

JUAN J. FERNÁNDEZ / TONNY GARCÍA R.

Predicción de la vida útil de los alimentos



UNELLEZ

Universidad Nacional Experimental
de los Llanos Occidentales «Ezequiel Zamora»

La Universidad que Siembra



Serie: **Investigación**

Publicaciones del Área de Estudios de Postgrado



Juan José Fernández Molina, Profesor titular (J) adscrito al Programa Ciencias del Agro y del Mar del Vicerrectorado de Infraestructura y Procesos Industriales de la UNELLEZ-San Carlos. Cursó estudios de Pre-grado en San José State University, California, USA (1974-1980) recibió el título de Bachelor of Science In Chemistry, Maestría en Ciencia de los Alimentos en la Universidad Simón Bolívar de Caracas (1984-1987) y Doctor of Philosophy In Engineering Science (Ph.D.) en Washington State University USA (1997-2000), donde se especializó en Procesos no Térmicos de Alimentos, realizando su tesis Doctoral en la

Aplicación de Campos Eléctricos Pulsantes de Alta Intensidad en la Pasteurización de Leche. Ha publicado más de 30 artículos en revistas arbitradas nacionales e internacionales en las áreas de campos eléctricos pulsantes de alta intensidad, extrusión de alimentos y electrones pulsados en la eliminación de brotes en papas. Es co-autor de un Manual para la FAO sobre Mínimos Procesos para la Conservación de Alimentos en Aéreas Urbanas y Rurales. Ha sido investigador invitado por las universidades de Washington State y Idaho State, USA. Conferencista nacional e internacional. Premio UNELLEZ de Ciencia y Tecnología 1996 y Promoción al Investigador Nivel II (actual). Asesor Nacional para el Programa Desarrollo Industrial (ONUDI) de las Naciones Unidas (2003), Evaluador del Consejo Consultivo Nacional de Postgrado para la aprobación o acreditación de Maestrías y Doctorados a Nivel Nacional, Arbitro de artículos científicos en revistas nacionales e internacionales. En la UNELLEZ ha desempeñado importantes cargos directivos: Jefe Subprograma Ciencias del Agro y del Mar, Coordinador de Postgrado, Jefe del Programa Ciencias del Agro y del Mar de Postgrado, Director de la Revista de Ciencia y Tecnología AGROLLANIA, Jefe Unidad de Laboratorio, Coordinador de Investigación y Secretario del Consejo Académico Universitario. Actualmente es Jefe del Programa Sub-Gerencia de Publicaciones Cojedes y Editor de la Revista de Ciencia y Tecnología Agrollanía.



Tonny García Rujano, Profesor agregado, adscrito al Departamento de Ecología y Control de Calidad del Programa Ingeniería Agroindustrial, Decanato de Agronomía de la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Cursos estudios de Pre-grado en la Universidad Ezequiel Zamora UNEEELZ – San Carlos, (1991-1996) recibió el título de Ingeniero Agroindustrial, Maestría en Ingeniería Agroindustrial en la misma universidad (1998-2000) y Doctor en Ciencia de Alimentos Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas. Es especialista en al área de frutas y hortalizas. Ha publicado más de 10 artículos en revistas arbitradas nacionales e internacionales en el aérea de alimentos. Promoción al Investigador (PPI) Nivel I (actual). Profesor en el Postgrado de Ingeniería Agroindustrial y Gerencia (UNELLEZ) a cargo de las asignaturas Diseño de Experimentos, Metodología de Investigación, Estabilidad de Alimentos, Estadística Aplicada. Tutor y/o Asesor de más de 15 trabajos de grado de maestría y especialización. En la UCLA ha desempeñado importantes cargos académicos como: Jefe del área de análisis de alimentos y Jefe de Departamento.

UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL DE LOS LLANOS OCCIDENTALES
“EZEQUIEL ZAMORA”

VICERRECTORADO DE INFRAESTRUCTURA Y PROCESOS INDUSTRIALES

UNELLEZ



La Universidad Que Siembra

PROGRAMA: SUB-GERENCIA DE PUBLICACIONES COJEDES

TÍTULO: Predicción de la Vida Útil de los Alimentos.

