

Estudio de los coeficientes de distribución en equilibrio para el agua y la sal en láminas de sardina deshidratadas osmóticamente con pulso de vacío.

(Study of equilibrium distribution coefficients of water and salt for osmotically dehydrated with vacuum pulse sardine sheets)

OTONIEL CORZO¹, NELSON BRACHO², JAIME RODRÍGUEZ¹ Y MARESVI GONZÁLEZ¹.

1 Departamento de Tecnología de Alimentos, 2 Departamento de Estadística. Núcleo de Nueva Esparta. Universidad de Oriente. Venezuela. Telf. 0295-2631230
E-mail: otcorzo@cantv.net.

RESUMEN

Se estudiaron los efectos de la concentración de la salmuera (21-27 %NaCl) y la temperatura (30-38 °C) sobre los coeficientes de distribución en equilibrio para el agua y la sal en láminas de sardina deshidratadas osmóticamente con pulso de vacío. Utilizando la dinámica de la transferencia de masa se determinaron los coeficientes de distribución en equilibrio para el agua y la sal, los cuales variaron de 0,4095 a 0,5549 y de 0,6345 a 0,6952, respectivamente. A una concentración de salmuera constante, el coeficiente de distribución del agua disminuyó al incrementarse la temperatura. A una temperatura constante, el coeficiente de distribución de la sal disminuyó al incrementarse la concentración.

PALABRAS CLAVE

Coficiente de distribución, deshidratación osmótica, lámina de sardina.

ABSTRACT

Effects of brine concentration (21-27 %NaCl/g) and temperature (30-38 °C) on equilibrium distribution coefficients of water and salt for osmotically dehydrated with vacuum pulse sardine sheets were studied. The equilibrium distribution coefficients of water and salt were determined using the mass transfer dynamics. The distribution coefficient for water and salt ranged from 0.4095 to 0.5549 and from 0.6345 to 0.6952, respectively. At a constant brine concentration, distribution coefficient of water decreased and distribution coefficient of salt increased with the increasing temperature. At a constant temperature, distribution

coefficients of salt decreased with the increase in concentration.

KEY WORDS

Distribution coefficient, osmotic dehydration, sardine sheets

INTRODUCCIÓN

El proceso de la deshidratación osmótica se puede caracterizar por un período dinámico y otro de equilibrio (Rahman, 1992). Durante el período dinámico, la velocidad de transferencia de masa aumenta o disminuye hasta alcanzar el equilibrio. El equilibrio es la finalización del proceso osmótico, y por lo tanto la velocidad neta de transferencia de masa es cero. El estudio del estado de equilibrio es necesario para la modelación del proceso osmótico como una operación unitaria y es importante a la vez para tener un buen conocimiento de los mecanismos de transferencia de masa presentes en el sistema (Barat *et al.*, 1999). Los cambios de masa durante la deshidratación osmótica se han estudiado en papa (Biswal y Bozorgmehr, 1991), tilapia (Medina-Vivanco *et al.*, 1998), manzana (Mosalve-González *et al.*, 1993; Panagiotou *et al.*, 1998), plátano y fruta del kiwi (Panagiotou *et al.*, 1998), melón (Corzo y Gómez, 2003) y láminas de sardina (Ortiz, 2002) pero no se han determinado las condiciones de equilibrio. Azuara *et al.* (1992) propusieron un modelo para evitar las limitaciones del modelo de difusión de Fick en casos prácticos el cual se ha considerado aceptable para predecir la dinámica de la transferencia de masa en la deshidratación osmótica en alimentos de origen vegetal (Raoult-Wack, (1994), pero no hay información

disponible sobre la aplicación en la deshidratación osmótica del pescado. El coeficiente de distribución en equilibrio se define como la relación entre la concentración de un componente en el alimento y la concentración de la solución donde está sumergido, en el momento en el cual hay un equilibrio en el sistema (Del Valle y Nickerson, 1967; Favetto *et al.*, 1981). Los coeficientes de distribución para el agua y el soluto fueron determinados en la deshidratación osmótica de piña (Parjoko *et al.*, 1996), palma de azúcar (Silveira *et al.*, 1996), papa (Rahman *et al.*, 2001), y mango (Sablani y Rahman, 2003) en sacarosa. Estos mismos autores desarrollaron modelos para predecir los coeficientes de distribución en función de la concentración y temperatura del almíbar. Hay muy poca información disponible sobre los coeficientes de distribución en la deshidratación osmótica de pescado. El objetivo de esta investigación fue analizar el comportamiento de los coeficientes de distribución en equilibrio para el agua y la sal en la deshidratación osmótica con pulso de vacío, a diferentes condiciones de concentración y temperatura de la salmuera.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la Muestra

