer orden, $n = 1$, por lo tanto la ecuación (26) quedará:

$$-\frac{dQ}{dt} = kQ \quad (30)$$

Integrando se obtiene:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = -kt \quad (31)$$

Donde Q es la cantidad de atributo que queda en el tiempo t .

$$\ln Q = \ln Q_0 - kt \quad (32)$$

Que en la forma exponencial sería:

$$Q = Q_0 e^{-kt} \quad (33)$$

Como en el caso anterior, el final de la vida útil (t_u) se alcanzará cuando el atributo de calidad tome el valor Q_f , por lo que tendremos:

$$\ln Q_f = \ln Q_0 - kt_u \quad (34)$$

$$t_u = \frac{\ln Q_0 - \ln Q_f}{k} \quad (35)$$

Entre las reacciones de deterioro de los alimentos que se rigen por ecuaciones de primer orden, tenemos las pérdidas de vitaminas y de proteínas y el crecimiento microbiano.

En algunas ocasiones es interesante conocer la vida media de un producto, es decir el tiempo de almacenamiento necesario para que el valor del atributo considerado se reduzca a la mitad de su valor inicial:

$$Q_f = \frac{Q_0}{2} \quad (36)$$

En el caso de una reacción de orden cero tendríamos:

$$t_{1/2} = \frac{Q_0 - \frac{Q_0}{2}}{k} = \frac{Q_0}{2k} \quad (37)$$

Y en el caso de que la reacción sea de primer orden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln Q_0 - \ln \frac{Q_0}{2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (38)$$

Del mismo modo que se han establecido las funciones de calidad y el tiempo de vida media para las reacciones de orden cero y de primer orden, pueden calcularse para los otros ordenes, como se recoge en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Forma de la función de la calidad y tiempo de vida media para reacciones de diferente orden

Orden aparente de la reacción	Función de calidad	Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)
0	$Q_0 - Q_f$	$Q_0 / (2k_0)$
1	$\ln(Q_0 / Q_f)$	$\ln 2 / k_1$
2	$1/Q_f - 1/Q_0$	$1/(k_2 Q_0)$
n (n ≠ 1)	$\frac{1}{n-1} (Q_f^{1-n} - Q_0^{1-n})$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} A_0^{1-n}$

Fuente: Casp y Abril (1999).

2.4.3. EFECTOS DE TEMPERATURA

La asunción mas común y generalmente válida es que la dependencia de la temperatura de la velocidad de deterioro seguirá la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp \left[- \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \right] \quad (39)$$

Donde : K = Es la velocidad constante en la reacción de destrucción del nutriente.

Ko = Una constante, independiente de la temperatura (también conocida como pre exponencial o factor de frecuencia)

E_A = Energía de activación

R = Constante de los gases ideales.

T = Temperatura de absoluta.

2.4.4. EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN

La velocidad baja describe la dependencia de la velocidad sobre las concentraciones de los reactantes catalizadores del producto y los inhibidores. La tasa esta representada como proporcional a la potencia de las concentraciones de los reactantes:

$$-\frac{dC_i}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} \quad ; \quad (i = 1, \dots, m) \quad (40)$$

Si $n_1 = 1$, la reacción es de primer orden con respecto a C_1 . la reacción completa de orden n es la suma de los exponentes ($n = \sum n_i$). De este modo la velocidad constante K tiene por unidades C^{1-n} tiempo⁻¹. El valor de n puede ser una fracción o un número entero (Núñez, 1998).

2.4.5. EFECTOS DE LA ACTIVIDAD DE AGUA Y DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

La actividad de agua es la porción de agua disponible de un alimento, que propicia diversos procesos químicos, físicos y microbiológicos, tanto favorables como indeseables. La actividad acuosa, junto con la temperatura, el pH y el Oxígeno son los factores que mas influyen en la estabilidad de los productos alimenticios; como estudiar la haciendo de todos ellos en forma conjunta resulta complejo, sólo se estudia la actividad acuosa de manera aislada, (Badui, 1995). La velocidad de pardeamiento podía ser correlacionada por la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de pardeamiento} = [1 + \text{sen}(-\pi/2 + m\pi/b)]^n \quad (41)$$

Donde: m = Es el contenido de humedad; b y n = constantes.

energía de activación E_A sobre el contenido de humedad tiene que ser determinado de los datos experimentales y técnicas de ajuste.

2.5. ENVASADO DE LOS ALIMENTOS

2.5.1. Envase y Empaque

Salas (1998) señala que, los términos empaque y envase son aparentemente sinónimos pero son distintos, en la lengua castellana se entiende por envasar a colocar en vasos o vasijas un líquido u otro, y el termino empacar es sinónimo de empaquetar, lo que le dá un matiz de flexibilidad al material que rodea o envuelve a algo sólido; por consiguiente el envase es todo material que le dá forma al producto y el empaque es todo material que toma la forma del producto. Al respecto Lerner y Arana-Reyes(1995) indica que el envase es el material que contiene y está en contacto directo con él, cuya finalidad es de protegerlo para estabilizarlo y conservarlo; y el empaque está constituido por todos los materiales que envuelven una unidad de producto con el objeto de darle protección secundaria e identificar su contenido.

El empackado o envasado es el arte, ciencia y tecnología de preparar en forma adecuada un producto para transporte y venta; esta definición es bastante amplia pero una segunda definición es que el empackado-ensavado es un medio que resulta en una entrega segura de un producto al último consumidor en buenas condiciones con mínimo costo, pero puede que la única función sea de protección (Op. cit., 1998).

Las funciones primordiales del envase es de contener, proteger, preservar e informar las bondades del producto por las que éste debe ser adquirido (Espinoza, 2000). Según Paine (1994), el envase permite porcionar y dar comodidad durante el transporte y la comercialización.

El envase es una herramienta estratégica del mercado, actuando como un vendedor silencioso pero efectivo, como un medio publicitario para transmitir un mensaje o una imagen, y como un agente de relaciones públicas, insustituibles, afirmándose por ello, que la extraordinaria expansión de muchos mercados no había sido posible sin la tecnificación y perfeccionamiento de las técnicas de envase y embalaje (Buendía, 1981).

Los envases pueden ser rígidos (latas, papel, cartón, vidrio, plásticos) o flexibles (plásticos, hoja de aluminio); se puede producir envases con cualquiera de la propiedades

2.4.6. EFECTOS DEL OXIGENO

El efecto del oxígeno es a menudo una cuestión simple de una cantidad total disponible para la reacción con los componentes del alimento. Si esta cantidad está limitada a un nivel que no causa efecto significativo en el alimento y no hay potencial para que el O₂ adicional se ponga en contacto con el alimento, entonces la velocidad de reacción no es importante. En otros casos la cantidad total de O₂ potencialmente capaz de reaccionar con los nutrientes es, en efecto significativo y el efecto de la concentración de oxígeno (o presión parcial) sobre la velocidad, debe ser considerado (Núñez, 1998). Una forma general a menudo útil para la correlación de la velocidad de reacción con la concentración de oxígeno es :

$$R = \frac{O_2}{K_1 + K_2 O_2} \quad (42)$$

Donde: R = Velocidad de reacción

O₂ = Concentración de oxígeno

K₁, K₂ = Constantes

2.4.7. EFECTOS DE LOS MODELOS COMBINADOS

El efecto de los modelos combinados describe una combinación de un efecto general del modelo (como la temperatura) y una relación empírica para tomar en cuenta el sistema del alimento específico. Estos casos requieren un algoritmo numérico para establecer la dependencia de los parámetros (como energía de activación, factor de frecuencia, etc) sobre la composición de las variables (contenido de humedad, concentración de sólido, etc). Además, en este caso, el modelo apropiado todavía tiene que ser establecido (Núñez, 1998):.

$$-\frac{dC}{dt} = k(m, T)C \quad (43)$$

$$-\frac{dC}{C} = K_o(m) \exp\left[-\frac{E_A m}{RT}\right] dt \quad (44)$$

Donde: m = Contenido de humedad.

Las ecuaciones anteriores expresan la velocidad de pérdida del ácido ascórbico de acuerdo al modelo general de dependencia de la Temperatura (Arrhenius) y concentración (orden de la reacción), la relación funcional exacta entre el factor de frecuencia K_o y la

funcionales que se consideren deseables mediante diversas combinaciones de materiales y técnicas de procesado (Paine, 1994).

2.5.2. MATERIALES DE ENVASE PARA ALIMENTOS

El envasado de productos alimenticios es hoy esencial para su conservación, transporte, manipuleo y venta, y es uno de los mejores métodos para evitar la contaminación y mantenimiento de la higiene. Sin embargo, el contacto íntimo entre el material de empaque y los alimentos crea la posibilidad de transparencia de parte del material de empaque al alimento, entonces la formación del empaque debe ser seleccionado para asegurar que tal transparencia sea reducida al mínimo y que las sustancias que migren desde el empaque hacia el alimento no causen riesgos tóxicos cuando el alimento sea consumido (Buendía, 1981).

La utilización de plásticos en el envasado de alimentos y bebidas ha aumentado de forma importante en las últimas décadas, las razones serían: costos inferiores a otros materiales, más bajo contenido energético, amplio rango de propiedades, más alcance en formas y figuras, son ligeros y resistentes, de fácil eliminación después de su uso (Paine, 1994).

El envasado tiene aplicación en todas las ramas de la actividad económica: en el sector agrícola, en el comercio exterior al por mayor y al por menor y de manera especial, en la Agroindustria.(Espinoza, 2000).

2.5.3. ENVASES DE PLASTICO O POLIMEROS

a) Polietileno de baja densidad (LDPE)

Este es uno de los más usados en la industria del empackado. Una de las razones para su gran difusión es su versatilidad. Puede ser convertido a partículas, botellas, moldeado, tapas, formar pliegues con papel, revestido, con papel y aluminio o película de celulosa, pueden fabricarse grandes tanques y otros tipos de contenedores. Su permeabilidad es baja en el caso de agua, pero en una barrera pobre de vapores orgánicos, aceites esenciales, es permeable al oxígeno (es bastante alta) por lo tanto, la oxidación podría ser un problema, (Paine, 1994).

b) Polietileno de alta densidad (HDPE)

Es de mayor densidad y dureza. Se usa para producir botellas bastante rígidas, posee las mismas propiedades que el polietileno de baja densidad.

c) Polipropileno (PP)

Es similar químicamente a los anteriores, pero es de mayor dureza, éste puede ser usado para moldear partes o para producir películas. Estas pueden ser usadas para hacer bandejas de muy buena resistencia. Tiene excelente resistencia a las grasas y resistente a los solventes, su punto de fusión es más bajo que el HDPE pero puede resistir temperaturas de esterilización. Este es usado por su alta resistencia al impacto en la fabricación de jabs de cerveza o de bebidas gaseosas.

2.5.4. PERMEABILIDAD DE LOS ENVASES

A excepción de las láminas metálicas, no todos los tipos de materiales flexibles *protegen con la misma eficacia de las influencias externas. La permeabilidad se mide por la cantidad de gas o líquida que penetra por unidad de tiempo y superficie a condiciones normales o estándar, pero el parámetro que se emplea generalmente no es el gradiente de concentración, uno la diferencia de presión parcial; ambos sin embargo son convertibles (Nuñez 1998).*

La velocidad de permeación a través del plástico principalmente, depende en gran medida del espesor del material, de la temperatura, de la diferencia de presión en ambas caras y de la humedad relativa (Nuñez 1998).

a) Permeabilidad a los gases

Aumenta a partir de nitrógeno (N_2), luego el oxígeno (O_2) y el anhídrido carbónico (CO_2); no obstante la relación entre éstos es diversa en los distintos materiales, y la regla básica de que la permeabilidad para el CO_2 es unas 4 veces mayor que para el O_2 tiene sólo una validez aproximada. La permeabilidad a los gases es escasa en el cloruro de polivinilideno (PVDC), el poliéster y en las hojas (laminados) obtenidas de mezclas entre ellos. En contraposición muestran valores altos las hojas de polietileno (PE); poliestireno (PS) y polipropileno (PP). El nivel de O_2 en la atmósfera (21%), nos indica su riesgo para producir oxidación y descomposición, que es un peligro principal.

b) Permeabilidad al vapor de agua

La baja permeabilidad es necesaria para impedir la deshidratación y las consecuentes pérdidas de peso (Ej. carne), esta permeabilidad es totalmente diferente de la que muestran estas hojas para los gases. Las hojas de PE y de PVDC, así como el celofán barnizado con cloruro de polivinilideno, son muy poco permeables al vapor de agua, mientras que el celofán sin barnizar lo es en gran medida, mantiene al producto fresco crocante y seco.

c) Permeabilidad a los aromas

Implica muchos problemas, tanto por su mecanismo en sí, como desde el punto de vista de su medición técnica. No es posible hacer una generalización, pues para la permeabilidad se han de tener en cuenta la composición química de las diversas sustancias aromáticas y la solubilidad de éstas.

Existen casos en los que de una mezcla de aromas sólo se difunde intensamente uno de sus componentes a través de la envoltura, mientras que los demás permanecen en el contenido, lo que da lugar a una modificación de las propiedades organolépticas del producto. Aunque generalmente las hojas o laminillas poco permeables a los gases, lo son también, para las sustancias aromáticas; limita esta afirmación lo dicho anteriormente, que algunos aromas se pueden liberar con el vapor de agua. Las laminillas de aluminio desprovistas de poros ofrecen la mejor hermeticidad para la conservación de los aromas (Espinoza, 2000).

La influencia de los poros sobre la permeabilidad de los gases desempeña un papel de poca importancia en los envases normales no expuestos a una diferencia de presión entre el interior y el exterior, en tanto que los recipientes sometidos al vacío, deberán carecer de poros como condición indispensable (Paine, 1994).

III. MATERIALES Y METODOS

El presente trabajo de Investigación "Estudio de la cinética de deterioro y la estabilidad de tres productos elaborados (Expandido, harina instantánea y aislado proteico) a base de cañihua" se realizó en condiciones climáticas ambientales de tres ciudades del sur de Perú, Puno a una altitud de 3827 m.s.n.m., Arequipa a 2335 m.s.n.m. y Tacna a 569 m.s.n.m., durante los meses de Agosto, Septiembre y Octubre del año 2004. Los productos se elaboraron y se envasaron en la planta agroindustrial "El Altiplano S.R.Lda" ubicado ciudad de Juliaca y en la Planta Piloto de Ingeniería Agroindustrial de la Facultad de Ciencias Agrarias de la UNA -Puno. Los análisis se realizaron en los laboratorios Pastos y Forrajes de la FCA, y Microbiología de la FMVZ de la UNA - Puno.

3.1. MATERIALES

3.1.1. Materia prima

Se utilizó cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) de la Variedad CUPI, adquirida del Centro Experimental Salcedo perteneciente al Instituto Nacional de Investigación Agraria (INIA)-Puno.

3.1.2. Reactivos Químicos

Se utilizó soluciones sobresaturadas de hidróxido de sodio, acetato de potasio, cloruro de magnesio, yoduro de potasio, carbonato de potasio, cloruro de sodio, sulfato de amonio y nitrato de potasio preparadas con reactivos químicos de calidad q. p. (Delta Química S. A. C.) y con agua destilada. Además se utilizó todos aquellos necesarios para el análisis proximal de los productos elaborados a base de cañihua y la evaluación de la vida en anaquel.

3.1.3. Material de Laboratorio

El material de vidrio usado entre los mas importantes, fueron termómetro de Mercurio, placas Petri, fiolas de 100 y 500 ml, vasos de precipitados de 200 y 500 ml, buretas de 25 y 50 ml, y pipetas de 1 y 10 ml.

3.1.4. Equipos

Cañón expandidor, extrusor de tornillos simple, molino de martillos, equipo acondicionado para aislado proteico, termostato, secador de aire caliente, estufa con

sistema de vacío, termómetros, higrómetros, selladora de bolsas, estantes (30 x 45 x 45 cm.), balanza electrónica, pH-metro, acidómetro, sorbostatos herméticos.

3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.2.1. Físicos

- **pH** : Por el método potenciométrico descrito por Egan et. al., (1993) citado por Roque (2002).
- **Humedad**: Por el método 925.10 reportados por A.O.A.C., (1990).
- **Isotermas de adsorción**: Método isopiético recomendado por Labuza et. al., (1985) y Fennema (2000).

3.2.2. Químicos

- **Análisis proximal**: Proteínas totales por el método de Kjeldahl (A.O.A.C., 1990); grasas por el método Soxhlet (A.O.A.C., 1990); cenizas y fibra por el método gravimétrico (A.O.A.C., 1990) y carbohidratos por diferencia.
- **Índice de Peróxido**: Método oficial AOAC (1984).
- **Acidez titulable** : Método oficial AOAC (1984).

3.2.3. Microbiológicos

- **Recuento total de mesófilos aerobios viables**: Método recomendado por Mossel y Quevedo (1967).
- **Recuento de mohos y levaduras**: Método recomendado por Mossel y Quevedo (1967).
- **Numeración de E. coli**: Método recomendado por Mossel y Quevedo (1967).
- **Detección de Salmonella sp.** : Método recomendado por Mossel y Quevedo (1967).

3.2.4. Prueba de Laboratorio en el material de empaque: Pruebas Físicas

- **Resistencia a la tracción**. Método citado por Buendía (1981). Ver Anexo L.
- **Resistencia al estallido**. Método citado por Buendía (1981).
- **Alargamiento a la rotura**. Método citado por Buendía (1981).
- **Permeabilidad**. Método citado por Buendía (1981).