EDICIÓN ELECTRÓNICA: Vice-Rectorado de Infraestructura y Procesos Industriales

Área de Estudios Avanzados

AUTORES: Juan José Fernández Molina, Programa Ciencias del Agro y del Mar, UNELLEZ-San Carlos, estado Cojedes, Venezuela. email: jfermol@gmail.com y Tonny García Rujano, UCLA-Barquisimeto, estado Lara, Venezuela. email: tonnygarcia@ucla.edu.ve

EDITOR: Juan José Fernandez Molina (subgerentefeduezcojedes@gmail.com)

CONCEPTO Y DISEÑO DE LA EDICIÓN: Juan José Fernández Molina

DISEÑO DE CARÁTULA: Prof. Juan José Fernández Molina

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN: Rafael Franco

EDITORIAL: Fundación Editorial de la Universidad Nacional Experimental de Los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora (FEDUEZ). Avenida 23 de enero, Redoma de Punto Fresco, Barinas, estado Barinas. Email: feduezoficial@gmail.com

ISBN: 978-980-248-242-9

DEPÓSITO LEGAL: BA2020000009

TIRAJE: Digital

DIRECCION: Programa Subgerencia de Publicaciones Cojedes, UNELLEZ, Avenida Principal, Urbanización Cantaclaro, San Carlos, estado Cojedes. Teléfonos: 58258-4331955/4331718. e-mail: subgerentefedeuezcojedes@gmail.com

REVISORES

Dra. Alexia Torres-USB

Dr. Juan Fernández Molina-UNELLEZ

Dr. Tonny García-UCLA

MSc. Pedro Morales Villavicencio-UCLA

MSc. Alis R. Fuentes-UNELLEZ

VERSIÓN ELECTRÓNICA

Juan Fernández Molina

SERIE**TÍTULO**

- 1 NOCIONES ELEMENTALES DE LA CLIMATOLOGÍA E HIDROLOGÍA DEL ESTADO COJEDES / Franklin Paredes Trejo. Año. 2009.
- 2 VIDA ÚTIL DE LOS ALIMENTOS – Juan Fernández Molina. Tonny García. Año. 2010.
- 3 EL MÉTODO DE LA NUEVA CIENCIA. SUS PRINCIPIOS Y ESTRATEGIAS OPERACIONALES Gerardo Antonio Molina Mora. Año. 2012.
- 4 100 CACHOS ANTOLOGÍA DE LA NARRATIVA FANTASTICA ORAL DE COJEDES – Isaías Medina López. Año. 2013.
- 5 PRINCIPIOS DE ECOLOGÍA APLICADA – Carmen A. Morante Ascanio. Año. 2013
- 6 COMPOSICION ESCRITA DE TEXTOS ACADEMICOS EN LA UNIVERSIDAD. TEORIA Y REFLEXION – Glenys Pérez de Sánchez. Año. 2014.
- 7 APROXIMACIÓN HERMENÉUTICA A UNA SIMBÓLICA DE LO SINIESTRO EN LA LEYENDA FANTÁSTICA DE LA LLANURA VENEZOLANA – Duglas Moreno. Año. 2015.
- 8 LA GESTIÓN DE LAS TIC'S EN LAS PYMES VENEZOLANAS, TEORÍA APROXIMATIVA A SU VINCULACIÓN - Antonio Flores Díaz. Año 2016.
- 9 COMPUESTOS VOLÁTILES Y NO VOLÁTILES DEL CAFÉ ARÁBICO Y SU ASOCIACIÓN CON LA CALIDAD SENSORIAL- Wilmer Salazar y Juan Fernández Molina. Año 2017.
- 10 EL PENSAMIENTO ESTRATÉGICO PROSPECTIVO. HACIA UNA GERENCIA MUNICIPAL TRANSFORMADORA – Gustavo Jaime Año 2018.
- 11 TRANSFORMACIÓN DEL MODO DE HACER INVESTIGACIÓN DE LOS DOCENTES DEL PROGRAMA CIENCIAS SOCIALES Y JURÍDICAS DE LA UNELLEZ SAN CARLOS-Yelitza Lara. Año 2018.
- 12 EL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN ACCIÓN PARTICIPATIVA EN EDUCACIÓN. TEORÍA Y PRÁCTICA. Gerardo Antonio Molina Mora. Año 2019
- 13 MICROBIOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS. Miguel Ángel Torrealba Piña. Año 2019.
- 14 PREDICCIÓN DE VIDA ÚTIL DE LOS ALIMENTOS. Año 2020 Juan José Fernández Molina & Tonny García-Rujano. Año 2020. (Versión Electrónica).
- 15 NOCIONES ELEMENTALES DE CLIMATOLOGÍA E HIDROLOGÍA DEL ESTADO COJEDES. Franklin Paredes Trejo. 2020.