Se utilizó sardina (*Sardinella aurita*) adquirida directamente a los pescadores de la zona de Los Cocos de la Isla de Margarita, para así disponer del producto fresco y proveniente de la misma zona de captura. Las sardinas tenían 15-20 cm de largo y un peso de 30-35 g, fueron fileteadas manualmente con cuchillos de acero limpios, y luego los filetes se cortaron en láminas en el músculo más cercano a la cabeza, obteniéndose así 2 láminas por cada filete. Las dimensiones de cada lámina fueron medidas con un micrómetro, teniendo un promedio de $20,1 \pm 0,5$ mm de largo ($N = 420$), $15,0 \pm 0,6$ mm de ancho y $6,4 \pm 0,9$ mm de espesor. Al azar se seleccionaron láminas para formar siete grupos de cuatro láminas cada uno y se determinó el peso inicial de cada una. Cada grupo experimental se colocó en una celda de cuatro compartimientos con el objeto de evitar la interferencia entre las láminas.

Deshidratación Osmótica

Para realizar la deshidratación osmótica se utilizaron soluciones preparadas con sal común que luego se colocaron en desecadores sumergidos en baños termoregulados. La solución preparada estaba en proporción de 20:1 con respecto a la masa de sardina para evitar dilución por efecto del agua removida de la sardina durante la deshidratación. Los siete grupos se introdujeron simultáneamente en una solución salina de concentración y temperaturas dadas, se aplicó un

vacío de 700 mbar durante 10 min, se rompió el vacío y se continuó a presión atmosférica la deshidratación osmótica, posteriormente se extrajo un grupo cada 20 min durante la primera hora, cada 30 min durante la segunda hora y cada 60 min durante las dos horas restantes. Las láminas deshidratadas de cada grupo fueron escurridas durante 5 min, secadas superficialmente con papel absorbente y luego pesadas individualmente. A cada lámina se le determinó su contenido de agua y sal. Todos los resultados corresponden al promedio de cuatro réplicas.

Las condiciones de cada tratamiento experimental correspondieron a un diseño factorial completo $5 \times 3 \times 7$ en el cual la temperatura, concentración de la salmuera y el tiempo de deshidratación fueron 30, 32, 34, 36 y 38 °C, 21, 24, y 27% NaCl, y 20, 40, 60, 90, 120, 180 y 240 min, respectivamente.

La solución osmótica se preparó mezclando la sal de calidad comercial con la cantidad apropiada de agua destilada. La proporción de salmuera a peso de las láminas siempre fue superior que 20:1 para evitar la dilución significativa del medio osmótico por la extracción de agua de la muestra, lo cual llevaría a la reducción local de la fuerza osmótica durante el proceso. La concentración de la salmuera se controló a lo largo de cada experimento. La salmuera fue agitada continuamente con un agitador magnético para mantener una temperatura uniforme a lo largo del experimento, reforzando así las condiciones de equilibrio. Las temperaturas también se controlaron utilizando un termómetro digital con precisión de $\pm 0,1$ °C.

La concentración de la salmuera (% NaCl) inicial y durante cada tratamiento fue determinada por el método de Mohr (AOAC, 1990). La humedad de las láminas de sardina frescas y deshidratadas se determinó colocándolas en una estufa a vacío (0,1 mm Hg) y 60 °C hasta lograr un peso constante (AOAC, 1990). La pérdida de agua (w) y la ganancia de sal (s) fueron calculadas según las siguientes ecuaciones:

$$w = \frac{(m_t \cdot x_w) - (m_0 \cdot x_{w0})}{m_0} \quad (1)$$

$$s = \frac{(m_t \cdot x_{st}) - (m_0 \cdot x_{s0})}{m_0} \quad (2)$$

donde m_t y m_0 son el peso final (al tiempo t) e inicial, respectivamente, x_w y x_{w0} la fracción en peso de agua final (al tiempo t) e inicial, respectivamente, y x_{st} y x_{s0} la fracción en peso de sal final (al tiempo t) e inicial, respectivamente en la muestra.

Coefficientes de Distribución

El coeficiente de distribución en equilibrio para la sal en un proceso de salado de pescado se define como la relación entre la concentración de sal en el músculo de pescado y la concentración de la salmuera en equilibrio (Del Valle y Nickerson, 1967). Debido a que esta definición requiere del valor de la concentración de sal en la salmuera en el punto de equilibrio del proceso, se ha tomado la concentración de la salmuera al inicio del proceso como la de equilibrio. Esto es válido solamente cuando la relación de la masa de solución a la del producto es muy alta, para otros casos el coeficiente de distribución es una función de esta relación.