3.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.3.1. OBTENCION DE PRODUCTOS A BASE CAÑIHUA

Los granos de cañihua de Variedad Cupi fueron adquiridas del Centro Experimental Salcedo perteneciente al Instituto Nacional de Investigación Agraria (INIA)-Puno. Posteriormente se hicieron las operaciones de limpieza y selección con la finalidad de eliminar materias extrañas, el método utilizado fue por lavado por decantación; seguido por el proceso de secado a medio ambiente por dos días. Luego se siguió las siguientes operaciones para cada tipo de producto (Figura 1) :

a) OBTENCION DE EXPANDIDO DE CAÑIHUA

Los granos de cañihua fueron acondicionados a una humedad de 16%, mediante *hidratación por 12 hr. con una cantidad de agua necesaria. En seguida se procedió al precalentamiento del equipo "Cañon expandidor" por 20 min. La capacidad del equipo fue de 500 Kg. y se alimentó solamente 450 g. Una vez cargado el equipo se calentó hasta que la presión alcance 200 lb/pulg², inmediatamente después se retiró el soplete y se abrió tapa del cañon para que se produzca la expansión por explosión del grano. El producto obtenido fue tamizado con la finalidad de separar granos no expandidos y quemados utilizando tamiz de 1 mm diámetro de abertura.*

b) OBTENCION DE HARINA INSTANTÁNEA

Los granos de cañihua fueron sometidas a un proceso de molienda para obtener harina de cañihua. Esta harina fue mezclada con harina de trigo comercial y azúcar en las siguientes proporciones: 45%-45%-10% respectivamente. Seguidamente la mezcla fue sometida a un proceso de Extrusión a una temperatura de 140°C, caudal de alimentación 100 g/min. El producto obtenido estaba en forma de pellets, luego estos pellets fueron sometidos a un proceso de molienda para obtener harina instantánea de cañihua y trigo.

c) OBTENCION DE AISLADO PROTEICO

Los granos de cañihua fueron molidas en un molino de martillos para obtener harina de cañihua. *La harina resultante pasó por un proceso de tamizado, con el objeto de seleccionar las partícula de malla # 50. La harina selecta fue suspendida en agua 5% p/v llevándose a pH 10 con NaOH 0.1N. La suspensión se mantenía en agitación a 50 rpm durante 60 min; a una temperatura de 50°C. Posteriormente se filtró y la solución filtrada se llevó a centrifugado durante 20 minutos a temperatura ambiente. El sobrenadante se llevó a pH 4.8 con HCl 0.1 N a 16°C. El precipitado obtenido fue centrifugado, luego lavado con agua destilada, seguida por otro centrifugado y luego se neutralizó a pH 7 con NaOH 0.1N. posteriormente fue secado al vacío a menos de 20 psi.*

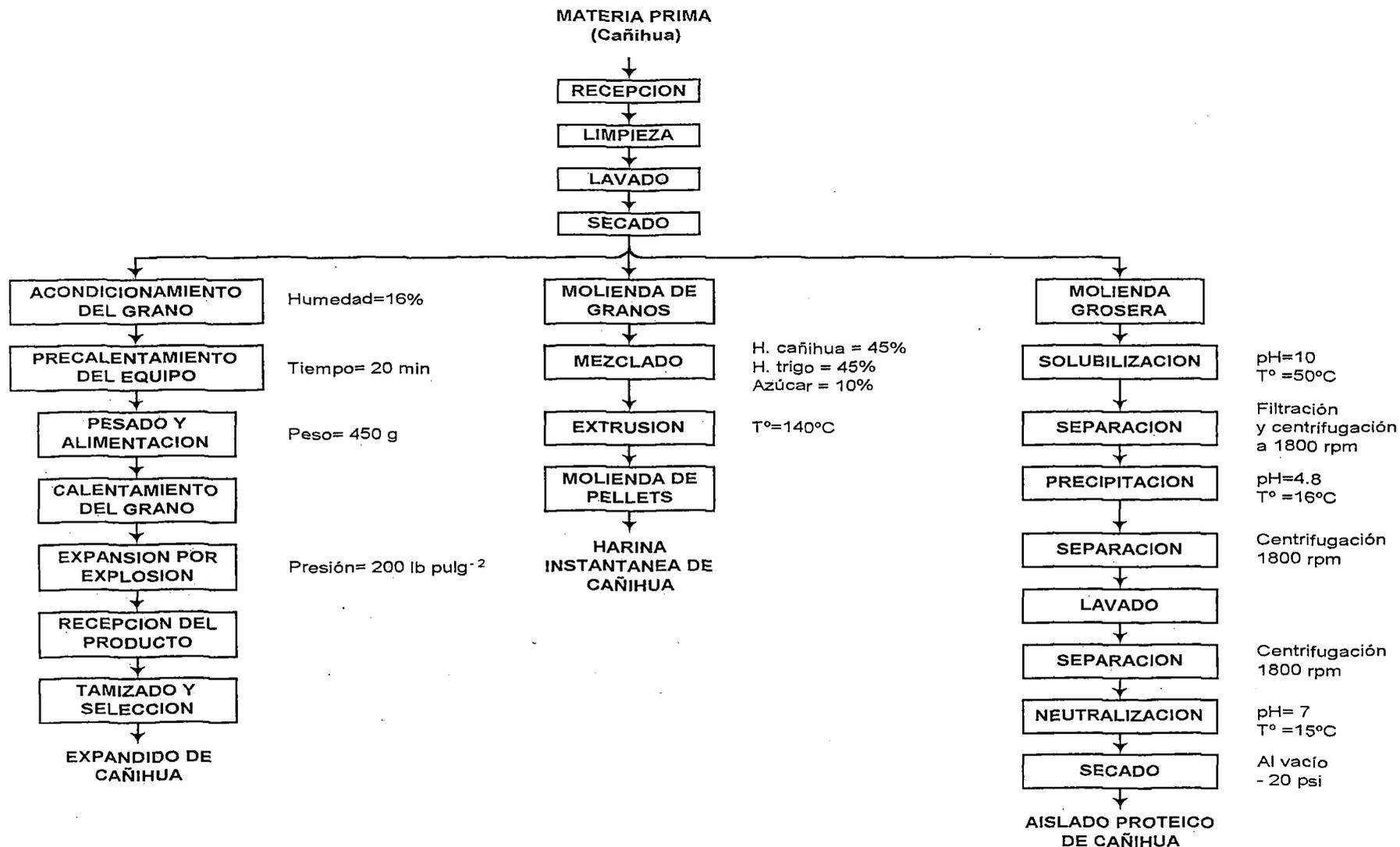


Fig. 1. Diagrama de flujo de la metodología empleada para la obtención de productos a base de cañihua

3.3.2. ENVASADO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Después de haber obtenido los productos a base de cañihua, estos fueron envasadas en tres tipos de envase polipropileno, polietileno y aluminio plastificado, el contenido producto en cada envase fue 30 gr, estos fueron sellados por los bordes cuidando el exceso de aire dentro del envase.

3.3.3. ALMACENAMIENTO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A BASE DE CAÑIHUA

Los productos elaborados a base de cañihua y envasados en diferentes tipos de envases fueron llevados hacia las ciudades de Puno, Arequipa y Tacna para el estudio de la cinética de deterioro, luego estas se colocaron en estantes metálicos para su almacenamiento durante los meses de Agosto, Septiembre y Octubre del año 2004, bajo condiciones climáticas ambientales. Las condiciones climáticas de los lugares de almacenamiento fueron: en la ciudad de Tacna la temperatura promedio 15°C y Humedad relativa promedio 78%, en la ciudad de Arequipa temperatura promedio 17°C y Humedad relativa promedio 16.3% y en la ciudad de Puno temperatura 12°C y Humedad relativa 52.5%.

3.3.4. DETERMINACIÓN DE LA VIDA ÚTIL

El estudio de estabilidad y la vida útil de los productos elaborados a base de cañihua se determinó usando diversas pruebas en función a las pérdidas de calidad basadas en la ecuación cinética básica, según se presenta a continuación:

$$\frac{dA}{dt} = K(A)^n \quad (50)$$

Donde: A = Es el factor de calidad medio unidades de cantidad, n = Es el orden de la reacción, y K = Es la constante de la velocidad, la pendiente de la curva de la extensión apropiada de la reacción A vs tiempo t.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS ELABORADOS Y ENVASES

En el Cuadro 6, se presenta los resultados de los análisis físico químico de los productos elaborados, donde se observa que el valor encontrado de contenido humedad para expandido de cañihua fue 5.82%, este valor es ligeramente inferior a lo reportado por **Sucari (2003)**; en cuanto a su contenido de proteínas es superior comparado con dicha bibliografía, de similar manera ocurre en cuanto a su contenido grasa, ceniza y fibra; en tanto estos resultados comparados con la de grano de cañihua ha tenido una disminución en los principales componentes tales que el contenido de humedad disminuye de 7.94 a 5.82%, proteína de 14.93 a 11.08 %, grasa de 8.80 a 6.04 %, fibra de 9.83 a 7.24 %, ceniza 2.47 a 1.75 %, esto nos demuestra de que los componentes principales se han perdido durante el procesamiento por el efecto del calor que han sido sometidos, dando como consecuencia un desecado, desnaturalización de proteínas, fusión de grasa y eliminación del perispermo (**Cheftel, 1980**).

Cuadro 6. Análisis físico químico de los granos de cañihua y de los tres productos elaborados a base de cañihua

<i>Componentes</i>	<i>Grano de Cañihua</i>	<i>Expandido de Cañihua</i>	<i>Harina Instantánea a base de cañihua</i>	<i>Aislado proteico de cañihua</i>
Humedad (%)	7.94	5.82	2.09	2.83
Proteína (%)	14.93	11.08	12.67	61.28
Grasa (%)	8.80	6.04	3.47	6.52
Ceniza (%)	2.47	1.75	2.05	3.09
Fibra (%)	9.83	7.24	4.02	0.96
Carbohidratos (%)	51.72	73.89	77.80	28.14

Fuente: Elaboración Propia

En cuanto a la harina instantánea a base de cañihua, se puede observar que los valores encontrados de contenido humedad, grasa y ceniza fueron superiores a los valores reportados por **Sota (2003)**, sin embargo ocurre de manera contraria en cuanto al contenido de proteínas, fibra y carbohidratos; en tanto estos resultados comparados con la de grano de cañihua ha existido una disminución de todo los componentes y un aumento de carbohidratos, esto es debido a que se ha adicionado harina de trigo y azúcar que ha hecho posible el incremento de carbohidratos. Al respecto **Salas (2003)** señala que el proceso de extrusión es un proceso rápido de alta temperatura y corto tiempo y hay poca pérdida de nutrientes en este proceso.

En el Cuadro 6, también se puede observar que el contenido humedad 6.83, proteína 61.28 y fibra 0.96% encontrados para aislado proteico son ligeramente inferiores a los valores reportados por **Ramírez (2003)**, sin embargo los valores de contenido de grasa, ceniza y carbohidratos encontrados son superiores a los indicados por dicha bibliografía; estas variaciones son muy posiblemente a las condiciones procesamiento. Al respecto **Tejada (2002)** señala que la solubilidad de las proteínas es afectado por múltiples factores, como la fuente de proteínas, secado, tamaño de partículas, pH, temperatura, tipo de iones, concentración, separación y condiciones de centrifugación.

En el cuadro 7, se presenta los resultados de los análisis microbiológicos de los productos elaborados, donde nos muestra que los productos expandido de cañihua y harina instantánea está dentro de los límites permisibles establecidos por el **Ministerio de Salud (1998)**, que el límite máximo aceptable en cuanto ha aerobios mesófilos es de 10^3 ufc/g, mohos y levaduras 10^3 ufc/g, y E. Coli 10 ufc/g. Para aislado proteico no hay norma establecida en el Perú, sin embargo establece para especias como límite máximo en mohos y levaduras 10^4 ufc/g, salmonella ausencia en 25g y E. coli 10 ufc/g.

Cuadro 7. Análisis microbiológico de los tres productos elaborados a base de cañihua

<i>Microorganismos</i>	<i>Expandido de cañihua</i>	<i>Harina instantánea</i>	<i>Aislado proteico</i>
Recuento total de mesófilos aerobios viables	4×10^2 ufc/g	29×10^2 ufc/g	51×10^2 ufc/g
Recuento de mohos y levaduras	4×10^2 ufc/g	56×10^2 ufc/g	<10 ufc/g
Numeración de E. Coli	00 col.fec/g	05 col. fec./g	04 col. fec/g
Detección de Salmonella sp.	----	----	ausencia/25g

Fuente: Elaboración Propia (Laboratorio de Microbiología FMZ, 2004).

En el cuadro 8, se presenta las características de los materiales de empaque utilizados, donde se puede observar que el envase con mayor permeabilidad al vapor de agua fue aluminio plastificado 0.075 y seguido por Polietileno 0.071 y Polipropileno con 0.064 g m m^{-2} Pa $^{-1}$ día $^{-1}$, estos valores son ligeramente superiores que los valores obtenidos por **Buendía (1981)**; sin embargo el aluminio plastificado es menos resistente a la tracción y rotura en comparación al polietileno y polipropileno. En base a estos resultados se puede deducir claramente que de los tres tipos de envases estudiados, el envase polipropileno es el más adecuado para su uso en estos tipos de productos, pues tiene baja permeabilidad al vapor de agua, y no se rompe con facilidad, ofrece mayor protección al producto.

Cuadro 8. Características de los materiales de envase

ENVASE	PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA A 25°C $\left[\frac{g - vapor \cdot m}{m^2 \cdot Pa \cdot 24hr} \right]$	AL ESTALLIDO [Kg cm ⁻²]	A LA TRACCIÓN [Kg mm ⁻²]	A LA ROTURA [%]	ESPESOR [mm]
Polietileno	0.071	1.5	1.69	14	0.0533
Polipropileno	0.064	2.5	1.02	16	0.0584
Aluminio plastificado	0.074	0.8	0.52	100	0.0889

Fuente: Elaboración Propia

4.2. RESULTADOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La propiedad física más importante en los productos elaborados a base de cañihua resulto ser la humedad definida como la cantidad total de agua retenida por los diferentes mecanismos en las partículas del producto. La retención de agua de las moléculas de agua pueden fijarse por mecanismos físicos y químicos, siendo los primeros los más importantes para alimentos deshidratados involucrando términos de microscopicidad y microcapilaridad.

En la Figura 2 (Cuadro 14 del anexo B) se muestra la representación grafica de las isotermas de adsorción de los tres productos elaborados a base de cañihua a 20 °C, donde podemos observar que las curvas para harina instantánea y aislado proteico tienden a juntarse en todo el rango de Aw (0 -1) y que para valores de Aw superiores 0.75 las tres isotermas tienden al sobrelapamiento, esto se debería probablemente que los productos elaborados presentan similares contenidos de humedad inicial. Y a los diferentes mecanismos por los que el agua se une al alimento en consideración en las distintas regiones de Aw (Cheftel y Cheftel, 1987). Así mismo la máxima humedad de equilibrio en las regiones de alto valor de Aw (mayores a 0.9) no llegó a sobrepasar los 40 g H₂O/100 g M.S., lo que constituyó un índice de adsorción de agua de los productos elaborados. Las zonas I, II y III propuestas por Fennema (2000) no pudieron ser exactamente localizados con estas representaciones pero para efectos metodológicos se consideró los rangos de Aw indicados por el mismo autor (Zona I: Aw<0.20; Zona II: 0.20<Aw<0.85 y Zona III Aw >0.85).

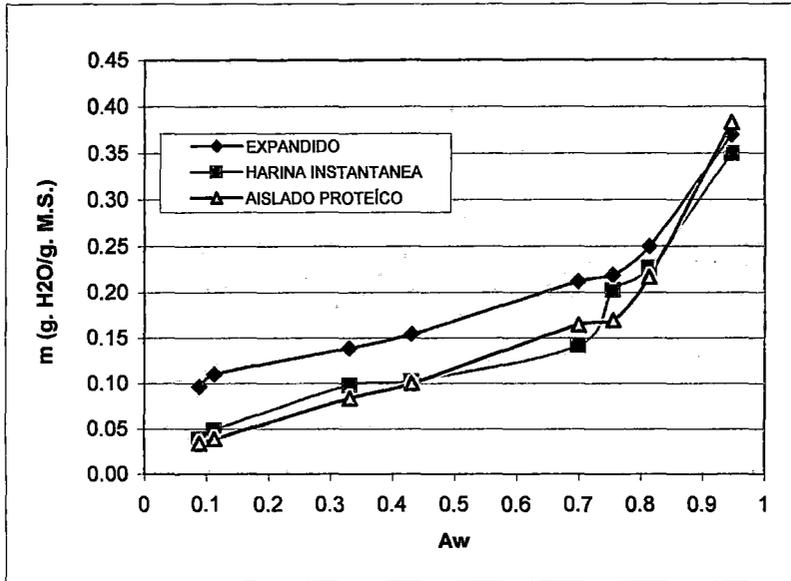


Fig. 2. Isothermas de adsorción media para los productos elaborados a base de cañihua a 20 °C

En la figura 3 (cuadro 15 del anexo B) se muestra casi las mismas características presentadas en la figura anterior y debe señalarse que el efecto del pequeño incremento de temperatura (5°C) sobre los ocho valores de humedad de equilibrio para cada una de las isothermas mostrando un menor índice de adsorción de agua para aislado proteico en regiones de alta Aw.

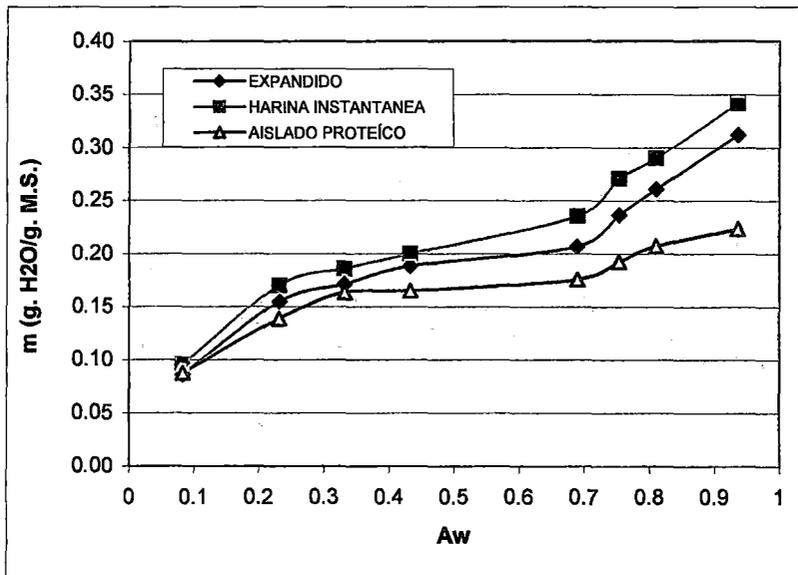


Fig. 3. Isothermas de adsorción media para los productos elaborados a base de cañihua a 25 °C

La Figura 4 (Cuadro 15 del Anexo B) para regiones de $A_w < 0.70$ a mayor temperatura se produjo mayor adsorción de agua para los tres tipos de producto, pero se mostró insensible a regiones de alta A_w (> 0.80) e incluso presentó un menor índice de adsorción de agua para expandido y harina instantánea, lo que está de acuerdo como lo reportado por Velez (2001) en que los incrementos de temperatura provocan cambios irreversibles en el alimento provocando que sus isotermas se alteren. Estas alteraciones son fácilmente comparables entre las Figuras 2 y 4 debido a que el incremento de temperatura es mayor (10°C), lo cual indicó que a mayor temperatura la variabilidad de los valores experimentales se hacen mayores (Spiess et al., 1993).