ISBN: 978-980-248-242-9



Fundación Editorial
Universidad Ezequiel Zamora

EDITORIAL: Fundación Editorial de la Universidad Nacional Experimental de Los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora (FEDUEZ). Avenida 23 de enero, Redoma de Punto Fresco, Barinas, estado Barinas. *Email:* feduezoficial@gmail.com

AUTORIDADES DE LA UNELLEZ

Dr. Alberto José Quintero

Rector

MSc. Coromoto Sánchez

Secretaria

Prof. Humberto Rivero (E)

Vice-Rector de Servicios

Dra. Yajaira Pujol (E)

Vice-Rectora de Planificación y Desarrollo Social

Barinas, estado Barinas

Prof. Héctor Montes

Vice-Rector de Producción Agrícola

Guanare, estado Portuguesa

Dr. Gustavo Alonso Jaime Gámez (E)

Vice-Rector de Infraestructura y Procesos Industriales

San Carlos, estado Cojedes

Profa. Marys Orasma

Vice-Rectora de Planificación y Desarrollo Regional

San Fernando de Apure, estado Apure

Dra. María Andueza

Directora de Creación Intelectual

Barinas, estado Barinas

MSc. Ana Iris Peña

Directora de Estudios Avanzados

Barinas, estado Barinas

Dra. Zoleida Lovera

Directora-Gerente FEDUEZ

Barinas, estado Barinas

Dra. Denys Luz Molina

Directora de Innovación Curricular, Barinas, estado Barinas

Dra. Iskra Marín

Directora de Vinculación Socio-Comunitaria

Barinas, estado Barinas

AUTORIDADES DE LA UNELLEZ SANCARLOS

Dr. Gustavo Alonzo Jaime Gámez
Vicerrector de Área (E)

MSc. Carolina Valero
Jefa de Programa Estudios Avanzados

MSc. Nakhary Mendoza
Jefa de Programa de Ciencias Básicas y Aplicadas

Ing. María Eugenia Paredes
Jefa de Programa Ciencias Del Agro y Del Mar

MSc. Lorines González
Jefa de Programa Ciencias Sociales y Económicas

Abog. Ángela Rendo
Jefa de Programa Ciencias Jurídicas y Políticas

MSc. Juan Lovera
Jefe de Programa Ciencias de la Educación

Ph.D. Juan José Fernández Molina
Jefe de Programa Sub-Gerencia de Publicaciones Cojedes

MSc. Tania Sandoval
Jefa de Innovación Curricular

MSc. Patricia Rojas
Jefa de Programa Creación Intelectual

MSc. Yuleimi Peña
Jefa de Programa Vinculación Socio Comunitaria

Licda. Loredana Giust
Secretaria del Consejo Académico

Licdo. Efrain García
Coordinador de Cultura

A

La Memoria del Prof. Valentín Roa +

PRÓLOGO

En esta oportunidad presentamos a nuestros lectores la edición actualizada del texto Predicción de la Vida Útil de Los Alimentos. Una versión electrónica constituida por seis capítulos sobre la predicción de la vida útil de los alimentos mediante el uso de herramientas computacionales modernas como cinética de deterioro, de los alimentos, métodos probabilísticos, redes neuronales y la co-optimización.