El coeficiente de distribución para un componente *i* (I_i^e) se puede definir como:

$$I_i^e = \frac{X_{ie}}{Y_i} \quad (3)$$

donde Y_i y X_{ie} son las fracciones másicas (base húmeda) del componente *i* en la solución osmótica inicialmente y en el alimento en el punto de equilibrio, respectivamente.

Parjoko *et al.* (1996) propusieron las siguientes ecuaciones para estimar el contenido de agua (X_{we}) y de sal (X_{se}) en equilibrio:

$$X_{we} = \frac{X_{wo} - w_e}{1 - w_e + s_e} \quad (4)$$

$$X_{se} = \frac{X_{so} + s_e}{1 - w_e + s_e} \quad (5)$$

donde X_{wo} y X_{so} son las concentraciones iniciales de agua y sal, respectivamente, w_e la pérdida de agua en equilibrio, y s_e la ganancia de sal en equilibrio.

La pérdida de agua y la ganancia de sal en equilibrio se pueden estimar utilizando las expresiones (Azua *et al.*, 1992):

$$\frac{t}{w} = \frac{1}{k_w w_e} + \frac{t}{w_e} \quad (6)$$

$$\frac{t}{s} = \frac{1}{k_s s_e} + \frac{t}{s_e} \quad (7)$$

donde w y s son las pérdidas de agua y ganancia de sal en un tiempo t , respectivamente y, k_w y k_s son las

constantes de velocidad para la pérdida de agua y la ganancia de sal, respectivamente.

Análisis Estadístico

Para la evaluación estadística de los resultados se usó un diseño factorial completo 5x3x7 (cinco temperaturas, tres concentraciones y siete tiempos). La regresión lineal simple se utilizó para ajustar los datos de pérdida de agua y ganancia de sal al modelo de Azua *et al.* (1992). Se aplicó un análisis de varianza a los valores de los coeficientes de distribución, para determinar los efectos de la concentración y la temperatura, y se realizaron pruebas de comparación múltiple, según Tukey, con un 95% de nivel de confianza. Para todos los análisis se utilizó el paquete estadístico Statgraphics 5.0 plus (Statistical Graphics Corp., Rockville, Md., U.S.A.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las fracciones másicas promedio de agua y de sal en las láminas de sardina fresca fueron de 0,685 g agua/g y 0,0017 g NaCl/g. La regresión lineal simple ajustó los datos de pérdida de agua y ganancia de sal a las ecuaciones (6) y (7), respectivamente (Tabla 1). Se puede ver que el modelo de Azua *et al.* explicó el 88,76-99,27% de la variabilidad de la pérdida de agua y el 93,03-99,86 % de la variabilidad de la ganancia de sal en la deshidratación osmótica de las láminas de sardina, a las diferentes combinaciones de concentración y temperatura. La pérdida de agua y la ganancia de sal en el equilibrio fueron determinadas de la pendiente de las líneas rectas representadas por esas ecuaciones, y los contenidos de agua (X_{we}) y de sal (X_{se}) en el equilibrio fueron determinados utilizando las ecuaciones (4) y (5), respectivamente (Tabla 2).

Tabla 1. Valores de la pendiente del modelo de Azua *et al.* de acuerdo al ajuste de los datos mediante la regresión lineal

Concentración (%NaCl)	Temperatura (°C)	Pérdida de agua		Ganancia de sal	
		Pendiente	R ²	Pendiente	R ²
21	30	5,09	0,8876	10,12	0,9945
21	32	3,38	0,9640	10,67	0,9718
21	34	3,35	0,9894	10,44	0,9524
21	36	4,78	0,9804	10,40	0,9825
21	38	3,97	0,9673	10,57	0,9303
24	30	4,09	0,9550	10,38	0,9940
24	32	3,14	0,9590	11,34	0,9981
24	34	3,38	0,9843	11,29	0,9925
24	36	4,39	0,9509	12,33	0,9804
24	38	4,03	0,9927	10,89	0,9737
27	30	5,40	0,9063	11,13	0,9891
27	32	4,75	0,9742	11,34	0,9986
27	34	3,20	0,9926	10,94	0,9982
27	36	4,19	0,9913	10,97	0,9971
27	38	3,73	0,9603	10,69	0,9892

Tabla 2. Valores de la pérdida de agua y de sal en equilibrio y los correspondientes contenidos de agua y sal en equilibrio