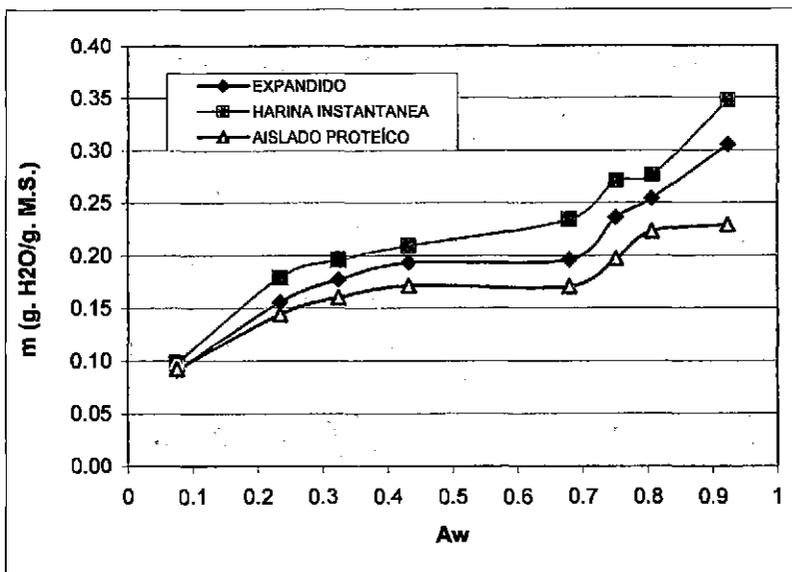


Fig. 4. Isotermas de adsorción media para los productos elaborados a base de cañihua a 30°C

De acuerdo con lo mostrado en las figuras anteriores, los productos Expandido y Aislado Proteico de cañihua no presentan muchas variaciones en sus propiedades de adsorción de agua evidenciando que para productos de menor contenido de almidón, no llegará a existir influencia alguna en la construcción de sus isotermas.

Consecuentemente, para los productos elaborados a base de cañihua Expandido, Harina Instantánea y Aislado Proteico, una comparación de los datos de adsorción de humedad basándose en su análisis proximal (estructura química) no tuvo un significado absoluto para una muestra en particular, el contenido de macromoléculas poliméricas (celulosa, almidón, proteínas) en estos materiales está bien identificado y la pequeña cantidad de moléculas como azúcares, sales metálicas y ácidos orgánicos permitieron incluir a sus isotermas, basados únicamente en su comportamiento, dentro de la categoría de alimentos

ricos en carbohidratos y proteínas clasificado como tipo II por Brunauer (1993) citado Roque (2002). En productos con alto contenido de proteínas afectan en la adsorción de humedad. Sereda, et al. (1990) sugirió que a una simple explicación de este comportamiento podía ser cubierta estableciendo una distribución de microporosidad y microcapilaridad para sustentar un fenómeno físico de adsorción conocido como fisisorción en alimentos. Así se debe pensar mucho más en dilucidar cómo actúan las principales fuerzas físicas que ligan las moléculas de agua mas que tratar en entablar nuevas teorías de cómo se liga agua a las macromoléculas de nutrientes del alimento y que constituyen la monocapa o primeras capas adyacentes.

Fennema (2000) especifica que, las isotermas de adsorción representan las propiedades integradas higroscópicas de numerosos constituyentes como proteínas, azúcares, almidón, celulosa entre otros que son parte del alimento, y que para explicar los datos experimentales son útiles los análisis mediante modelos empíricos, semiempíricos y teóricos para describir el comportamiento de las isotermas de adsorción. El hecho de no contar con un modelo matemático de adsorción único que se ajusta a lo largo de todo el rango de A_w de la isoterma no debe sorprender debido a que el agua está unida por mecanismos diferentes en las diferentes regiones de A_w .

El modelo BET para los productos elaborados a base de cañihua se analizó por regresión lineal hasta valores de A_w 0.35. Este valor resultó suficiente para el estudio de la primera parte de las isotermas y, especialmente de la capa monomolecular o monocapa de BET. El interés de este modelo residió en el cálculo de la capa monomolecular del agua y el valor del calor de adsorción (Q_m). Los valores de intercepto ($a=1/m_o \cdot C$) y de la pendiente ($b=(C-1)/(m_o \cdot C)$) del modelo BET linealizado, especificados en el Anexo C, se presentan en el Cuadro 18 del Anexo D) Esto se realizó debido a que el modelo BET está basado en la hipótesis de presunción de que las mismas fuerzas que producen un fenómeno de condensación también producen la adsorción multimolecular asumiendo que todas las capas de agua excepto la primera son adsorbidas con la misma fuerza y el uso de la ecuación de la línea recta es justificado (Fennema,1983).

En el Cuadro 9. se presenta los parámetros del modelo BET para las tres productos elaborados a base de cañihua a las diferentes temperaturas estudiadas. Los valores de la monocapa (m_o) con relación al tipo de producto fue variable, el producto expandido de cañihua tuvo mayor valor que los otros, y no se observó una clara relación entre estos valores y la temperatura, lo que pudo ser explicado por el aumento de sitios activos y mayor superficie específica de adsorción (dilatación de los microporos y microcapilares) que son promovidos por la temperatura.

El parámetro C no mostró relaciones claras entre el tipo de producto. Similar comportamiento se observó con la temperatura, salvo en el caso de Aislado Proteico, donde los valores del parámetro C aumentan con la temperatura. Como la constante C en este modelo refleja el fundamento de la adsorción en las multicapas relacionada con el calor de adsorción (Q_m), y la adsorción de agua se realiza por mecanismos físicos en los microporos y microcapilares y éstos se encuentran completamente aleatorizados en la población de tamaño de partículas. **Weisser (1987)** indicó que el fenómeno de dilatación y contracción de poros y capilares a nivel microestructural en alimentos debidos a aumento o disminución de temperatura es descrito por una función aleatoria de amplia base estructural.

Cuadro 9. Valores de la monocapa (m_0) y la constante "C" del modelo BET para las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua

PRODUCTOS ELABORADOS	T=20°C		T=25°C		T=30°C	
	C	m_0 (g H ₂ O/g M.S.)	C	m_0 (g H ₂ O/g M.S.)	C	m_0 (g H ₂ O/g M.S.)
Expandido de Cañihua	86.61	0.0929	20.828	0.0065	22.38	0.1327
Harina instantánea	6.57	0.0734	23.116	0.0063	21.29	0.1494
Aislado proteico	6.80	0.0604	24.682	0.0050	38.65	0.1158

Fuente: Calculado en base al Cuadro 17 del Anexo C.

Las relaciones representadas por el modelo BET para cada tipo de producto y refrendada con sus parámetros solamente se confirmaron experimentalmente para valores de A_w menores 0.35 pero, resultó suficiente para su análisis. Sobre este valor, la relación lineal, como generalmente se conoce, comenzó a deteriorarse (**Fennema, 2000**). Como puede observarse en las Figuras 5 a 7 para los tres productos y para tres temperaturas, como se muestran los modelos completados presentados en el Cuadro 20 del anexo F. También pudo observarse que aunque la forma sigmoidea es común para todas, la forma de "rodilla" (**Gal,1981**) exhibida en la representación gráfica de los modelos BET construidos dependen, básicamente, de sus correspondientes valores calculados de sus parámetros (C y m_0) y del modelo construido.

En la Figura 5 (Cuadro 17 del Anexo C) se muestra la representación gráfica de la descripción matemática según el modelo BET de las isotermas de adsorción de los tres productos elaborados a base de cañihua a 20°C. La forma de rodilla de las tres fracciones de los tres productos son típicas de isotermas tipo II ($C > 2$).

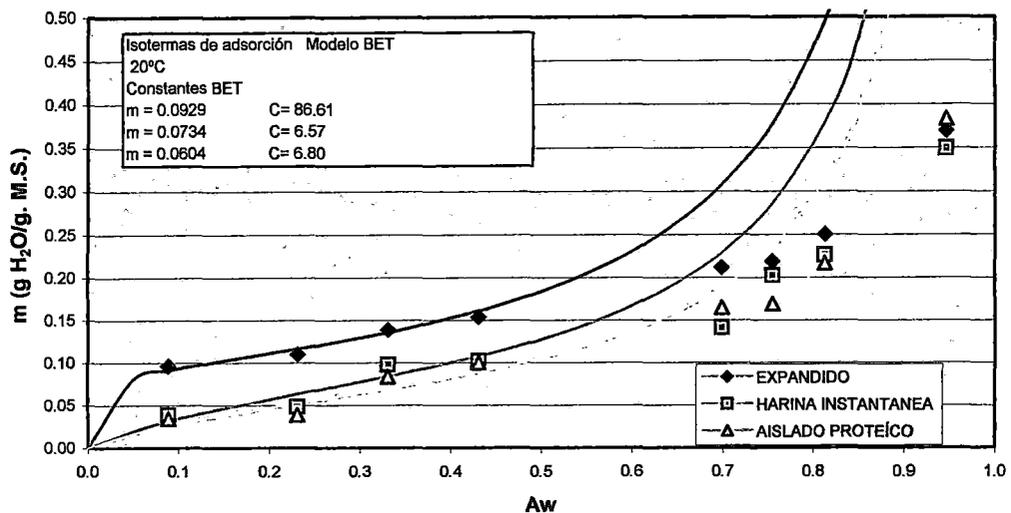


Fig. 5. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (modelo BET) de los tres productos elaborados a base de cañihua a 20°C.

En la Figura 6 (Cuadro 17 del Anexo C) se muestra la representación gráfica de la descripción matemática según el modelo BET de las isotermas de adsorción de los tres productos elaborados a base de cañihua a 25°C. En esta figura la forma de “rodilla” de los productos elaborados son típicas de isotermas tipo II ($C > 2$).

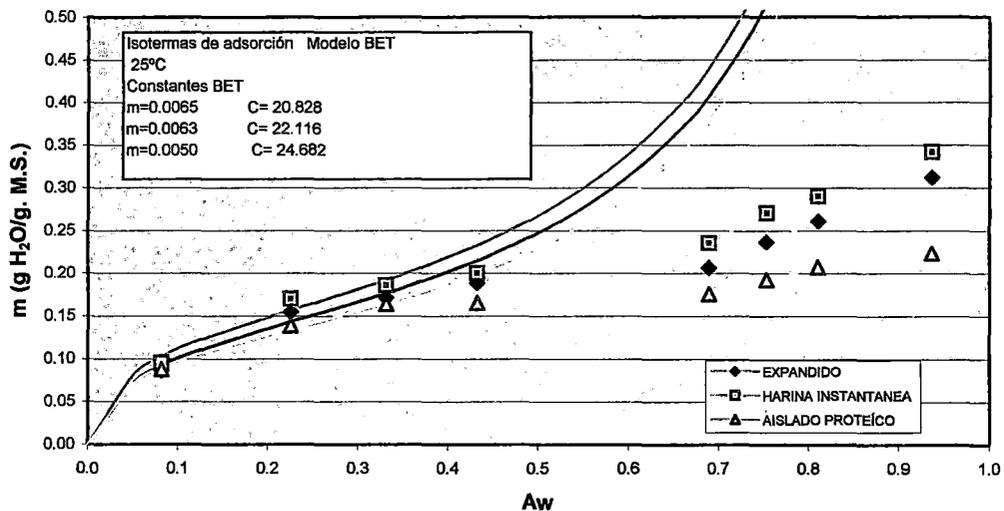


Fig. 6. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (modelo BET) de los tres productos elaborados a base de cañihua a 25°C.

En la Figura 7 (Cuadro 17 del Anexo C) las representaciones del modelo BET conservaron estas características, aunque el aumento de temperatura provocó mayores desviaciones con respecto a sus valores experimentales.

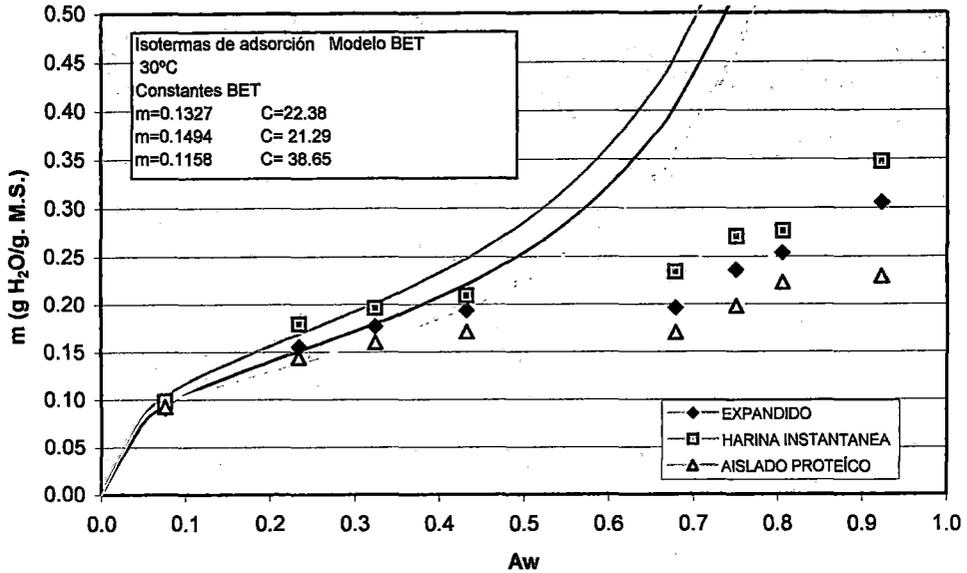


Fig. 7. Descripción matemática de las isotermas de adsorción (Modelo BET) de los tres productos elaborados a base de cañihua a 30°C.

Para los tres productos estudiados a base de cañihua y a diferentes temperaturas presentaron buen ajuste al modelo BET.

Como se observó en las ecuaciones en las figuras anteriores, a partir de $A_w = 0.35$ la desviación del modelo BET, por lo que se pudo afirmar que la real importancia de esta ecuación desarrollada no es una predicción total de la isoterma de adsorción de moléculas de agua por capas (Brunauer – Emmett -Teller, 1938) por lo que la forma de las isotermas de adsorción obtenidas es característica para cada tipo de producto y que dependieron, por una parte de su composición y de las propiedades hidrofílicas de sus componentes y, por otra parte de las características de su superficie específica total.

En el Cuadro 10 (Cuadro 18 del Anexo D) se presenta los parámetros para cada uno de los productos elaborados con respecto a la temperatura, donde se puede apreciar de que los valores de m_{og} son ligeramente más altos que los mostrados en el Cuadro 9. Así mismo se puede apreciar que el modelo o ecuación desarrollada GAB proporcionó para los productos estudiados un ajuste total a lo largo de todo el rango de A_w y su aplicación proporcionó los valores de sus parámetros K , C y m_{og} .

Cuadro 10. Parámetros del modelo GAB para las isotermas de adsorción a las temperaturas de 20, 25 y 30°C de los tres productos elaborados a base de cañihua

PRODUCTOS ELABORADOS	T=20°C			T=25°C			T=30°C		
	K	C	m_{og}	K	C	m_{og}	K	C	m_{og}
			$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$			$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$			$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$
Expandido de Cañihua	0.7539	156.556	0.1003	0.5593	44.2315	0.1448	0.5588	70.4881	0.1414
Harina instantánea	0.8440	9.955	0.0719	0.5623	38.4176	0.1614	0.5521	53.2112	0.1629
Aislado proteico	0.8686	7.142	0.0682	0.3696	60.3088	0.1474	0.4357	88.6914	0.1379

Fuente: Calculado en base al Cuadro 19 del Anexo E.

Los valores de monocapa GAB (m_{og}) de los tres producto elaborados por lo general resultaron ser más altos confirmando los resultados de los valores de la monocapa BET (m_o).

Los valores de la monocapa (m_{og}) con relación al tipo de producto fue variable y no se determinó ninguna relación clara con la temperatura en el rango estudiado (20 – 30°C), salvo en el caso de harina Instantánea a medida que se incrementa la temperatura el valor de monocapa también aumenta. Labuza et. al., (1985) reportó para harina de pescado y harina de maíz que pequeños cambios de temperatura no influían en el contenido de humedad de la monocapa, pero cuando se incrementaba fuertemente este factor observó que los valores calculados por ambos modelos decrecían.

La constante o parámetro de Guggenheim (C) calculado por el modelo GAB se incrementa con la temperatura para harina instantánea y aislado proteico de cañihua, y no hay relación con expandido de cañihua. Estos efectos permitieron inferir que los mecanismos de adsorción de humedad en esta clase de productos fue completamente diferentes (Kroes, 1997).

Los parámetros K siguen una tendencia a disminuir con el aumento de temperatura para expandido de cañihua y harina instantánea, para caso de aislado proteico fue indiferente. Hermosilla et al., (2001) sugirió que mientras menor fuera el valor de K, las diferencias entre los potenciales químicos estándares de las moléculas de agua en la segunda etapa de adsorción y el líquido puro son mayores. Los parámetros de la ecuación desarrollada por GAB tienen un significado físico bien determinado y son las que determinan; a diferencia del modelo BET, las diferentes relaciones de energías de activación entre el agua y el alimento y en las múltiples capas de agua llegando a establecer la deferencia del comportamiento del agua ligada en el alimento con el agua pura; por lo que esta ecuación llega a ajustarse con bastante precisión a lo largo de todo el rango de Aw.

En las Figuras 8 al 10 (Cuadro 19 del Anexo E) se muestran la representación gráfica de la descripción matemática de las isothermas de adsorción de acuerdo al modelo GAB de los tres productos elaborados a 20, 25 y 30 °C respectivamente, donde se observa que los valores Experimentales se ajustan mejor a este modelo, evidenciándose por su alto coeficiente de correlación ($R^2 > 0.95$ en todos los casos).