El estudio de la vida útil de un alimento es necesario para evitar la sobre o subestimación del tiempo que realmente se mantiene la calidad de un producto. La determinación de la vida útil de un alimento no es una tarea sencilla de realizar, debido al grado de complejidad que presentan los sistemas alimentarios, compuestos por gran variedad de componentes que, entre los más importantes se encuentran: carbohidratos, proteínas, lípidos, minerales, vitaminas y aditivos. La determinación de la vida útil requiere de un estudio profundo de las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los productos alimenticios. Además, éstos deben estar libres de microorganismos que representen riesgo para la salud de los consumidores. De igual manera, los productos alimenticios inseguros no deben ser colocados en los estantes de los expendios de alimentos.

La importancia de conocer la vida útil de un alimento puede enfocarse desde dos puntos de vista: el del consumidor y del fabricante. Al tener un conocimiento certero de ella, se le brinda al consumidor la seguridad de adquirir un producto en perfecto estado y de calidad al momento de la compra y/o consumo. Así mismo, puede indicarle al consumidor la fecha a partir de la cual el producto podría presentar deficiencias notables en sus características intrínsecas. Para el industrial el tiempo de vida útil representa una forma de garantizar al consumidor la satisfacción hacia su producto si éste es consumido antes de la fecha límite, minimizando los reclamos relacionados con la calidad del producto. Le permite un mejor manejo de su producto, con lo cual se observan menores pérdidas ocasionadas por devoluciones de productos deteriorados, ya que se implementa un mejor sistema de rotación de inventarios.

Este libro está constituido por seis capítulos, los cuales incluyen una visión global de los conceptos básicos de la cinética de deterioro de los alimentos, factores que influyen en la vida útil de los alimentos, aspectos matemáticos, empaque de alimentos, métodos

probabilísticos, redes neuronales y co-optimización multirrespuesta, con ejemplos ilustrados de predicción de la vida útil de un alimento.

El primer capítulo se refiere a los principios básicos de la vida útil de los alimentos; en el capítulo dos se estudia la cinética de deterioro de los alimentos mediante la aplicación de ecuaciones matemáticas básicas para predecir la vida útil de alimentos almacenados; en el capítulo tres se estudia la aplicación de cinética de deterioro en la predicción de vida útil de alimentos almacenados. En el capítulo cuatro se estudian las aplicaciones de métodos probabilísticos y análisis de supervivencia para predecir la vida útil de los alimentos y en el capítulo cinco se hacen algunas consideraciones sobre la importancia del empaque en alimentos almacenados.

Finalmente, la introducción del capítulo sexto en esta versión amplía el rango de estudio de la vida útil de productos alimenticios almacenados, en esta ocasión se trata de métodos novedosos de predicción de vida útil, tales como las redes neuronales y la co-optimización dinámica multirespuesta.

El material recopilado en este libro se presenta de una manera muy didáctica que facilita la aplicación de diversas metodologías en la estimación de la vida útil de los alimentos, por parte de profesionales tanto en el área de educación como industrial.

Se espera que este libro contribuya a enriquecer la literatura casi inexistente, en español, en esta área en nuestro país y a la difusión del conocimiento de uno de los temas más actuales y poco conocido en el campo de la tecnología de alimentos.

Juan J. Fernández Molina, Ph.D.