Concentración (%NaCl)	Temperatura (°C)	w _e	X _{we}	s _e	X _{se}
21	30	0,1963	0,5359	0,0989	0,1124
21	32	0,2959	0,5319	0,0938	0,1206
21	34	0,2985	0,5161	0,0958	0,1235
21	36	0,2092	0,5195	0,0968	0,1115
21	38	0,2519	0,5086	0,0946	0,1148
24	30	0,2443	0,5231	0,0963	0,1168
24	32	0,3185	0,5347	0,0882	0,1179
24	34	0,2959	0,5224	0,0886	0,1157
24	36	0,2278	0,5065	0,0811	0,1097
24	38	0,2481	0,4768	0,0919	0,1114
27	30	0,1858	0,5249	0,0889	0,1019
27	32	0,2106	0,4893	0,0882	0,1034
27	34	0,3125	0,4975	0,0914	0,1205
27	36	0,2387	0,5057	0,0917	0,1104
27	38	0,2681	0,4627	0,0936	0,1165

El análisis de varianza mostró que X_{we} variaba con la temperatura (p<0,05) y con la concentración (p<0,05) (Tabla 3). La prueba de comparación múltiple de medias indicó que X_{we} disminuía a medida que se aumentaba la concentración de 21 a 27 %NaCl y la temperatura de 30 a 36 °C (Tabla 4). El análisis de varianza mostró que X_{se} no variaba con la temperatura (p>0,05) ni con la concentración (p>0,05) (Tabla 3). Estos resultados se podrían explicar por el hecho de que el proceso empieza con una transferencia simultánea de agua y sal hasta alcanzar el equilibrio y que éste se logra cuando las actividades de agua de la salmuera y de las láminas son iguales. Dado que la actividad de agua se puede disminuir tanto por la pérdida de agua o por la ganancia de sal, por lo tanto hay una relación entre las transferencias de masa para alcanzar el equilibrio. Las transferencias relativas de agua y sal para alcanzar el equilibrio fueron identificadas y explicadas por Rahman y Lamb (1990) y por Parjoko *et al.* (1996).

Tabla 3. Análisis de varianza para las concentraciones en equilibrio de agua y sal

Fuente	g.l	X _{we}		X _{se}	
		Suma de Cuadrados	Valor p	Suma de Cuadrados	Valor p
Concentración	2	0,0017599	0,0248	0,0000985	0,3706
Temperatura	4	0,0034985	0,0153	0,0002159	0,2566
Residual	8	0,0011587		0,00034987	

Valor p <0,05 indica efecto significativo a a = 0,05

Tabla 4. Comparación múltiple de medias de la concentración de equilibrio del agua

Factor	X _{we}
Concentración	
21	0,522230 ^a
24	0,512597 ^{ab}
27	0,496004 ^b
Temperatura	
30	0,527972 ^a
32	0,518523 ^a
34	0,512008 ^a
36	0,510570 ^a
38	0,482313 ^b

Los coeficientes de distribución en equilibrio para el agua (I_{we}) y la sal (I_{se}) fueron calculados mediante la ecuación (3). El análisis de varianza mostró diferencias significativas (p<0,05) en los valores de I_{we} para las diferentes temperaturas, y diferencias significativas (p<0,05) en los valores de I_{se} para las diferentes concentraciones (Tabla 6). La prueba de comparación múltiple de medias indicó que I_{we} disminuía con el incremento de la temperatura y que I_{se} disminuía al incrementarse la concentración. Los coeficientes de distribución en equilibrio para la sal y el agua variaron de 0.6345 a 0.6952 y de 0.4095 a 0.5549, respectivamente, dentro del rango de concentraciones y temperaturas estudiadas en esta investigación. Rahman *et al.* (2001) encontraron que I_{we} y I_{se} variaron entre 0,700 y 1,05 y entre 0,840 y 1,55 en la deshidratación osmótica de papa a las temperaturas de 22 a 80 °C y concentraciones de sacarosa de 0,30 a 0,65 g sacarosa/g, respectivamente. Sablani y Rahman (2003) encontraron valores de I_{we} entre 0,908 y 2,12 para cubos, 0,919 y 1,74 para rodajas y 0,915 y 1,95 para cuñas, mientras que I_{se} variaba de 0,520 a 1,183 para cubos, de 0,683 a 1,130 para rodajas y de 0,592 a 1,170 para cuñas, en la deshidratación osmótica del mango cuando la temperatura y la concentración del jarabe estaban entre 22 y 90 °C y entre 0,30 y 0,70 g azúcar de palma/g, respectivamente.