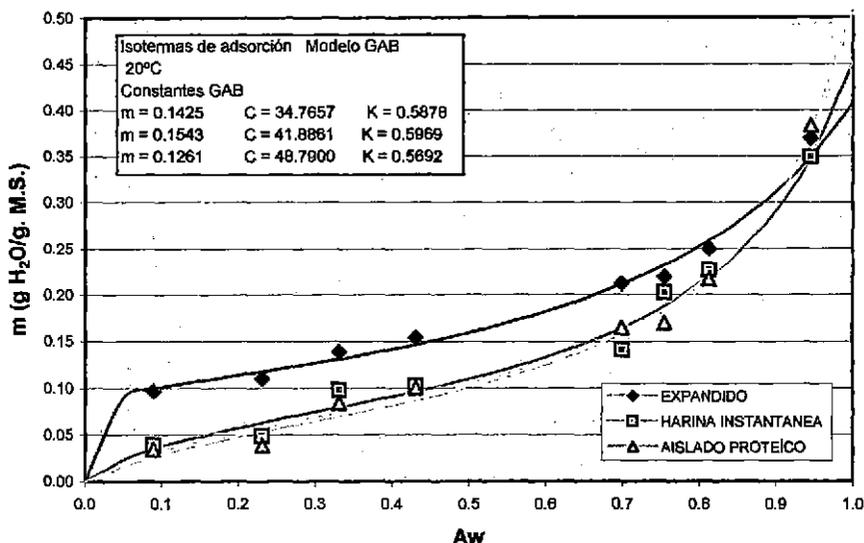


Fig. 8. Descripción matemática de las isothermas de adsorción (Modelo GAB) de tres productos elaborados a base de cañihua a 20°C.

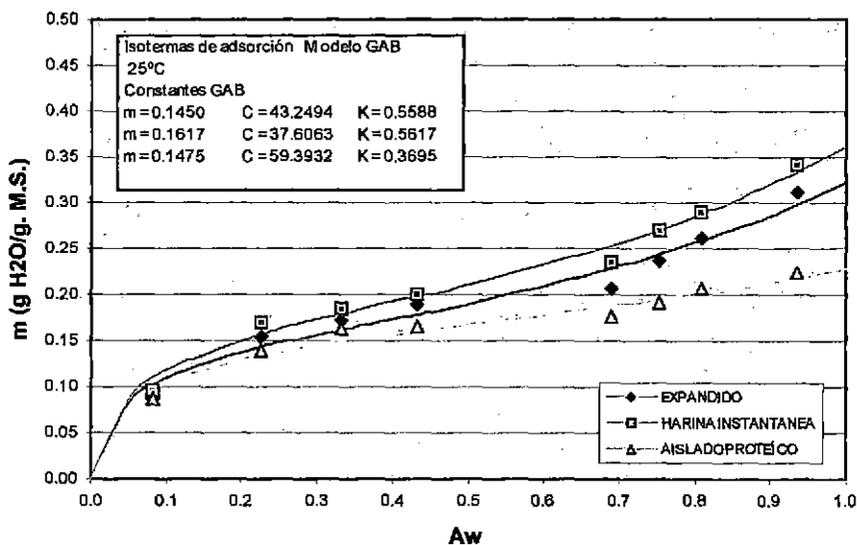


Fig. 9. Descripción matemática de las isothermas de adsorción (modelo GAB) de tres productos elaborados a base de cañihua a 25°C.

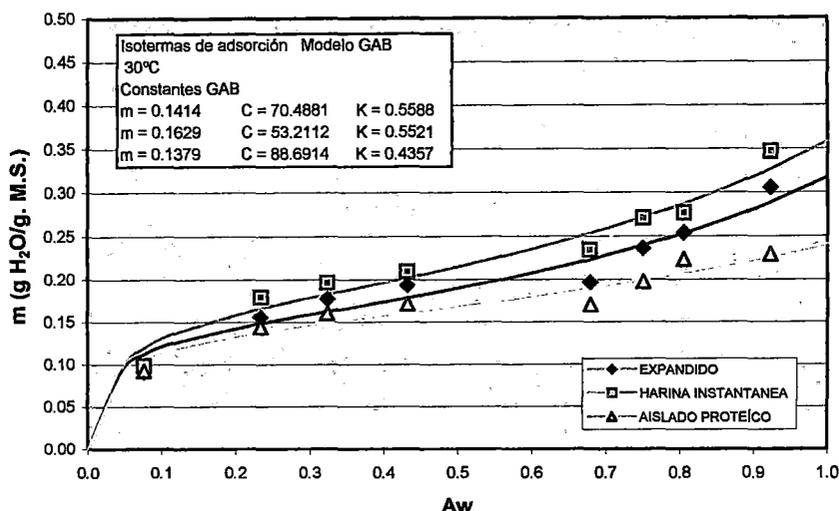


Fig. 10. Descripción matemática de las isothermas de adsorción (Modelo GAB) de tres productos elaborados a base de cañihua a 30°C.

Hermosilla et al., (2001) sugiere que, para alimentos como frutas y cereales deshidratados y alimentos con bajo contenido de azúcar, los modelos GAB ajustados no deben ser aplicados para valores mayores de A_w mayores de 0.90 debido a problemas de grandes desviaciones entre duplicados y la dificultad de determinar las condiciones de equilibrio especialmente cuando ocurren cambios de fase que involucran azúcares u otras moléculas de bajo peso molecular debido a lo cual recomendó no realizar extrapolaciones por sobre el rango utilizado para obtener los datos.

4.3. RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE DETERIORO Y LA VIDA UTIL DE EXPANDIDO DE CAÑIHUA

El producto elaborado a base de cañihua en este caso Expandido de Cañihua esta inmerso como cualquier otro alimento a sufrir cambios físicos y químicos durante el almacenamiento; este producto contiene 5.82% de humedad y 6.02% de grasa (Cuadro 6), en cuanto a su humedad es relativamente baja esto hace que no hay un riesgo de deterioro microbiológico, sin embargo por su regular contenido de grasa está propenso al deterioro químico por oxidación de grasas.

En los Cuadros del 21 al 23 del Anexo G se muestra los resultados de la influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua.

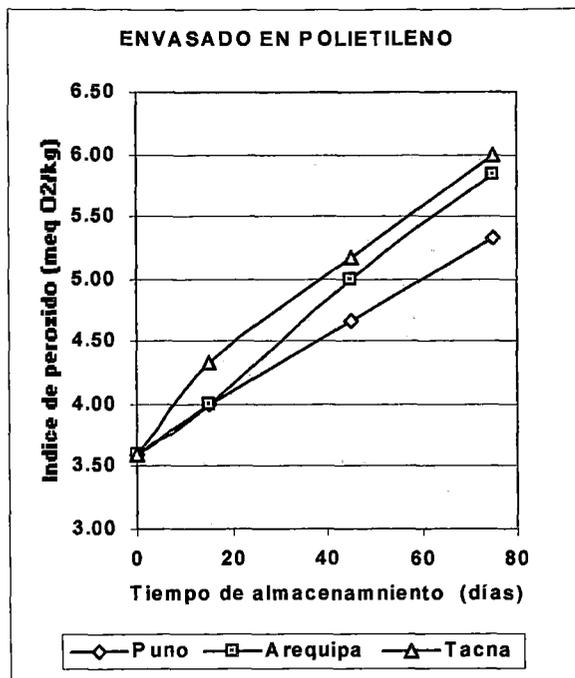
En la Figura 11 se representa la influencia del lugar de almacenamiento en el deterioro de Expandido de cañihua envasadas en tres tipos de envases. En la Figura 11a se observa que en 75 días de almacenamiento el producto expandido envasado en polietileno y almacenado en la ciudad de Tacna alcanzó un valor de 6.00 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, sin embargo el mismo producto almacenado en ciudad de Arequipa alcanzó hasta 5.84 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa y en la ciudad de Puno fue el más bajo que solo llegó hasta un valor de 5.33 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa. Al respecto **Berk (1980)** indica que las condiciones ambientales de almacenamiento afecta de manera positiva sobre la formación de peróxidos. Por otra parte **Cheftel y Cheftel (1980)** señala que a niveles bajos de actividad de agua se produce autoxidación de lípidos a causa de las reacciones de radicales libres entre el oxígeno y los lípidos no saturados.

En la Figura 11b se observa el comportamiento del mismo producto expandido envasado en polipropileno, que a los 75 días de almacenamiento se logró alcanzar valores 6.33, 6.00 y 5.84 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, correspondientes a los almacenados en la ciudad de Tacna, Arequipa, y Puno respectivamente.

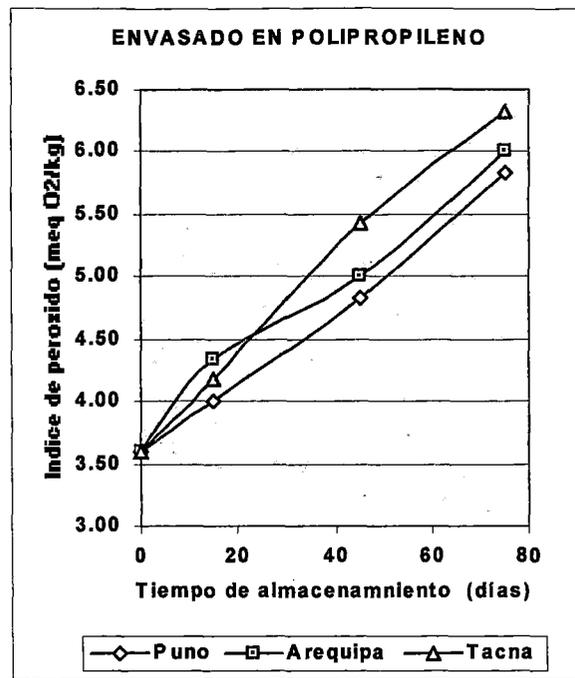
En la Figura 11c se observa de manera similar el comportamiento del producto expandido de cañihua envasado en aluminio plastificado, el producto almacenado en la ciudad de Tacna presentó mayor velocidad de deterioro con respecto a la ciudades de Arequipa y Puno. Sin embargo podemos indicar que estos valores índice de peróxido en los tres lugares de almacenamiento para los tres tipos de envases están por debajo de 10 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, que es el límite máximo permisible para consumo humano (**INDECOPI, 1986**).

El comportamiento del tipo de envase en la formación de peróxidos de expandido de cañihua fue variable, mayor velocidad de formación de peróxidos se presentó en el envase aluminio plastificado, seguido por polipropileno y polietileno, esto se explica que el aluminio plastificado presenta mayor permeabilidad al oxígeno que polipropileno y polietileno, esto es coherente con lo indicado por **Núñez (1998)**, la velocidad de permeación de oxígeno a través de los envases depende del espesor del material, temperatura y diferencia de concentraciones de oxígeno.

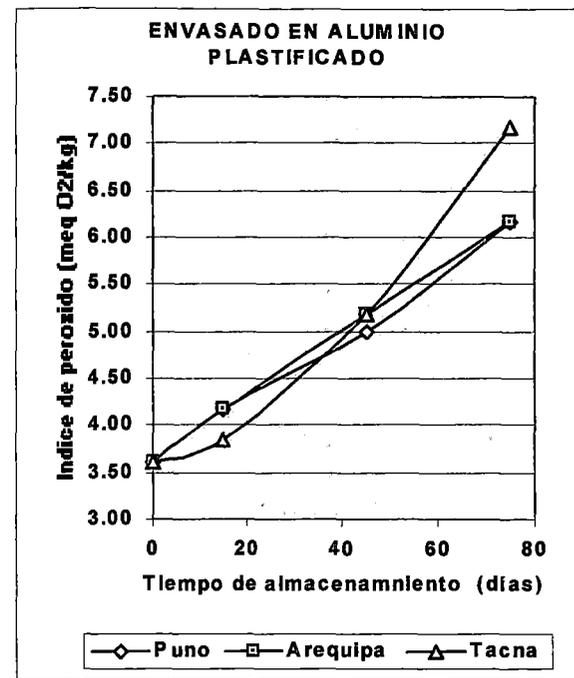
La oxidación lipídica es un proceso complejo que implica numerosas reacciones que dan lugar a una variedad de cambios químicos y físicos, puesto que la descomposición por oxidación tiene gran importancia tanto desde el punto de vista de la aceptabilidad como de la calidad nutritiva de los productos alimentarios, se han ideado muchos métodos para valorar la extensión de la oxidación, sin embargo ninguna prueba puede medir toda las reacciones de oxidación en su conjunto (**Fennema, 1983**).



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el deterioro de expandido de cañihua

En el Cuadro 11 se presenta los valores de K1 obtenidos por regresión lineal y K2 obtenidos por regresión exponencial, también observamos los tiempos de vida predichos para Expandido de cañihua en función a los valores de índice de peróxido de las muestras almacenadas, donde se observa que los valores hallados K1 y K2 (para reacciones de orden cero y primer orden respectivamente) son diferentes para cada lugar de almacenamiento y tipo de envase; los valores K representan las constantes de velocidad de formación de peróxido por día, por tanto está relacionado directamente con la vida útil del producto.

Cuadro 11. Valores de K y tiempos de vida predichos para expandido de cañihua en función a valores de índice de peróxido

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	VALORES DE K y R ²				TIEMPOS DE VIDA (días)	
		K1	R ²	K2	R ²	K1	K2
POLIETILENO	Puno	0.0228	1.00	0.0052	0.99	280	198
	Arequipa	0.0303	1.00	0.0065	0.99	211	156
	Tacna	0.0310	0.99	0.0065	0.97	206	156
POLIPROPILENO	Puno	0.0298	1.00	0.0064	1.00	215	159
	Arequipa	0.0305	0.99	0.0064	0.97	210	159
	Tacna	0.0369	1.00	0.0076	0.98	174	135
ALUMINIO PLASTIFICADO	Puno	0.0335	0.99	0.0070	0.99	191	146
	Arequipa	0.0340	1.00	0.0071	0.99	188	144
	Tacna	0.0483	0.97	0.0094	0.99	133	109

Fuente: Estimados en base al Cuadro 21 del Anexo G.

Para la predicción del tiempo de vida de los productos elaborados a base de cañihua se usaron los valores experimentales cuantitativos de índice de peróxido de las muestras almacenadas. La degradación del producto expandido de cañihua reflejada en el índice de peróxido, se ajusta mejor ($R^2 > 0.97$, en todos los casos) a la reacción de orden cero (K1). Por otro **Casp y Abril (1999)**, definen que el desarrollo de rancidez en "snacks" por oxidación de lípidos como una reacción de orden cero caracterizada por una proporción de pérdida de calidad constante, pudiendo existir tendencias hacia reacciones de primer orden para el caso de aceites tratados con refuerzos de antioxidantes.

En la Figura 12, se presenta la representación gráfica de tiempo de vida útil estimado para expandido de cañihua, envasadas en diferentes tipos de empaque y almacenadas en diferentes lugares de almacenamiento; donde se observa que en el envase polietileno es en la que presentó mayor vida útil en los tres lugares de almacenamiento, es así que en la ciudad de Puno se logró obtener una vida útil de 280 días; mientras en la ciudad de Arequipa logró alcanzar una vida útil de 211 días y en la ciudad de Tacna 206 días. Al respecto **Casp y Abril (1999)** señalan que los cambios calidad de los alimentos pueden, en general, expresarse como una función de la composición de los mismos y de los factores ambientales.

Por otra parte Núñez (1998) indica que el mayor problema en pruebas de tiempo de vida está dado en la determinación del orden de reacción, ya que la reacción real de deterioro y el verdadero tiempo de vida de un producto están en función a parámetros determinados y dependen de factores como: condiciones iniciales de las materias primas, manejo en procesamiento y posterior almacenamiento.

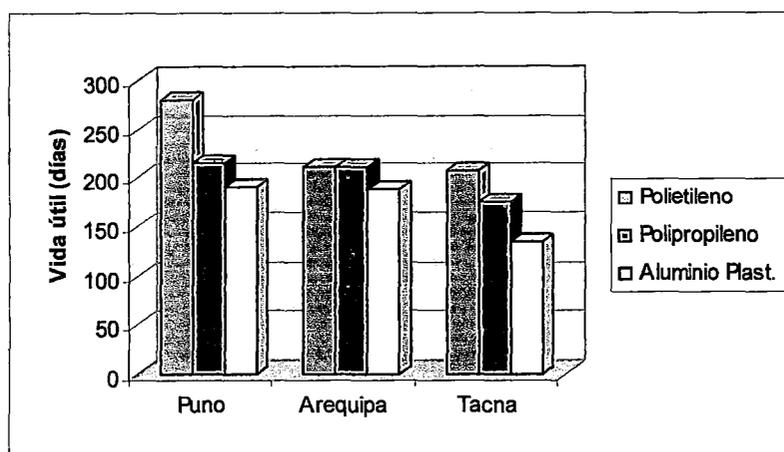


Fig. 12. Vida útil estimado para expandido de cañihua

Si bien es cierto que la determinación del índice de peróxido en el estudio de estabilidad de las grasas es fundamental, pero es necesario precisar que debido a que el valor de peróxido está sujeto a reacciones secundarias de degradación, el método está limitado solo a las primeras etapas de la oxidación (Fennema, 1983). Por otro lado es necesario considerar que algunos antioxidantes en almacenamiento (por debajo de 12°C) sufren cambios y que sus soluciones llegan incluso a cristalizar lo que ocasiona una reducción de su poder además también oxidarse bajo las mismas condiciones que alteran a los lípidos : La luz, alta temperatura y metales .

También podemos señalar que el otro factor importante en el almacenamiento de productos a diferentes altitudes a nivel del mar, es la presión parcial de oxígeno presente en la atmósfera ya que el producto expandido fue envasado en la ciudad de Puno a una presión atmosférica promedio de 648.4 mm Hg correspondiente a los meses Agosto, Septiembre y Octubre del año 2004, cuando este producto fue trasladado a las ciudades de Arequipa y Tacna se observó una caída de presión ya que en esas ciudades la presión atmosférica es mayor que en la ciudad de Puno, por tanto se ha producido un vacío dentro del envase. Al respecto (Paine, 1994) señala que la concentración de oxígeno dentro del envase y fuera del envase es el factor más importante para la oxidación de los lípidos, la difusión de las

moléculas de oxígeno hacia dentro o fuera del envase dependerá de la variación de concentraciones o presiones entre ellos.

En el cuadro 33 del anexo K se presenta el análisis estadístico de la vida útil estimada para la reacción de orden cero, en la que existe el efecto significativo de los tipos de envase en la vida útil del producto expandido de cañihua y no existe significancia del lugar de almacenamiento, por tanto el envase adecuado para expandido de Cañihua es Polietileno, por presentar mejor conservación en los tres lugares de almacenamiento.