CONTENIDO

PRÓLOGO	11
CAPÍTULO 1	17
PRINCIPIOS BÁSICOS DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS.....	17
INTRODUCCIÓN	17
1.1. Concepto de Vida Útil.....	19
1.2 Factores que Influyen en la Vida Útil de un Alimento	20
1.2.1 Características del producto	21
1.2.3 Actividad de agua (a_w).....	23
1.2.4 Efecto de los aditivos	26
1.2.5 Condiciones ambientales.....	26
1.2.6 Efecto de la temperatura de almacenamiento.....	27
1.2.7 Efectos de la humedad relativa	28
1.2.8 Efecto de la composición de la atmosfera	29
1.2.9 Efectos de la luz	30
1.3 Principales Reacciones de Deterioro en Alimentos	30
1.3.1 Indicadores de Deterioro	33
1.3.2 Determinación de la vida útil de un producto	36
CAPÍTULO 2	39
Aplicación de Matemática Básica en la Cinética de Deterioro de Alimentos.....	39
INTRODUCCIÓN	39
2.1 Ecuaciones Matemáticas Básicas.....	39
2.2 Efecto de los factores ambientales y de composición más importantes sobre los parámetros cinéticos.....	43
2.3 Factores de composición: Son propiedades inherentes al alimento mismo	44
2.4 Efecto de la temperatura	44

2.5 Influencia de la temperatura en la constante (k)	45
2.6 Efecto de las propiedades del alimento	50
2.7 Diseños de estudios acelerados de vida útil	52
2.7.1 Determinación del valor de vida útil	52
2.7.2 Guía para la planeación de las pruebas de estudios acelerados	53
2.8 Estudio en condiciones aceleradas	55
2.9 Frecuencia de las pruebas analíticas.....	55
2.10 Modelos matemáticos utilizando el concepto Q_{10}	56
2.11 Limitaciones, errores y problemas en el cálculo de los parámetros cinéticos (Labuza y Schmidl, 1985):	62
CAPÍTULO 3	63
APLICACIÓN DE LA CINÉTICA DE DETERIORO EN LA PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS ALMACENADOS.....	63
INTRODUCCION	63
Ejercicio 3.1	63
Ejercicio 3.2	67
3.1 Metodología del punto de corte para la estimación de la vida útil en alimentos	71
3.1.1 Procedimiento de cálculo del punto de corte.....	72
3.1.2 Ejemplo de aplicación: Caso hipotético de un yogurt de fresas.....	73
3.1.3 Panel entrenado	73
3.1.4 Panel de consumidores.....	73
3.2 Test de Karlshruhe	78
CAPÍTULO 4	80
MÉTODOS PROBABILÍSTICOS Y ANÁLISIS DE SUPERVIVENCIA.....	80
INTRODUCCIÓN	80
4.1 Datos censurados (censored)	83
4.2 Análisis de Supervivencia Univariante.....	83
4.3 Análisis de Supervivencia Bivariante	83
4.4 Análisis de Supervivencia Multivariante.....	84
4. 5 Fundamentos Básicos.....	84
4.4.1 Función de Supervivencia calculada por el método de Kaplan-Meier	84

4.4.2	Comparación de curvas de supervivencia	90
4.4.3	Distribuciones Probabilísticas.....	91
	El efecto de β sobre el fracaso de la función Weibull	97
4.5	Metodología para estudio de vida útil utilizando métodos de supervivencia.....	99
4.6	Fenómeno de la censura.....	100
4.7	Cálculo de la vida útil a partir de los datos de los consumidores.....	101
CAPÍTULO 5		119
	ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA IMPORTANCIA DEL EMPAQUE EN ALIMENTOS ALMACENADOS	119
	INTRODUCCION	119
5.1	Roles del empackado de alimentos.....	120
5.2	Selección del empaque.....	121
5.3	Propiedades de barrera. Permeabilidad	122
5.4	Migración.....	127
5.5	Modelado Basado en la Transferencia de Masa a Través de Empaques y Envases Permeables.....	128
5.6	Aplicación de la actividad de agua en la selección del empaque.....	131
CAPÍTULO 6		133
	MÉTODOS NOVEDOSOS PARA ESTIMACIÓN DE VIDA ÚTIL	133
	INTRODUCCIÓN	133
6.1	Redes Neuronales	133
6.1.1	La neurona biológica.....	134
6.1.2	La Neurona Artificial.....	136
6.2	REDES NEURONALES	137
6.2.1	La Red Neuronal Biológica.....	137
6.3	Redes neuronales artificiales (Artificial Neural Networks (ANN)).....	138
6.4	Clasificación de las ANN.....	139
6.5	Neurona Artificial	143
6.5.1	Adaline	146
6.6	Antecedentes Históricos.....	150
6.6.1	La neurona formal	150
6.6.2	Aprendizaje de Hebb	151