Tabla 5. Análisis de varianza para los coeficientes de distribución en equilibrio de agua y sal

Fuente	g.l	I _{we}		I _{se}	
		Suma de Cuadrados	Valor p	Suma de Cuadrados	Valor p
Concentración	2	0,0009063	0,2428	0,0537300	0,0001
Temperatura	4	0,0061634	0,0174	0,0050889	0,2184
Residual	8	0,0092046		0,0559297	

Valor p <0,05 indica efecto significativo a a = 0,05

Tabla 6. Comparación múltiple de medias de los coeficientes equilibrio del agua

Factor	? _{we}	? _{se}
Concentración		
21	0,5549 ^a	
24	0,4641 ^b	
27	0,4095 ^c	
Temperatura		
30		0,6952 ^a
32		0,6822 ^b
34		0,6741 ^c
36		0,6723 ^d
38		0,6345 ^e

Letras diferentes indican medias estadísticamente diferentes

CONCLUSIÓN

El coeficiente de distribución en equilibrio para el agua fue afectado sólo por la temperatura de la solución osmótica, disminuyendo a medida que ésta se aumentaba. El coeficiente de distribución en equilibrio para la sal fue afectado sólo por la concentración de la solución osmótica, disminuyendo a medida que ésta se incrementaba.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AOAC. 1990. *Official Methods of Analysis*. 15th Edn. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemists.

Azuara, E., Beristain, C.J. y García, H.S. 1992. *Development of a mathematical model to predict kinetics of osmotic dehydration*. J. Food Sci. 29: 239-242.

Barat, J.M.E., Chiralt, A. y Fito, P. 1998. *Equilibrium in cellular food osmotic solution systems as related to structure*. J. Food Sci. 63: 836-840.

Biswal, R.N. y Bozprgmehr, K. 1991. *Equilibrium data for osmotic concentration of potato in NaCl-water solution*. J. Food Proc. Eng. 14: 237-245.

Corzo, O. y Gómez, E.R. 2003. *Optimization of osmotic dehydration of cantaloupe using desired function methodology*. J. Food Eng. En prensa.

Del Valle, F.R. y Nickerson, J.T.R. 1967. *Studies on salting and drying fish*. J. Food Sci. 32: 173-179.

Favetto, G., Chirife, J. y Bartholomai, GB. 1981. *A study of water activity lowering in meat during immersion cooking in sodium chloride-glycerol solutions. I. Equilibrium considerations and diffusional analysis of soluble uptake*. J. Food Technol. 16: 609-619.

Medina-Vivanen, M., Sobral, P.J.A. y Hubinger, M.D. 1998. *Mass transfer during dewatering and salting of tilapia for different volume brine to fillets ratios*. Proceedings of 11th. International Drying Symposium, Halkidiki, Greece, 19-22. August, (pp. 852-859).

Mosalve-González, A., Barbosa-Cánovas, G.V. y Cavalieri, R.P. 1993. *Mass transfer and textural changes during processing of apple by combined methods*. J. Food Sci. 58: 1118-1124.

Ortiz S. 2002. *Modelación de la transferencia de masa durante la deshidratación osmótica de láminas de sardina aplicando un diseño experimental factorial 3³*. Trabajo de Grado. Universidad de Oriente. Boca del Río

Panagiotou, N.M., Karathanos, VT. y Maroulis, Z.B. 1998. *Mass transfer in osmotic dehydration of some fruits*. Intl. J. Food Sci. Technol. 3: 267-284.

Parjoko, M., Rahman, M.S., Buckle, K.A. y Perera, C.O. 1996. *Osmotic dehydration kinetics of pineapple wedges using palm sugar*. Lebens-Wiss und-Technol. 29: 452-459.

Rahman, M.S. 1992. *Osmotic dehydration kinetics of food*. Indian Food Industry. 15: 20-24.

Rahman, M.S. y Lamb, J. 1990. *Osmotic dehydration of pineapple*. J. Food Sci. Technol. 27: 150-152.

Rahman, M.S., Sablani, S.S. y Al-Ibrahim, M.A. 2001. *Osmotic dehydration of potato: equilibrium kinetics*. Drying Technol. 19: 1163-1176.

Sablani, S.S. y Rahman, M.S. 2003. *Effect of syrup concentration, temperature and sample geometry on equilibrium distribution coefficients during osmotic dehydration of mango*. Food Res. Intl. 36: 65-71.

Silveira, E.T.F., Rahman, M.S. y Buckle, K.A. 1996. *Osmotic dehydration of pineapple kinetics and product quality*. Food Res. Intl. 29: 227-233.