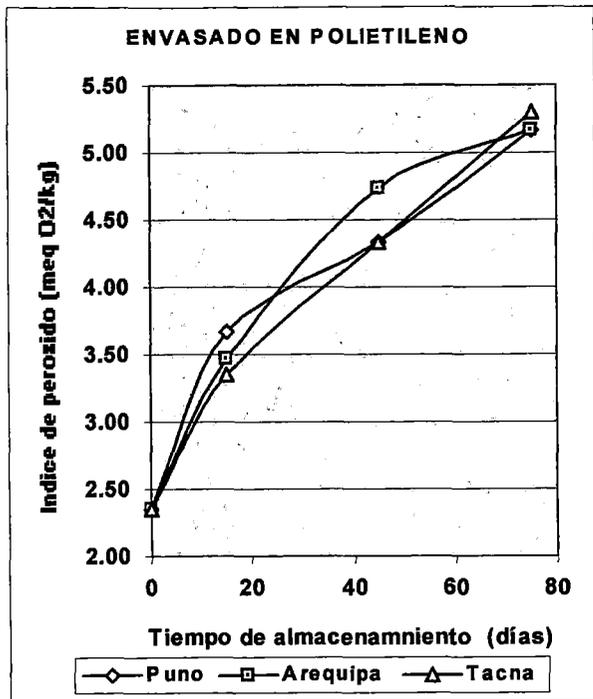
4.4. RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE DETERIORO Y LA VIDA UTIL DE HARINA INSTANTÁNEA A BASE DE CAÑIHUA

El producto elaborado *Harina instantánea a base de cañihua* tiene una humedad inicial 2.09% y 3.47% de grasa, que son relativamente bajas en comparación con expandido y aislado proteico. El enranciamiento o autooxidación es una alteración de gran importancia comercial en harinas de baja humedad (Primo,1998).

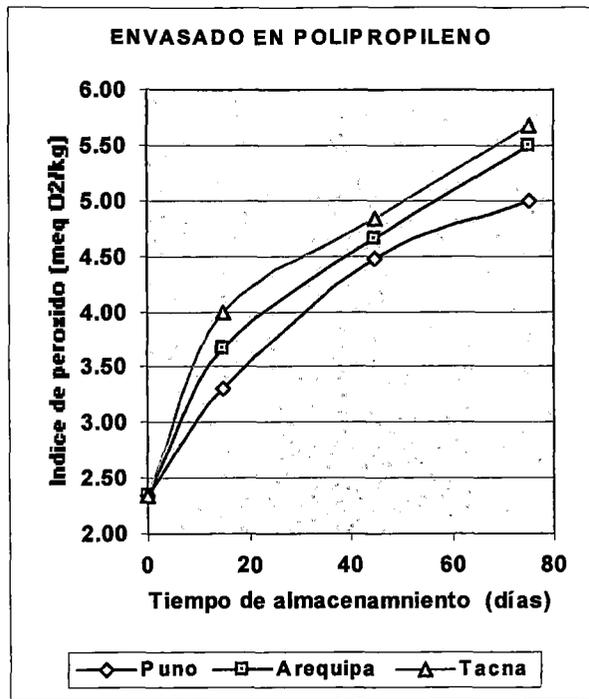
En el Cuadro 22 del Anexo G se presenta los datos de la Influencia del lugar de almacenamiento y Tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de harina Instantánea a base de Cañihua.

En la Figura 13 se observa la representación gráfica de la influencia del lugar de almacenamiento en el deterioro de harina instantánea elaborada a base de cañihua envasada en Polietileno, Polipropileno y Aluminio Plástico. En la Figura 13a podemos observar que a medida que se incrementa los días de almacenamiento también se incrementa los valores de índice de peróxido, es así que a los 75 días de almacenamiento la harina Instantánea envasada en polietileno y almacenada en la ciudad de Tacna logró alcanzar un valor de 5.30 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, sin embargo mismo producto almacenado en ciudad de Arequipa alcanzó hasta 5.17 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa en el mismo tiempo y en la ciudad de Puno fue el más bajo que llegó hasta un valor de 5.17 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa.

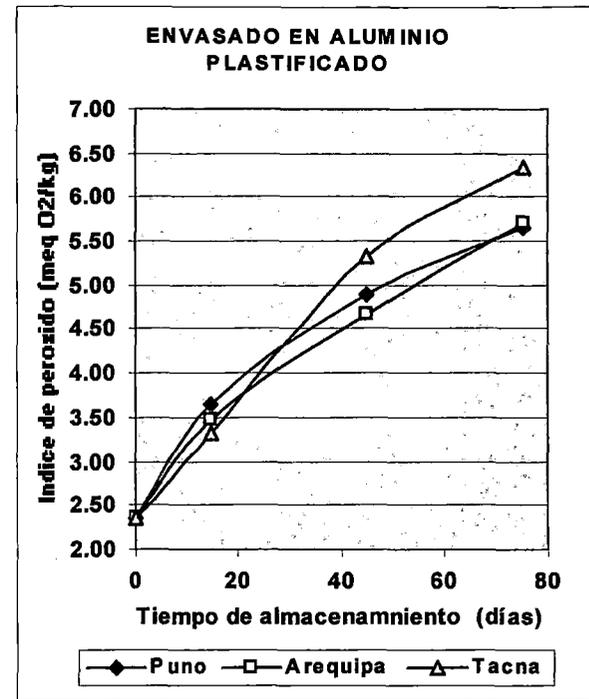
En la Figura 13b se observa que la harina instantánea envasado en polipropileno y almacenada en Tacna tuvo mayor velocidad de formación de peróxidos, seguido por Arequipa y finalmente Puno. De manera similar ocurrió en la Figura 13c que fue envasado en aluminio plástico. Sin embargo estos valores encontrados de índice de peróxido están por de 10 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, que es el límite máximo permisible para consumo humano, de acuerdo a las normas técnicas de INDECOPI (1986) y la reglamentación Española técnico-sanitaria de los aceites vegetales comestibles (Madrid et al.,1997).



(a)



(b)



(c)

Fig.13. Influencia del lugar de almacenamiento y Tipo de envase en el deterioro de la harina instantánea de cañihua

Las condiciones ambientales de almacenamiento afecta de manera positiva sobre la formación de peróxidos de harina instantánea, lo que coincide con **Brek (1980)**. La velocidad de formación de peróxidos de harina instantánea fue variable al igual que en expandido de cañihua, mayor velocidad de formación de peróxido se presentó en aluminio plastificado, seguido por polipropileno y polietileno, esto indica de que el envase aluminio plastificado presenta mayor permeabilidad de oxígeno que polipropileno y polietileno, pero esto depende del espesor del material temperatura y concentración de oxígeno atmosférico (**Núñez, 1998**).

La susceptibilidad de la grasa en harina instantánea depende de los numerosos factores como temperatura, luz, humedad, trozos de ciertos metales pesados y la composición misma de la grasa, que pueden resultar afectos decisivos para la autooxidación. Durante el proceso de extrusión la harina instantánea ha sufrido tres reacciones químicas simultáneamente: hidrólisis, polimerización y oxidación, las cuales son responsables de la rancidez por autooxidación (**Primo, 1998**). Al respecto **Fennema (2000)** corrobora que los factores que influyen en la velocidad de oxidación de las grasa en los alimentos son la concentración de oxígeno, Temperatura, superficie libre, humedad, energía radiante y antioxidantes.

En el Cuadro 12 se presenta los valores de K (índice de peróxido / día) ajustados a ecuaciones de orden cero y primer orden, y tiempos de vida predichos para harina de instantánea en función a los valores de índice de peróxido de las muestras almacenadas en tres lugares de diferentes altitudes. Las asunciones que se consideraron para el desarrollo del modelo matemático son la temperatura y la humedad relativa ambiental constantes, por lo que los valores de K (constante de la ecuación cinética) obtenidos directamente ligados a estas condiciones.

Los cálculos subsecuentes implican las estimaciones de los tiempos de vida, para lo cual el Cuadro 12 se compara los valores hallados de K1 y K2 para reacciones de orden cero y primer orden respectivamente, obtenidos por regresión lineal (K1) y por regresión exponencial (K2). Los valores K representan en este modelo las constantes de velocidad de formación de peróxido por día para harina instantánea elaborada a base de cañihua.

Los tiempos de vida estimados en función al índice de peróxido se observan en el Cuadro 12, verificando gran diferencia entre las ecuaciones de cero y primer orden.

La degradación del producto harina instantánea de cañihua esta reflejada en la formación de peróxidos, la velocidad de formación de peróxido esta dada por la constante de reacción (K). El comportamiento de nuestros datos de la formación de peróxidos en harina

instantánea corresponden a una reacción de orden cero (K1), por presentar mejor ajuste de los datos experimentales ($R^2 > 0.92$), lo cual nos ha permitido estimar la vida útil de la harina instantánea a base de cañihua de la manera mas adecuada. Por otro **Casp (1999)** afirma que el desarrollo de rancidez en "snacks" por oxidación de lípidos como una reacción de orden cero caracterizada por una proporción de perdida de calidad constante, pudiendo existir tendencias hacia reacciones de primer orden para el caso de aceites tratados con refuerzos de antioxidantes.

Cuadro 12. Valores de K y tiempos de vida predichos para harina instantánea de cañihua en función a valores de índice de peróxido

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	VALORES DE K y R ²				TIEMPOS DE VIDA (días)	
		K1	R ²	K2	R ²	K1	K2
POLIETILENO	Puno	0.0343	0.92	0.0094	0.85	223	155
	Arequipa	0.0368	0.92	0.0100	0.86	208	145
	Tacna	0.0377	0.98	0.0102	0.93	203	142
POLIPROPILENO	Puno	0.0347	0.94	0.0096	0.89	220	150
	Arequipa	0.0395	0.94	0.0104	0.87	194	140
	Tacna	0.0404	0.90	0.0104	0.81	190	139
ALUMINIO PLASTIFICADO	Puno	0.0423	0.94	0.0109	0.88	181	133
	Arequipa	0.0431	0.98	0.0111	0.92	177	130
	Tacna	0.0540	0.98	0.0131	0.94	142	110

Fuente: Estimado en base al Cuadro 22 del anexo G.

Si bien es cierto que la determinación del índice de peróxido en el estudio de estabilidad de las grasas es fundamental, pero es necesario precisar que debido a que el valor de peróxido está sujeto a reacciones secundarias de degradación, el método esta limitado solo a las primeras etapas de la oxidación, es decir al estudiar una grasa demasiada oxidada, es probable que este índice sea bajo, a pesar de que el olor sea característico de reacciones muy avanzadas (**Badui, 1995**).

En la figura 4, se presenta el tiempo de vida útil estimado para Harina instantánea a base de Cañihua, en diferentes lugares de almacenamiento, envasadas en diferentes tipos de empaque; donde se observa que con envase polipropileno se logró alcanzar mayor vida útil (203 días) para harina instantánea de Cañihua almacenado la ciudad de Puno en condiciones ambientales; sin embargo en la ciudad de Arequipa fue el polipropileno alcanzando 220 días y en Tacna el envase adecuado fue polietileno, el cual presento mayor vida útil de 223 días. Evidentemente todas las causas de la degradación de los alimentos progresan con el tiempo, ya que todo alimento tiene un periodo transitorio en el cual su calidad está al máximo (**Adams y Moss, 1997**).

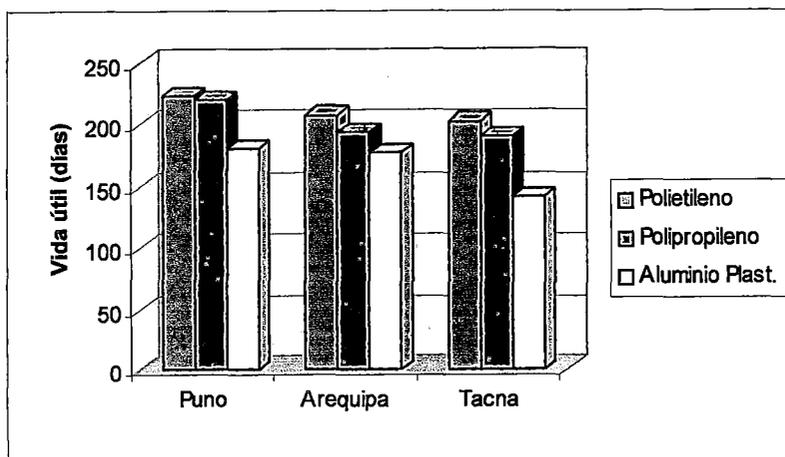


Fig. 14. Vida útil estimado para harina instantánea de cañihua

En el cuadro 34 del anexo K se presenta el análisis estadístico respectivo de la vida útil estimada para una reacción de orden cero, en la cual se observa que existe el efecto significativo del lugar de almacenamiento y tipo de envase, por tanto en envase adecuado para harina instantánea es polietileno, pero se debe tener en consideración el lugar de almacenamiento para su comercialización, ya que la vida útil es variable.

4.5. RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE DETERIORO Y VIDA UTIL DE AISLADO PROTEICO A BASE DE CAÑIHUA

El aislado proteico a base de cañihua es un producto de alto contenido en proteínas y su deterioro es básicamente microbiológico, sin embargo este producto tiene bajo contenido en humedad (2.83%) esto hace que se conserve mejor y otro lado por razones de experimentación no se ha extraído la grasa a este producto, por lo que aparece con 6.52 %, entonces como todo producto que contiene grasa está propenso a la deterioro por oxidación de lípidos.

En el Cuadro 23 del Anexo G, se presenta los datos de la Influencia del lugar de almacenamiento y Tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de aislado proteico a base de Cañihua.

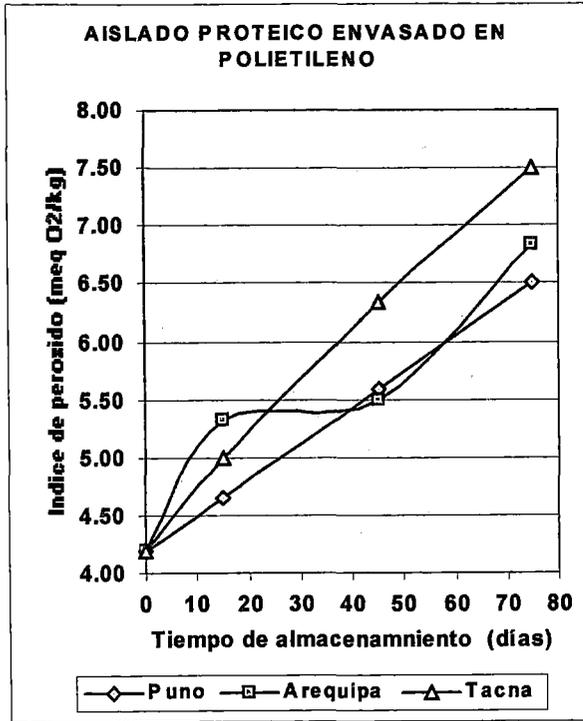
En la Figura 15 se observa la representación gráfica de la influencia del lugar de almacenamiento en el deterioro de aislado proteico obtenida a base de Cañihua envasada en Polietileno, Polipropileno y Aluminio Plastificado. En la Figura 15a se puede observar que a medida que se incrementa el tiempo de almacenamiento también se incrementa los valores de índice de peróxido, el producto al inicio de su almacenamiento tenia un valor de índice de

peróxido de 4.20 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, este valor se incremento con el incremento del tiempo de almacenamiento, es así que a los 75 días de almacenamiento de aislado proteico envasada en polietileno se logro un valor de 7.50 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa almacenada en la ciudad de Tacna, sin embargo mismo producto almacenado en ciudad de Arequipa alcanzó solamente hasta 6.84 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa en el mismo tiempo y en la ciudad de Arequipa fue el más bajo que llegó hasta un valor de 6.50 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa.

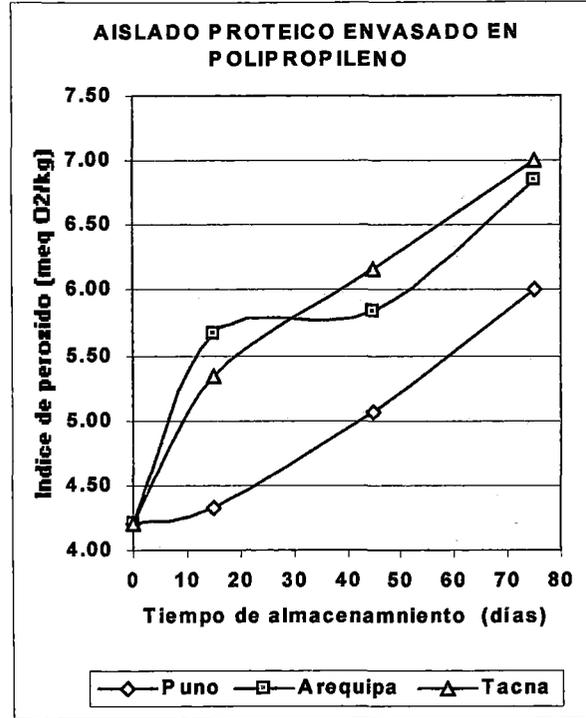
Si comparamos con la representación grafica (Figura 15b) del mismo producto envasada en Polipropileno almacenada en Puno alcanzó hasta 7.00 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa, en Tacna 6.84 y en Arequipa 6.50 m.e.q. de O₂ activo / kg de grasa. De similar manera se observa en la Figura 15c para aluminio plastificado, de aquí deducir que el clima del lugar de almacenamiento juega un rol importante en la formación de peróxidos.

Por otro lado el tipo de envase también es otro factor importante en la formación de peróxidos de aislado proteico al igual que en expandido y harina instantánea de cañihua, mayor velocidad de oxidación de los lípidos se encontró en aluminio plastificado. Al respecto Fennema (2000), señala que los factores que influyen en la velocidad de oxidación de las grasa en los alimentos son la concentración de oxígeno, Temperatura, superficie libre, humedad, energía radiante y antioxidantes. En este caso se evidencia el efecto de la temperatura de almacenamiento, pero también hay un efecto de la concentración de oxígeno en la atmósfera, además también existe la influencia de la permeabilidad de oxígeno por el envase utilizado.