6.6.3 Aplicaciones de las redes neuronales	151
6.6.4 CASO DE APLICACIÓN DE REDES NEURONALES PARA LA ESTIMACION DE VIDA ÚTIL.....	151
6.6.5 INTRODUCCIÓN.....	152
6.6.6 MATERIALES Y MÉTODOS.....	154
6.6.6.1 Determinación de la vida útil real	154
6.6.6.2 MLP para la predicción de vida útil	154
6.6.7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	155
6.6.7.1 Determinación de la vida útil real	155
6.6.7.2. MLP para la predicción de vida de anaquel	156
6.6.8 CONSIDERACIONES FINALES.....	158
6.6.9 Técnicas de co-optimización Multirespuesta y Estimación de Vida Útil	158
6.6.9.1 INTRODUCCIÓN.....	158
6.6.9.2 Técnicas gráficas mejoradas comunes	160
6.6.9.5 Co-optimización y estimación de la vida útil, utilizando la técnica de perfiles de respuesta y funciones de deseabilidad.....	166
6.6.10 Co-optimización y estimación de la vida útil, utilizando la técnica de perfiles de contornos.....	170
REFERENCIAS	171
APENDICE	184
NOMENCLATURA UTILIZADA EN EL TEXTO.....	184

CAPÍTULO 1

PRINCIPIOS BÁSICOS DE VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS

INTRODUCCIÓN

La industria de alimentos se ha desarrollado y expandido, gracias a su abanico y diversidad de productos alimenticios, con alta calidad y disponibilidad en los anaqueles de consumo, esto se ha logrado debido a los avances que han ocurrido en el área de tecnología de los alimentos, como: el procesado (manejo óptimo de tratamientos térmicos, utilización HACCP, entre otros), manejo de aditivos, el envasado (nuevas películas con barreras a los agentes deteriorantes), la aplicación de frío y congelación, las tecnologías de obstáculos y emergentes (pulsos eléctricos, alta presiones, irradiaciones). Todos estos avances contribuyen a la permanencia de la frescura y/o inocuidad de los alimentos a lo largo de la cadena de distribución y consumo de los productos agroindustriales; es decir, alargan su vida de útil, creando una mayor banda para su comercialización, manejo y disponibilidad en los estantes para los consumidores finales.

La conceptualización del término vida útil es algo complejo, porque puede definirse de acuerdo con el interés, formación o punto de vista del profesional del área de alimentos; incluso involucra tópicos relacionados con el consumidor - productor como el nivel de la objetividad (umbral, límite tolerable, incumplimiento de valor establecido en norma). Un concepto básico con orientación de la evaluación sensorial lo propone Labuza y Schmidl (1985), los cuales definen la vida útil de un alimento (θ_s) como el período de tiempo durante el cual el producto almacenado no se percibe significativamente distinto al producto inicial o recién elaborado. Este concepto se basa en el punto de la objetividad de pruebas sensoriales, con panel entrenado y/o consumidores.

Aparentemente, puede considerarse que la determinación del tiempo de vida útil de un alimento es un problema de solución sencilla; producir el alimento, almacenarlo y analizarlo con intervalos de tiempos diferentes, puede considerarse como algo trivial. Sin embargo, todo especialista que trabaje en este campo conoce las múltiples dificultades que se presentan: la estabilidad intrínseca de los productos, la diversidad de las vías de deterioro, los diferentes

tipos de envases y la condición de almacenamiento, por señalar algunos, interfieren en la estimación de la vida útil de un producto alimenticio.