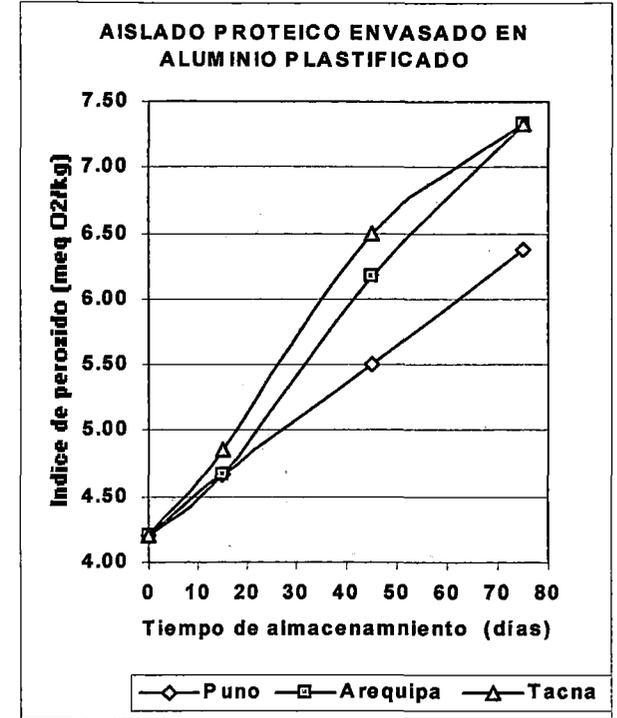
En el cuadro 13 se presenta los valores de K (índice de peróxido / día) ajustados a ecuaciones de cero y primer orden, y tiempos de vida predichos para expandido de Cañihua en función a los valores de índice de peróxido de las muestras almacenadas en tres lugares de diferente altitud. En el mismo cuadro 13 se presenta las estimaciones de los tiempos de vida, a partir de los valores hallados de K1 y K2 para reacciones de primer orden y orden cero respectivamente. Los tiempos de vida estimados en función al índice de peróxido se observan en el cuadro 15, verificando gran diferencia entre las ecuaciones de cero y primer orden.



(a)



(b)



(c)

Fig.15. Influencia del lugar de almacenamiento y Tipo de envase en el deterioro de aislado proteico de cañihua

El deterioro de Aislado proteico a base de cañihua esta reflejada en la formación de peróxidos, la velocidad con que estos se forman estos compuestos esta representada por la constante de reacción (valor de K) con lo cual se estima el tiempo de vida de estos productos. El comportamiento de nuestros datos es de orden cero ($R^2 > 0.84$ todos los casos) caracterizada por una proporción de perdida de calidad constante.

Cuadro 13. Valores de K y tiempos de vida predichos para aislado proteico de cañihua en función a valores de índice de peróxido

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	VALORES DE K y R ²				TIEMPOS DE VIDA (días)	
		K1	R ²	K2	R ²	K1	K2
POLIETILENO	Puno	0.0307	1.00	0.0058	1.00	189	149
	Arequipa	0.0308	0.90	0.0056	0.88	188	154
	Tacna	0.0437	1.00	0.0076	0.98	133	114
POLIPROPILENO	Puno	0.0246	0.98	0.0049	0.99	236	177
	Arequipa	0.0301	0.84	0.0055	0.80	193	158
	Tacna	0.0351	0.95	0.0063	0.91	165	138
ALUMINIO PLASTIFICADO	Puno	0.0287	1.00	0.0055	1.00	202	158
	Arequipa	0.0429	1.00	0.0076	0.99	135	114
	Tacna	0.0430	0.98	0.0076	0.96	135	114

Fuente: Estimado en base al Cuadro 23 del anexo G.

La autooxidación es un mecanismo que genera compuestos que a su vez mantienen y aceleran la reacción; entre los productos sintetizados se encuentran algunos de peso molecular bajo que confieren el olor característico a las grasas oxidadas; la autooxidación se favorece a medida que se incrementa la concentración de ácidos grasos insaturados, esto se ha comprobado en sistemas modelo de ésteres metílicos de los ácidos esteárico, oleico, linoleico y linolénico, que absorben oxígeno, esto indica que los más insaturados necesitan menos tiempo para absorber la misma cantidad de gas y por consiguiente se oxidan más rápido (Badui, 1995). La acción del oxígeno atmosférico, sobre las cadenas alimenticias polinsaturadas de ácidos grasos y glicéridos, la susceptibilidad de la grasa para el ataque de oxígeno depende de los numerosos factores como temperatura, luz; humedad, trozos de ciertos metales pesados y la composición misma de la grasa, que pueden resultar afectos decisivos para la autooxidación.

En la Figura 6, se presenta el tiempo de vida útil estimado para aislado Proteico a base de Cañihua, en diferentes lugares de almacenamiento, envasadas en diferentes tipos de empaque; donde se observa que con envase Polipropileno se logró alcanzar mayor vida útil en los tres lugares de almacenamiento, es así que en la ciudad de puno alcanzó 236 días, en la ciudad de Arequipa 202 días y en la ciudad de Tacna 193 días

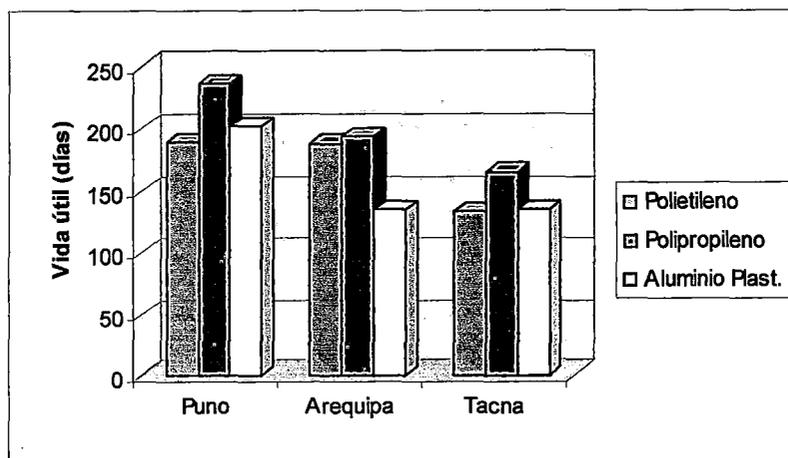


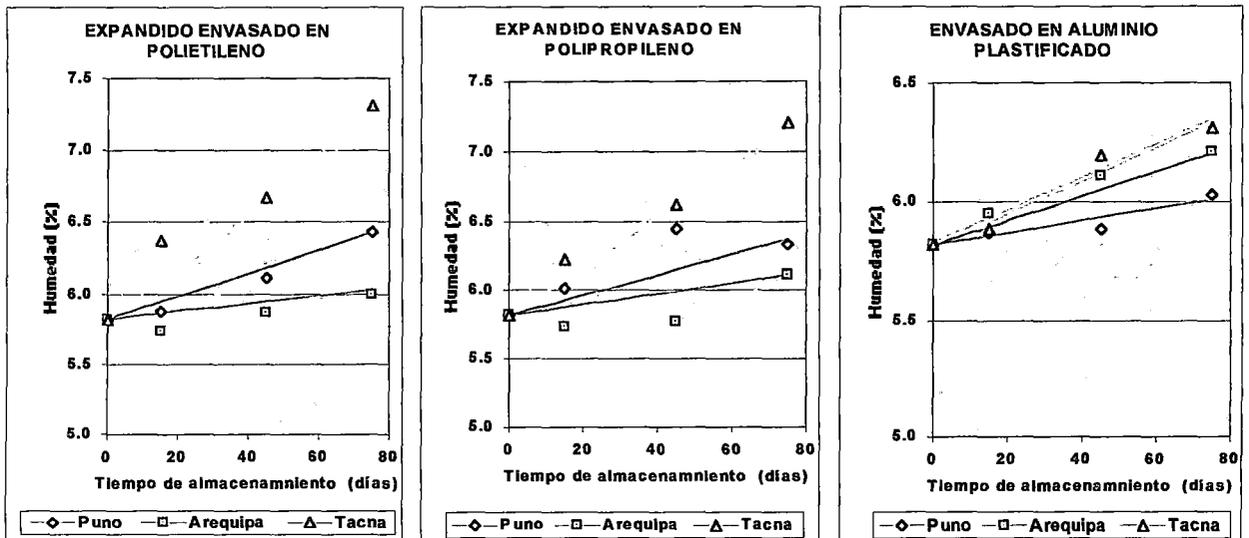
Fig. 16. Vida útil estimado para aislado proteico de cañihua

En el cuadro 35 del anexo K se presenta el análisis estadístico respectivo, en la cual existen diferencias significativas los tipos de empaque y lugar de almacenamiento, por tanto podemos concluir que el envase adecuado para aislado proteico es polipropileno, pero la vida útil es variable según el clima donde se almacena el producto.

4.6. RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE HUMEDAD EN EL ALMACENAMIENTO DE LOS PRODUCTOS ELABORADOS A BASE DE CAÑIHUA.

En el cuadro 24 al 26 del anexo H, se presenta la influencia del lugar de almacenamiento tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua, donde se muestra en términos generales un incremento de la humedad de los tres tipos productos elaborados a base de cañihua, para los tres tipos de empaque probadas a las tres condiciones ambientales durante el almacenamiento.

En las Figuras 17a, 17b y 17c se presenta la variación de humedad de Expandido de cañihua durante el almacenamiento, donde se observa que en la ciudad Tacna es en donde el producto ha absorbido mayor cantidad de humedad, seguido por Puno y Arequipa, la absorción de humedad del producto depende básicamente de la humedad relativa del medio que lo rodea, esto se debe a que la humedad relativa de la ciudad de Tacna fue 78%, Arequipa 16.3% y Puno 52.3% durante los meses de Agosto, Septiembre y Octubre del año 2004, esto concuerda con lo señalado por (Badui, 1995), quien manifiesta que la absorción de la humedad en los productos secos es consecuencia de la humedad relativa del medio que lo rodea.



(a)

(b)

(c)

Fig. 17. Variación de la humedad de expandido de cañihua durante el almacenamiento

Así mismo en la Figura 18 se muestra la representación grafica de la variación de contenido de humedad de harina instantánea a base de cañihua durante el almacenamiento de 75 días, donde se observa que la humedad se incrementa rápidamente en la ciudad de Tacna, seguido por la ciudad de Puno y Arequipa, esto se debe básicamente por la humedad relativa del medio ambiente en los meses de Agosto, Septiembre y Octubre del año 2004, por otro lado podemos observar que el producto envasado en polietileno ha tenido mayor absorción de agua durante el almacenamiento, esto se debe a que el polietileno presenta una permeabilidad media en comparación con polipropileno y Aluminio plastificado (como se observa en el Cuadro 8) y por su espesor que es relativamente baja. Al respecto Núñez (1998) señala que no todos los envases protegen con la misma eficacia de las influencias externas como al vapor de agua, gases u olores extraños.

En la Figura 19 se muestra la representación grafica de la variación de contenido de humedad de aislado proteico a base de cañihua durante los días de almacenamiento, donde se observa que al igual que los expandido y harina instantánea de cañihua la velocidad absorción de humedad es mayor en la ciudad de Tacna, seguido por la ciudad de Puno y Arequipa. En las figuras 19a, 19b y 19c se muestra el efecto de los tipos de envases en las velocidades de absorción de humedad, donde podemos observa que el producto envasado en polietileno ha tenido mayor absorción de agua durante el almacenamiento, esto se debe a que el polietileno presenta una permeabilidad media en comparación con polipropileno y Aluminio plastificado (como se observa en el Cuadro 8) y por su espesor que es relativamente baja. Al respecto Núñez (1998), señala que la velocidad de permeación a

través del plástico principalmente, depende en gran medida del espesor del material, de la temperatura, de la diferencia de presiones en ambas caras y humedad relativa.

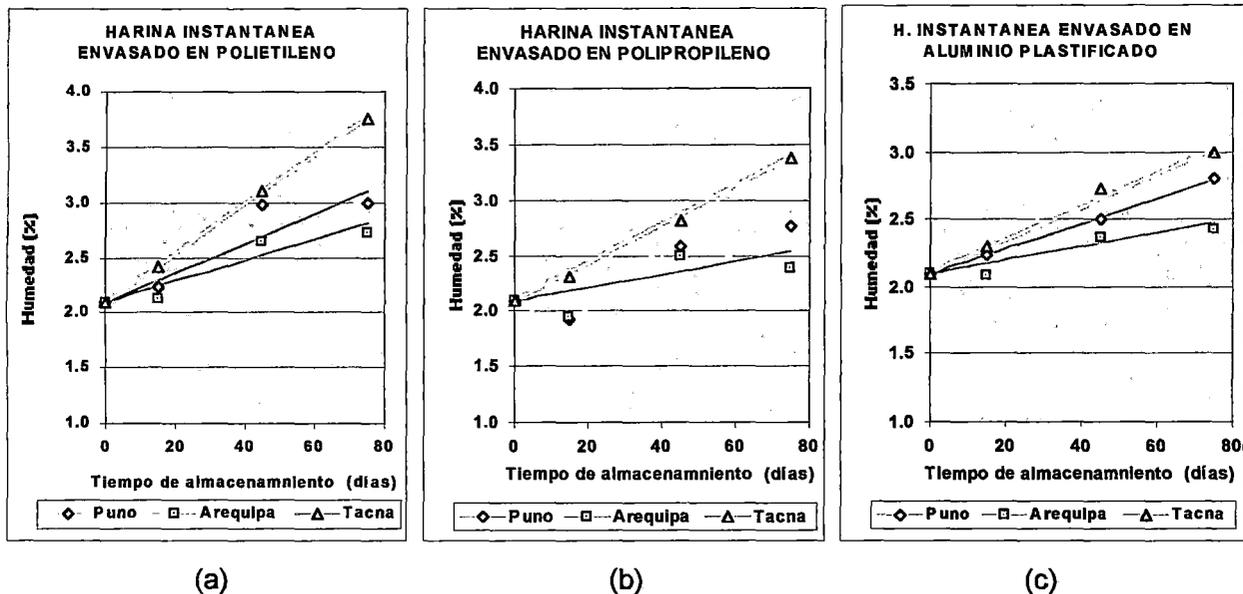


Fig. 18. Variación de la humedad de harina instantánea a base de cañihua durante el almacenamiento

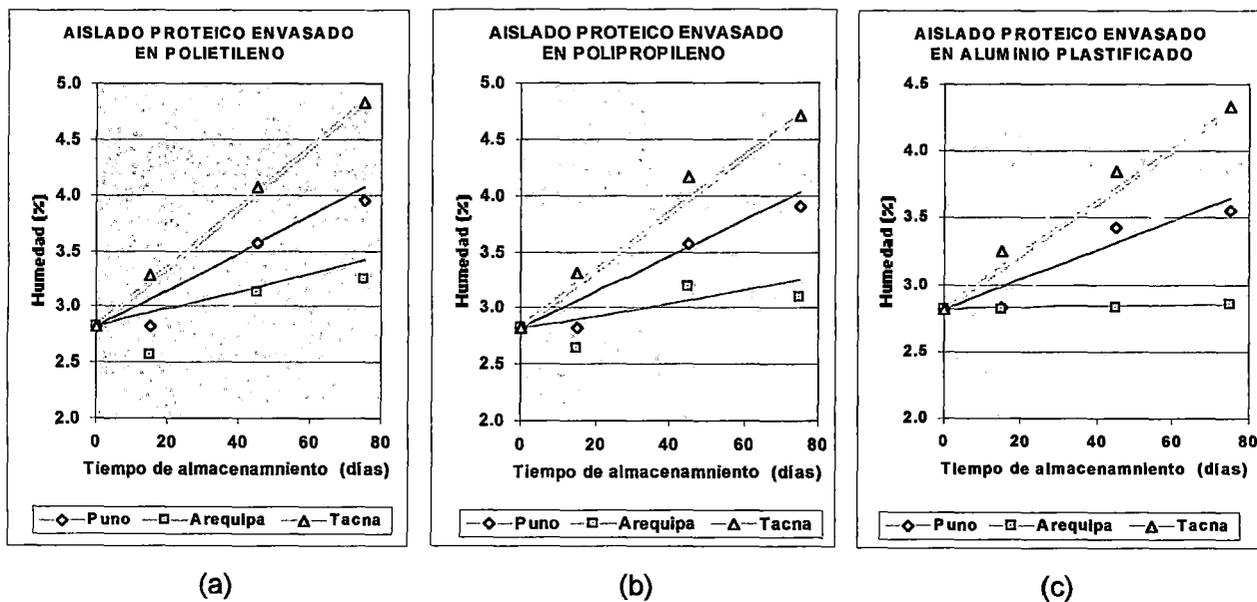


Fig. 19. Variación de la humedad de aislado proteico de cañihua durante el almacenamiento.

La permeabilidad al vapor de los envases es de mucha importancia dependiendo del estado a que se quiera mantener el producto, en caso de productos con bajo contenido de humedad, la baja permeabilidad del envase impide la ganancia de peso y en caso de alimentos donde es importante mantener la humedad la baja permeabilidad impide la deshidratación y la pérdida de peso de los alimentos (**Paine, 1994**).

Diversos alimentos con el mismo contenido de agua difieren significativamente en su susceptibilidad a la alteración. En consecuencia, el contenido de agua por sí sólo, no es un indicador fiable de la alterabilidad. Esta inadecuación puede atribuirse, en parte, a diferencias en la intensidad con que las moléculas de agua se asocian con los constituyentes no acuosos, ya que el agua interviene en asociaciones fuertes es menos capaz de participar en actividades degradativas, tales como el crecimiento de los microorganismos y las reacciones químicas hidrolíticas. El término actividad de agua fue desarrollado para tener este factor en consideración (**Fennema, 2000**).

4.7. RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE pH EN EL ALMACENAMIENTO DE LOS PRODUCTOS ELABORADOS A BASE DE CAÑIHUA.

En los cuadros 27 al 29 del Anexo I se presenta la influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de los tres productos elaborados a base de cañihua, los valores de pH disminuye ligeramente en los tres productos elaborados, si embargo es posible observar que la influencia del lugar de almacenamiento y tipo de empaque es mínima, tuvo mayor variación de pH en expandido de Cañihua, estos resultados guardan relación con los datos obtenidos bibliográficamente. **Berk (1980)**, reporta que los productos alimenticios durante el almacenamiento disminuyen su pH por efecto de la temperatura, la cual provoca disociación de algunos ácidos débiles y fomenta toda clase de actividad química.

4.8. RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE ACIDEZ EN EL ALMACENAMIENTO DE LOS PRODUCTOS ELABORADOS A BASE DE CAÑIHUA.

Observando los resultados de los cuadros 30, 31 Y 32 del Anexo J se puede apreciar que los productos elaborados durante el almacenamiento sufren un incremento progresivo en acidez expresada como porcentaje de ácido sulfúrico, este incremento es mayor en aislado proteico, sin embargo la influencia del lugar de almacenamiento y tipo de empaque es mínima. La acidez de un producto generalmente se debe a la presencia de fosfatos ácidos y ácido orgánicos, así como también a la carga microbiana, lo cual determina las condiciones de sanidad del producto (**Adams y Moss, 1997**). En este caso este incremento puede deberse a la liberación de ácidos grasos, ya que según los análisis microbiológicos ésta se encuentra dentro de los límites permisibles.

V. CONCLUSIONES

- La actividad acuosa de expandido, harina instantánea y aislado proteico de cañihua *disminuye con el incremento de la temperatura* y el valor de la monocapa calculado por el modelo BET resultó en todo los casos inferior al calculado por el modelo GAB pero conservaron su tendencia a incremento con el aumento de la temperatura.
- El deterioro de la calidad basado en el desarrollo de la rancidez de las grasas tuvieron una tendencia al orden de reacción cero en los tres tipos de productos estudiados. La vida útil de los productos fueron variables por efecto del tipo de envase y del lugar de almacenamiento, los productos almacenados en la ciudad de Puno presentaron mayor vida útil que Arequipa y Tacna. El polietileno fue el mejor envase para expandido y harina instantánea de cañihua, y polipropileno para aislado proteico, presentando mayor vida útil de 280, 223 y 189 días respectivamente.
- La humedad de expandido, harina instantánea y aislado proteico de cañihua se *incrementa a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento*, la ganancia de humedad es mayor en la ciudad de Tacna, seguido por Puno y Arequipa, en cuanto al tipo de envase la ganancia de humedad es mayor en polietileno, seguido por polipropileno y aluminio plastificado.
- La acidez se incrementa a medida aumenta el tiempo de almacenamiento y el pH *disminuye a medida que se incrementa el tiempo de almacenamiento* en los tres tipos de productos elaborados.

VI. RECOMENDACIONES

1. Realizar estudios de vida en anaquel de los productos elaborados por el método de pruebas aceleradas.
2. Realizar ensayos de almacenaje empleando otros tipos de empaque, para los productos estudiados.
3. Realizar ensayos utilizando antioxidantes a diferentes concentraciones en otros tipos de productos elaborados a partir de cañihua.
4. Estudiar otras formas de empaqueo, controlando presiones, a fin de incrementar mucho más el tiempo de conservación de estos productos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. **ADAMS, M. Y MOSS, M. 1995.** Microbiología de los Alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza – España.
2. **ALCÁZAR, J. 2002.** Diccionario Técnico de Industrias Alimentarias. Cusco- Perú.
3. **AOAC. 1984.** Métodos Oficiales de Análisis de Alimentos. USA.
4. **BADUI, S. 1995.** Química de los Alimentos. Editorial Alambra mexicana, S. A. De C.V. México.
5. **BARBOSA CÁNOVAS, G - VEGA MERCADO, H. 1996.** Dehydration of Foods. Editorial Chapman & Hall. New York. 330 páginas
6. **BELITZ, H. y GROSCH, W. 1988.** Química de los Alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza – España.
7. **BERK, Z.1980.** Introducción a la bioquímica de los Alimentos de J. B. Brawerman. Editorial el Manual Moderno S.A. México.
8. **BUENDÍA, S. 1981.** Evaluación de la Calidad de las Harinas Compuestas Durante el Almacenamiento en Envases de Plásticos. Tesis UNALM. Lima – Perú.
9. **CASP, A. Y ABRIL, J. 1999.** Procesos de Conservación de Alimentos. Ediciones Mundi Prensa . Madrid. España.
10. **CASTRO, V. 1986.** Procesamiento de la Cebada por el Método de Expansión por Explosión. Tesis UNALM. Lima-Perú.
11. **CHANDÍA, L 1995.** Actividad de agua y vida útil de algunos productos en polvo. Tesis para optar al título de Ingeniero de Alimentos. Escuela de Alimentos, U.C.V.
12. **CHAVEZ, J. 1990.** Planta de Procesamiento de Maíz, Trigo, Arroz por el Método de Expansión por Explosión. Proyecto de Prefactibilidad. Tesis UNSAC.
13. **CHEFTEL, J. C. 1980.** Introducción a la bioquímica y tecnología de los Alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza España.
14. **CHIRIFE, J. e IGLESIAS, H. A.1978.** Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I –A review. J. of food technology.
15. **ESPINOZA, B. 1986.** Procesamiento de Maíz por el Método de Expansión por Explosión. Tesis UNALM. Lima-Perú.
16. **ESPINOZA, E. 2000.** Envases y Embalajes para frutas y hortalizas. UNJBG. Tacna – Perú.
17. **FENNEMA, O. 1983.** Química de los Alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza España.
18. **FENNEMA, O. 2000.** Química de los Alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza España.
19. **FRAZIER, W. 1981.** Microbiología de los Alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza – España.

20. **FRÍAS, C. 1997.** Mujeres: Tecnologías Invisibles, Experiencias desde América Latina. ITDG – Perú.
21. **GAL, S.1981.** Recents developments in techniques for obtaining complete sorption isotherms. In Water Activity: Influence on Food Quality. Eds. L. B. Rockland y G.E.Stewart.
22. **GLORIO, P. 1990.** Evaluación de la Calidad de un Producto Deshidratado a base de Papa, Lupino y Huevo. Tesis UNALM. Lima - Perú
23. **HARPER, J. M. 1981.** Extrusión of Foods. Vol I y Vol II. Ed. CRS Press- Boca Raton
24. **HARRIS, R. 1971.** Nutritional Evaluación of Food Processing. The AVI Publising Company USA.
25. **HERMOSILLA, M., JIMÉNEZ, G., GARRIDO, F. Y GUARDA, A. 2001.** Actividad de Agua. En Diseño e implementación de un programa para la docencia interactiva en Ingeniería de Alimentos. III CIBIA. Valencia. España.
26. **IGLESIAS, H. y CHIRIFE, J. 1982.** Handbook of Food Isotherms: water sorption parameters for food and food components. Academic Press. New York.
27. **INDECOPI. 1986.** Normas Técnicas. Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual. Lima - Perú.
28. **KROES, B.1997.** Drying behaviour of deformable porous media. A mechanistic approach. Ph.D thesis, Eindhoven University of Technology.
29. **LABUZA, T.1982.** Moisture gain and loss en packaged foods. Food Technology.
30. **LERNER, M. Y ARANA-REYES, A. 1993.** Marketing. Universidad del Pacífico. Lima Perú.
31. **MILLER, R. 2001.** Tecnología de Extrusión de Alimentos. Consulting Engineer R.O., Box 413, Aurbum, N.Y.
32. **MINISTERIO DE SALUD. 1998.** Normas Microbiológicas. Lima – Perú.
33. **MOSSEL, D. Y QUEVEDO, F. 1997.** Control microbiológico de Alimentos. Métodos Recomendados. Centro latinoamericano de Enseñanza e Investigación Bacteriológica Alimentaria CLEIBA. UNMSM- Lima.
34. **NÚÑEZ, C. 1998.** Curso de deshidratación y determinación de Vida en Anaquel de productos Agrícolas. Puno - Perú.
35. **PAINÉ, F. 1194.** Manual de Envasado de alimentos. Ediciones A. Madrid Vicente. España.
36. **PERRY, R.H., and CHILTON, C.H. 1986.** chemical Enginner's Handbook. 18th. Ed. McGraw Hill Book Company, New York.
37. **PRIMO, Y. 1998.** Química de los Alimentos. Editorial Síntesis. Madrid – España.

38. **PUIG, A. VIDAL, D. Y LLUCH M. 1993.** Aplicación del modelo de G.A.B. a la predicción de la actividad de agua en lentejas precocidas. Revista Alimentos N°1. Volumen 18.
39. **PULGAR, J. 1978.** Quinoa o Suba en Colombia. Ministerio de Agricultura. Bogotá - Colombia.
40. **RAMÍREZ, M. A. 2003.** Obtención de Aislado proteico de Cañihua Mediante proceso Químico y Evaluación de sus Propiedades Funcionales. Tesis UNA-Puno
41. **RAMOS, V. Y TARAZOMA, G. 2002.** Estudio de la Estabilidad de las Hojuelas Fritas de Papa Durante el Almacenamiento al Medio Ambiente. Instituto de investigación UNALM. Lima-Perú.
42. **REPO, C. R. 1989.** Cultivos Andinos. Centro de Estudios Rurales Andinos. Cusco-Perú.
43. **ROQUE, V. 2002.** Estudio de Vida en Anaquel de Galletas con Sustitución de Harina de Trigo por harina de Oca y Tarwí. Tesis UNA. Puno – Perú
44. **ROQUE, F. 2002.** Influencia del tamaño de partícula sobre las Isotermas de Adsorción y Actividad Acuosa de harina de quinoa, maca y olluco. Tesis de Postgrado UNSA. Arequipa – Perú
45. **SALAS, F. 1998.** Envases y Embalajes. Centro de Investigación y Capacitación de Envases y Embalajes. UNALM. Lima – Perú.
46. **SALAS, W. A. 2003.** Aplicación del Sistema HACCP en el Proceso de Elaboración de Alimentos de Reconstitución Instantánea a base de Cereales Extruídos. Tesis UNMSM. Lima - Perú
47. **SEMINARIO, S. 1993.** Elaboración de Grits de Manzana por el Proceso de Expansión por Explosión. Tesis UNALM. Lima-Perú.
48. **SENAMHI. 2005.** Datos Meteorológicos y Hidrográficos. Lima - Perú.
49. **SPIESS, W. E. And KING, S.R. 1990.** Andean Tuber Crops. Worldwide Potential. Advances in new crops. Timber Press. Portland, OR. Eglan.
50. **SEREDA, P.J AND FELDMAN, R.F. 1990.** Wetting and drying of porous material. Canadian Building Digest. National Research. Canada.
51. **SOTA, B. 2003.** Determinación de Humedad adecuada en la proporciones de Cañihua y Maíz Expandidos por Extrusión . Tesis UNA - Puno. Perú.
52. **SUCARI, M. 2003.** Determinación de Humedad y Presión en el Proceso de Expansión por Explosión en dos Variedades de Quinoa. Tesis UNA-Puno.
53. **TABOADA, Y. 1990.** Evaluación de las propiedades funcionales de un aislado proteico de germen de quinoa (*Chenopodium quinoa Willd*) desgrasado. Tesis Post - Grado. UNSA. Lima – Perú.
54. **TAPIA, M (1968).** Cultivos Andinos. Boletín Técnico Nro. 1. Facultad de Ciencias Agrarias. UNA-Puno.

55. **TEJADA, Y. (2002).** Investigación Tecnológica para la Obtención de un Concentrado Proteico Utilizando el embrión y la hojas de Quinoa. Tesis UCSM-Arequipa.
56. **VALDIVIA, T. (2003).** Obtención de Harinas Instantáneas en Base a Extruídos de Cañihua y Trigo. Tesis Maestría UNSA-Arequipa.
57. **VALENTAS, K. ROTSTEIN, E. y SINGH, P. (1997)** Handbook of Food Engineering Practice. Editorial CRC Press. New York. 718 páginas.
58. **VELEZ, J. F. 2001.** Propiedades de Difusión y Análogas. Actividad Acuosa. En métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos. Aditorial Acribia. Zaragoza. Ezpaña.
59. **WEISSER, H.1987.** Influence of tenperature on sorption equilibria In: Properties of water in Foods in relation to Quality and Stability. Eds. D. Simatos y J. L. Multon. Martinus Nijhoff Publishers. Hovand.
60. **WELTI, J. y VERGARA, F. (1997)** Temas en Tecnología de Alimentos. 337 páginas.
61. **WOLF, W. R. and SPIESS, W. E. L.1995.** Advances in water sorption characteristics, measurement and description. In : fod preservation by Moisture Control. Fundamentals and Applications. Eds. G. V. Barbosa – Canovas y J. Welti – Chames. Technomic .USA.
62. **ZAPATA, S. (2001).** Posibilidades y Potencialidades de la Agroindustria en el Perú en base a la biodiversidad y los Bionegocios. Comité Biocomercio del Perú. Lima. Perú.

ANEXOS

Anexo A: Fundamentos y métodos analíticos para la resolución completa de los modelos de isotermas BET y GAB

A.1. Modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET)

Roque (2002), manifiesta que la teoría cinética de Brunauer, Emmet y Teller (1938) tiene una gran difusión en el área de ciencia y tecnología de alimentos. Muchos autores suponen que el agua se adsorbe en formas de capas, la primera se fija por fuerzas de atracción de van der Waals-London sobre puntos específicos formando atracciones dipolo-dipolo muy fuertes, y las siguientes se fijan entre sí a la primera mediante puentes o enlaces de hidrógeno relativamente más débiles que las anteriores (el diámetro de los capilares limita el número de capas adsorbidas en el alimento), por lo que a mayor contenido de humedad en el alimento mayor número de capas superficiales (BET, 1938). Esta teoría tiene como fundamento las siguientes hipótesis:

- El calor de adsorción en la primera capa (Q_m), es la constante e igual al calor de vaporización (ΔH_{vap}) más un término que engloba la energía térmica de interacción entre las moléculas de agua y los puntos de adsorción denominado Q' .
- El calor de adsorción de las multicapas es igual al calor latente de vaporización (λ_{vap}). Las moléculas de agua se llegan a adsorber en capas sucesivas sobre la superficie que forma la monocapa.
- La adsorción en la monocapa se verifica únicamente sobre puntos específicos (extremos polares de las proteínas y de los aminoácidos que las constituyen, extremos de los azúcares no reductores, cola polar de los radicales ácidos de los lípidos, etc.)

Es casi improbable que una superficie real alimenticia sea completamente uniforme debido a que presenta irregularidades, defectos, etc., que permiten que las moléculas de agua tengan preferencia por absorberse en esos puntos denominados "centros activos". Una medida que prueba la existencia de estos centros activos es el calor de adsorción. Como las primeras moléculas de agua que se absorben tenderán a hacerlo sobre ellas, si su interacción es muy fuerte en ese punto, desprenderán un calor mayor, con lo que Q_m disminuirá al aumentar la cantidad de adsorbato.

En cuanto a la formación de multicapas, existe una transición continua entre la adsorción de moléculas de agua y su condensación, por lo que su presión de vapor aumenta hasta la presión de vapor en el equilibrio pero sin llegar a la presión de vapor de agua pura (Berlin et al., 1966 citado por Mattos, 1989).

El modelo BET presentado en la ecuación (5) de este documento, la cual solo llega a confirmarse experimentalmente con valores de A_w menores que 0.50, pero cual resulta ser suficiente para cálculos referidos a la zona A de una isoterma y mucho más específicamente a la monocapa. El

interés de este modelo reside en el cálculo de la masa de monocapa de agua y del calor de adsorción (Q_m).

Los parámetros m_o y C se calculan de la regresión lineal de los valores de A_w con el término $A_w/m(1-A_w)$. La pendiente de tal recta nos otorgará el valor del parámetro C y el valor para $A_w = 0$, el valor de la monocapa tal como se muestra en la Figura 16.

La constante C en este modelo refleja el fundamento de la adsorción en las multicapas, pues ésta se relaciona con el calor de adsorción (Q_m), por una ecuación tipo Arrhenius propuesta por **Charms (1971)** $C = K \cdot \exp(Q_m/RT)$: donde K es una constante de proporcionalidad y Q_m es el calor de adsorción.

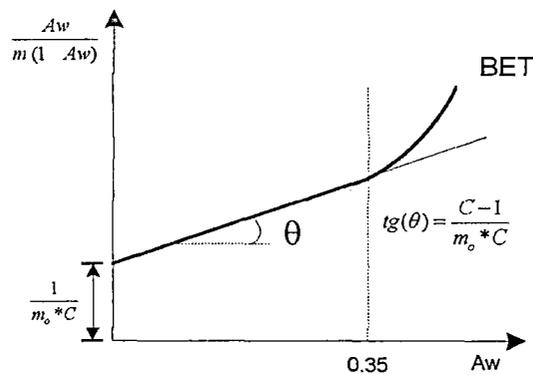


Fig. 20. Resolución completa del modelo BET linealizado (Cheftel y Cheftel, 1987)

A.2. Modelo de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB):

Este modelo fue propuesto por el grupo europeo de proyectos COST 90 y se encuentra expresado por la ecuación (11). Esta ecuación puede ser acomodada a una ecuación polinómica de segundo grado:

$$\frac{A_w}{m} = \alpha * A_w^2 + \beta * A_w + \gamma$$

Siendo:

$$\alpha = \frac{K}{m_{og}} \left[\frac{1-C}{C} \right]$$

$$\beta = \frac{1}{m_{og}} \left[\frac{C-2}{C} \right]$$

$$\gamma = \frac{1}{m_{og}CK}$$

Esta regresión puede resolverse fácilmente mediante regresión no lineal cuadrática. El modelo GAB tiene una ventaja comparada con el de BET desde que ofrecen un método objetivo para el trazado de isotermas de adsorción sobre valores de 0.90 de A_w , mientras que el BET solo es limitado hasta 0.35.

Mediante la afirmación que los estados moleculares de agua en un sólido a partir de la segunda capa son los mismos, pero diferentes en relación al estado que presentan en un líquido, el modelo GAB introduce una segunda etapa de sorción bien definida para las moléculas de agua mediante la incorporación de un tercer parámetro (K) que mide las diferencias entre los potenciales químicos estándares de las moléculas en la segunda etapa de sorción y el líquido puro (Iglesias et al., 1992 citado por **Velez, 2001**).

Los parámetros del modelo GAB tienen un significado físico exacto; m_{og} es el valor de humedad de la monocapa; C y K se relacionan con las energías de interacción entre el agua y las macromoléculas alimenticias y entre las múltiples capas de agua, respectivamente.

Los parámetros Y y K se relacionan con H_m (calor total de sorción de la primera capa en los sitios primarios), H_n (calor total de sorción de las multicapas) y λ_{vap} mediante las siguientes relaciones:

$$C = c' \exp \left[\frac{(H_m - H_n)}{RT} \right]$$
$$K = k' \exp \left[\frac{(H_1 - H_n)}{RT} \right]$$

Donde: c' y k' son constantes características para cada alimento, (**Hermosilla et al., 2001**).

Anexo B: Datos experimentales de la humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua

Cuadro 14. Humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua a 20°C

Sal usada	Aw	EXPANDIDO	HARINA INSTANTANEA	AISLADO PROTEÍCO
		(g H ₂ O/g M.S.)	(g H ₂ O/g M.S.)	(g H ₂ O/g M.S.)
NaOH	0.088	0.0820	0.0990	0.0831
Acetato de K	0.231	0.1525	0.1664	0.1305
Cl ₂ Mg	0.331	0.1684	0.1880	0.1540
CO ₃ K ₂	0.432	0.1854	0.1948	0.1680
IK	0.699	0.2104	0.2368	0.1840
ClNa	0.755	0.2392	0.2707	0.2030
SO ₄ (NH ₄) ₂	0.813	0.2693	0.3000	0.2450
NO ₃ K	0.946	0.3302	0.3560	0.2770

Cuadro 15. Humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua a 25°C.

Sal usada	Aw	EXPANDIDO	HARINA INSTANTANEA	AISLADO PROTEÍCO
		(g H ₂ O/g M.S.)	(g H ₂ O/g M.S.)	(g H ₂ O/g M.S.)
NaOH	0.082	0.0862	0.0956	0.0876
Acetato de K	0.225	0.1547	0.1702	0.1388
Cl ₂ Mg	0.331	0.1713	0.1858	0.1635
CO ₃ K ₂	0.432	0.1884	0.2000	0.1650
IK	0.689	0.2065	0.2351	0.1758
ClNa	0.753	0.2364	0.2705	0.1923
SO ₄ (NH ₄) ₂	0.81	0.2607	0.2900	0.2070
NO ₃ K	0.936	0.3119	0.3416	0.2233

Cuadro 16. Humedad de equilibrio de los productos elaborados a base de cañihua a 30°C.

Sal usada	Aw	EXPANDIDO	HARINA INSTANTANEA	AISLADO PROTEÍCO
		(g H ₂ O/g M.S.)	(g H ₂ O/g M.S.)	(g H ₂ O/g M.S.)
NaOH	0.076	0.0909	0.0984	0.0926
Acetato de K	0.234	0.1555	0.1792	0.1440
Cl ₂ Mg	0.324	0.1771	0.1960	0.1601
CO ₃ K ₂	0.432	0.1932	0.2090	0.1711
IK	0.679	0.1960	0.2336	0.1701
ClNa	0.751	0.2357	0.2705	0.1969
SO ₄ (NH ₄) ₂	0.806	0.2537	0.2761	0.2228
NO ₃ K	0.923	0.3052	0.3469	0.2289

Anexo C: Valores obtenidos de la linealización del modelo de BET: intercepto (a) y pendiente (b)

Los parámetros de linealización del modelo de BET obtenidos de la aplicación del algoritmo de Resembrock-Newton a tres puntos de medición (n=3) de las isothermas de adsorción correspondiente a valores de Aw < 0.35. Los coeficientes de correlación son mostrados para evaluar la bondad de ajuste.

$$\text{Modelo BET linealizado : } \frac{Aw}{m_o * (1 - Aw)} = a + b * Aw$$

$$a = \frac{1}{m_o * C} \quad b = \frac{C - 1}{m_o * C}$$

Cuadro 17. Valores de intercepto (a) y de pendiente (b) de las isothermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua cuya descripción matemática se ajusta al Modelo BET.

PRODUCTOS ELABORADOS	T=20°C			T=25°C			T=30°C		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
	$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$	$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$		$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$	$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$		$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$	$\left(\frac{g.M.S.}{g.H_2O}\right)$	
Expandido de cañihua	0.1243	10.6375	1.00	0.3707	7.3499	0.99	0.3368	7.2007	1.00
Harina instantánea	2.0731	11.5504	0.75	0.3099	6.8546	0.99	0.3143	6.3772	0.99
Aislado proteico	2.4359	14.1226	0.69	0.3389	8.0262	1.00	0.2234	8.4119	1.00

Cálculo de valor de m_o y la constante C:

$$m_o * C = \frac{1}{a} = \frac{1}{0.12426} = 8.0476$$

$$m_o = \frac{86.607}{C} = \frac{8.0476}{86.607} = 0.0929$$

$$C = b * (m_o * C) + 1 = 10.63754 * (8.0476) + 1 = 86.607$$

Anexo D: Modelos matemáticos BET para los productos elaborados a base de cañihua

Este anexo presenta la descripción matemática de las isothermas de adsorción de los productos elaborados a base de Cañihua a 20, 25 y 30°C dadas por la siguiente ecuación (Modelo BET; Chirife et al., 1978):

$$m = \frac{Aw}{(1 - Aw) * (a + b * Aw)}$$

Cuadro 18. Modelos matemáticos BET para los productos elaborados a base de cañihua

Productos Elaborados	20°C	25°C	30°C
Expandido de cañihua	m=Aw/((1-Aw)*(0.1243+10.6375*Aw))	m=Aw/((1-Aw)*(0.3707+7.3499*Aw))	m=Aw/((1-Aw)*(0.3368+7.2007*Aw))
Harina instantánea	m=Aw/((1-Aw)*(2.0731+11.5504*Aw))	m=Aw/((1-Aw)*(0.3099+6.8546*Aw))	m=Aw/((1-Aw)*(0.3143+6.3772*Aw))
Aislado proteico	m=Aw/((1-Aw)*(2.4359+14.1226*Aw))	m=Aw/((1-Aw)*(0.3389+8.0262*Aw))	m=Aw/((1-Aw)*(0.2234+8.4119*Aw))

Anexo G: Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua

Cuadro 21. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de expandido de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	3.60	4.00	4.66	5.33
	Arequipa	3.60	4.00	5.00	5.84
	Tacna	3.60	4.33	5.17	6.00
Polipropileno	Puno	3.60	4.00	4.83	5.84
	Arequipa	3.60	4.33	5.00	6.00
	Tacna	3.60	4.17	5.42	6.33
Aluminio Plastificado	Puno	3.60	4.17	5.00	6.17
	Arequipa	3.60	4.17	5.17	6.17
	Tacna	3.60	3.85	5.17	7.17

Cuadro 22. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	2.35	3.67	4.33	5.17
	Arequipa	2.35	3.47	4.73	5.17
	Tacna	2.35	3.35	4.33	5.30
Polipropileno	Puno	2.35	3.31	4.48	5.00
	Arequipa	2.35	3.67	4.66	5.50
	Tacna	2.35	4.00	4.83	5.67
Aluminio Plastificado	Puno	2.35	3.65	4.89	5.65
	Arequipa	2.35	3.47	4.66	5.70
	Tacna	2.35	3.33	5.33	6.33

Cuadro 23. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el índice de peróxido durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	4.20	4.66	5.58	6.50
	Arequipa	4.20	5.33	5.50	6.84
	Tacna	4.20	5.00	6.33	7.50
Polipropileno	Puno	4.20	4.33	5.06	6.00
	Arequipa	4.20	5.67	5.84	6.84
	Tacna	4.20	5.33	6.17	7.00
Aluminio Plastificado	Puno	4.20	4.67	5.50	6.37
	Arequipa	4.20	4.67	6.17	7.33
	Tacna	4.20	4.86	6.50	7.33

Anexo E: Valores obtenidos de los parámetros transformados (α , β y γ) del modelo GAB

En este anexo se presenta los valores de los parámetros transformados del modelo GAB obtenidos por regresión no lineal cuadrática aplicando el algoritmo de Rosembrock-Newton a ocho puntos de medición ($n=8$) de las isotermas de adsorción construidas a tres diferentes temperaturas y correspondientes valores de $A_w < 0.95$. Los coeficientes de correlación son mostrados para evaluar su bondad de ajuste.

$$\text{Modelo GAB: } \frac{Aw}{m} = \frac{1}{m_{og} * C * K} + \frac{(C-2)}{m_{og} * C} * Aw + \frac{(1-C)K}{m_{og} * C} * Aw^2 = \gamma + \beta * Aw + \alpha * Aw^2$$

Alfa, beta y gamma son constantes y se definen por las siguientes expresiones:

$$\alpha = \frac{K}{m_{og}} \left[\frac{1-C}{C} \right] \quad \beta = \frac{1}{m_{og}} \left[\frac{C-2}{C} \right] \quad \gamma = \frac{1}{m_{og}CK}$$

Cuadro 19. Valores de los parámetros transformados (α , β y γ) de las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua cuya descripción matemática se ajustó al modelo GAB a las temperaturas de 20, 25 y 30°C

PRODUCTOS ELABORADOS	T=20°C				T=25°C				T=30°C			
	Parámetros de GAB			R ²	Parámetros de GAB			R ²	Parámetros de GAB			R ²
	α	β	γ		α	β	γ		α	β	γ	
Expandido	-7.4707	9.8458	0.0845	0.97	-3.776	6.595	0.279	0.97	-3.897	6.873	0.180	0.95
Harina instantánea	-10.559	11.114	1.655	0.98	-3.393	5.873	0.287	0.98	-3.326	5.909	0.209	0.97
Aislado proteico	-10.959	10.562	2.365	0.99	-2.465	6.557	0.304	0.99	-3.123	7.086	0.188	0.97

Cálculo de valores de K, C y m_{og} :

$$K = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha}}{2\gamma} = \frac{-(9.8458) + \sqrt{(9.8458)^2 - 4*(0.0845)*(-7.1407)}}{2*(0.0845)} = 0.7539$$

$$C = \frac{\beta}{K\gamma} + 2 = \frac{9.8458}{0.7539*0.0845} + 2 = 156.55$$

$$m_{og} = \frac{1}{CK\gamma} = \frac{1}{156.55*0.7539*0.0845} = 0.1003$$

Anexo F: Descripción matemática de GAB para las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de cañihua a tres temperaturas

En este anexo presenta la descripción matemática de las isotermas de adsorción de los productos elaborados a base de Cañihua a 20, 25 y 30°C dadas por la siguiente ecuación (Modelo GAB; Spiess et al., 1992):

$$m = \frac{Aw}{\gamma + \beta * Aw + \alpha * Aw^2}$$

Cuadro 20. Modelos matemáticos GAB para los productos elaborados a base de cañihua

Productos Elaborados	20°C	25°C	30°C
Expandido de cañihua	$m=Aw/(0.085+9.846*Aw-7.471Aw^2)$	$m=Aw/(0.279+6.595*Aw-3.776*Aw^2)$	$m=Aw/(0.180+6.873*Aw-3.897Aw^2)$
Harina instantánea	$m=Aw/(1.655+11.114*Aw-10.559*Aw^2)$	$m=Aw/(0.287+5.873*Aw-3.393*Aw^2)$	$m=Aw/(0.209+5.909*Aw-3.326Aw^2)$
Aislado proteico	$m=Aw/(2.365+10.562*Aw-10.959*Aw^2)$	$m=Aw/(0.304+6.557*Aw-2.465*Aw^2)$	$m=Aw/(0.188+7.086*Aw-3.123Aw^2)$

Anexo H: Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua

Cuadro 24. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de expandido de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	5.82	5.88	6.11	6.43
	Arequipa	5.82	5.73	5.86	6.00
	Tacna	5.82	6.38	6.67	7.31
Polipropileno	Puno	5.82	6.02	6.45	6.33
	Arequipa	5.82	5.74	5.77	6.11
	Tacna	5.82	6.22	6.62	7.20
Aluminio	Puno	5.82	5.95	6.11	6.21
	Arequipa	5.82	5.87	5.89	6.03
Plastificado	Tacna	5.82	5.89	6.20	6.31

Cuadro 25. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	2.10	2.24	2.98	2.99
	Arequipa	2.10	2.12	2.65	2.72
	Tacna	2.10	2.42	3.10	3.76
Polipropileno	Puno	2.10	1.93	2.59	2.76
	Arequipa	2.10	1.94	2.50	2.38
	Tacna	2.10	2.31	2.81	3.38
Aluminio	Puno	2.10	2.24	2.50	2.80
	Arequipa	2.10	2.09	2.36	2.43
Plastificado	Tacna	2.10	2.30	2.73	3.00

Cuadro 26. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en la humedad durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	2.82	2.82	3.57	3.95
	Arequipa	2.82	2.56	3.13	3.25
	Tacna	2.82	3.28	4.07	4.84
Polipropileno	Puno	2.82	2.82	3.57	3.91
	Arequipa	2.82	2.64	3.19	3.09
	Tacna	2.82	3.31	4.17	4.71
Aluminio	Puno	2.82	2.83	3.43	3.55
	Arequipa	2.82	2.82	2.83	2.85
Plastificado	Tacna	2.82	3.25	3.85	4.33

Anexo J: Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua

Cuadro 27. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de expandido de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	6.70	6.45	6.45	5.00
	Arequipa	6.70	6.55	6.45	5.20
	Tacna	6.70	6.50	6.40	5.15
Polipropileno	Puno	6.70	6.65	6.40	5.05
	Arequipa	6.70	6.50	6.40	5.10
	Tacna	6.70	6.60	6.45	5.15
Aluminio	Puno	6.70	6.50	6.50	5.15
	Arequipa	6.70	6.65	6.50	4.55
Plastificado	Tacna	6.70	6.55	6.40	5.10

Cuadro 28. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	6.60	6.50	6.40	5.60
	Arequipa	6.60	6.55	6.45	6.00
	Tacna	6.60	6.50	6.45	5.35
Polipropileno	Puno	6.60	6.60	6.35	5.50
	Arequipa	6.60	6.50	6.55	5.95
	Tacna	6.60	6.55	6.40	5.20
Aluminio	Puno	6.60	6.55	6.40	5.35
	Arequipa	6.60	6.55	6.50	5.40
Plastificado	Tacna	6.60	6.60	6.40	5.45

Cuadro 29. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el pH durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Polietileno	Puno	5.60	5.50	5.40	4.50
	Arequipa	5.60	5.60	5.50	4.40
	Tacna	5.60	5.45	5.42	4.85
Polipropileno	Puno	5.60	5.55	5.45	4.55
	Arequipa	5.60	5.50	5.40	4.65
	Tacna	5.60	5.50	5.40	4.95
Aluminio	Puno	5.60	5.60	5.35	4.70
	Arequipa	5.60	5.60	5.40	4.50
Plastificado	Tacna	5.60	5.50	5.25	4.75

Anexo J: Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % acidez durante el almacenamiento de los productos elaborados a base de cañihua

Cuadro 30. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % de acidez durante el almacenamiento de expandido de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Poliétileno	Puno	0.06	0.10	0.15	0.26
	Arequipa	0.06	0.08	0.15	0.26
	Tacna	0.06	0.10	0.10	0.26
Polipropileno	Puno	0.06	0.13	0.10	0.26
	Arequipa	0.06	0.05	0.10	0.26
	Tacna	0.06	0.10	0.15	0.26
Aluminio	Puno	0.06	0.13	0.15	0.26
	Arequipa	0.06	0.10	0.10	0.30
Plastificado	Tacna	0.06	0.13	0.10	0.26

Cuadro 31. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % de acidez durante el almacenamiento de harina instantánea de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Poliétileno	Puno	0.05	0.06	0.09	0.17
	Arequipa	0.05	0.06	0.11	0.16
	Tacna	0.05	0.06	0.07	0.21
Polipropileno	Puno	0.05	0.07	0.09	0.17
	Arequipa	0.05	0.06	0.07	0.16
	Tacna	0.05	0.06	0.09	0.19
Aluminio	Puno	0.05	0.07	0.08	0.19
	Arequipa	0.05	0.08	0.09	0.21
Plastificado	Tacna	0.05	0.07	0.09	0.19

Cuadro 32. Influencia del lugar de almacenamiento y tipo de envase en el % acidez durante el almacenamiento de aislado proteico de cañihua

TIPO DE ENVASE	LUGAR DE ALMACENAMIENTO	Tiempo de Almacenamiento (días)			
		0	15	45	75
Poliétileno	Puno	0.15	0.16	0.20	0.41
	Arequipa	0.15	0.17	0.18	0.43
	Tacna	0.15	0.17	0.20	0.38
Polipropileno	Puno	0.15	0.17	0.17	0.41
	Arequipa	0.15	0.18	0.20	0.43
	Tacna	0.15	0.16	0.19	0.36
Aluminio	Puno	0.15	0.17	0.22	0.40
	Arequipa	0.15	0.17	0.24	0.43
Plastificado	Tacna	0.15	0.18	0.27	0.40

Anexo K: Análisis de varianza de los datos de vida útil

Cuadro 33. Análisis de varianza de vida útil de expandido de cañihua

F de V	g.l.	S.C.	CM	Fc	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$	Signific.
Tipo de envase	2	5710.89	2855.44	7.39	6.94	18	*
Lugar de almacen.	2	5008.22	2504.11	6.48	6.94	18	ns
Error	4	1545.78	386.44				
Total	8	12264.89					

Cuadro 34. Análisis de varianza de vida útil de harina instantánea de cañihua

F de V	g.l.	S.C.	CM	Fc	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$	Signific.
Tipo de envase	2	3296.89	1648.44	18.96	6.94	18	**
Lugar de almacen.	2	1320.22	660.11	7.59	6.94	18	*
Error	4	347.78	86.94				
Total	8	4964.89					

Cuadro 35. Análisis de varianza de vida útil de aislado proteico de cañihua

F de V	g.l.	S.C.	CM	Fc	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$	Signific.
Tipo de envase	2	2598.22	1299.11	4.03	6.94	18	*
Lugar de almacen.	2	6316.22	3158.11	9.80	6.94	18	**
Error	4	1288.44	322.11				
Total	8	10202.89					

ANEXO L: Metodología de determinación de las propiedades físicas de los empaques

L.1. Equipos utilizados

- Micrómetro
- Dinamómetro

L.2. Metodología

a) Determinación del espesor del empaque

- Cortar el empaque a trabajar, en forma de un cuadrado de 20 cm de lado, aproximadamente.
- Doblar el empaque, hasta lograr un grosor susceptible de ser medido, anotando el número de veces que se dobla.
- Con ayuda de micrómetro, determinar el espesor del empaque doblado, recordando que cada espacio en la escala del micrómetro equivale a 0.025 pulg.

b) Resistencia a la tracción

Se basa en la determinación de la resistencia a la tracción de los envases de plástico mediante una carga aplicada a este, se evalúa cuando ocurre deformaciones, se expresa en Kg/mm^2 .

c) Resistencia al Estallido

Es la presión unilateral a la que se fraccione una superficie circular de un material de embalaje que se ha sujetado en forma de una membrana se expresa en Kg/cm^2 .

d) Alargamiento de la rotura

Es el aumento en porcentaje de la longitud inicial del envase en el momento de la rotura.