Aunque Eskin y Robinson (2000) manifiestan que un estudio de vida útil consiste en realizar una serie de controles preestablecidos en el tiempo, de acuerdo con una frecuencia establecida, hasta alcanzar el deterioro elegido como limitante o hasta alcanzar los límites prefijados. Los puntos clave al diseñar un ensayo de vida útil son: el tiempo durante el cual se va a realizar el estudio siguiendo una determinada frecuencia de muestreo, y los controles que se van a llevar a cabo sobre el producto hasta que presente un deterioro importante.

Dentro de los métodos utilizados comúnmente para evaluar la vida útil sensorial de los alimentos se encuentran: los estudios cinéticos de deterioro, el cálculo de parámetros de vida útil, los ensayos de discriminación (diferencia entre muestras almacenadas y un testigo fresco), los análisis descriptivo cuantitativo de muestras con distintos tiempos de almacenamiento, los ensayos de aceptación/rechazo de un alimento con diferentes tiempos de almacenamiento y determinación del punto de corte de la vida útil (panel entrenado vs aceptabilidad sensorial).

Sin embargo, los estudios de vida útil de los alimentos no se ajustan con la velocidad de la reacción en algunos productos procesados (conservas, productos esterilizados) y por lo tanto los estudios acelerados han sido desarrollados como parte innovadora. Hough *et al.* (2006) mencionaron que las pruebas aceleradas son usadas para obtener la información a niveles superiores de las variables aceleradas (por ejemplo, la temperatura o la humedad). Esta información es generalmente extrapolada para obtener las estimaciones de vida útil a condiciones menos drásticas o a los niveles normales de las variables de acelerar. Las pruebas aceleradas son cada día más importantes debido a los cambios que ocurren en las tecnologías, productos comestibles más elaborados, expectativas del consumidor más altas y la necesidad del desarrollo de producto rápido (Meeker y Escobar, 1998).

En general, los estudios de vida útil se le realizan a un producto ya desarrollado, donde solo la temperatura se varía para conocer la cinética de deterioro en el tiempo de algún cambio importante en el producto (físico, químico, microbiológico y/o sensorial); sin embargo, durante el desarrollo de un nuevo producto o mejora de uno ya existente, es importante determinar las interacciones entre los factores experimentales (barreras), la influencia de estos sobre las múltiples respuestas y la interacción entre las respuestas (García-Rujano, 2007).

De lo anteriormente expuesto nace la necesidad de estudiar los diferentes métodos para determinar de manera idónea la vida útil de un alimento, pues cuando se le desea evaluar se cuenta con poca información previa, por lo que se deben programar controles simultáneos de calidad microbiológica, fisicoquímica y sensorial.

1.1. Concepto de Vida Útil

¿Qué es la vida útil? La mayoría de los diccionarios definen la vida útil como el período de tiempo en el cual un producto puede ser almacenado en los estantes de un supermercado o en la alacena de un hogar, sin deteriorarse. Desafortunadamente, esta definición puede crear malas interpretaciones. La realidad es que el deterioro comienza para la mayoría de los cultivos agrícolas cuando son cosechados y para los productos alimenticios manufacturados, antes de ser empacados o envasados (Sewald y DeVries, 2003). Afortunadamente, la velocidad de deterioro en muchos alimentos es baja, y por consiguiente, pueden ser almacenados por un tiempo determinado antes de llegar a ser inaceptables o deteriorados.

La vida útil de un alimento (θ_s) se puede definir como el período de tiempo durante el cual el producto almacenado no se percibe significativamente distinto al producto inicial o recién elaborado (Labuza y Schmidt, 1985). Durante el lapso de vida útil se puede considerar que el alimento ha sufrido una disminución tolerable de su calidad, sin llegar a un nivel de objetabilidad por parte del consumidor. La determinación de la vida útil de un producto es un esfuerzo que debe hacer todo productor de alimentos, tratando de satisfacer derechos y exigencias por parte de los consumidores. El tiempo de anaquel, como también se le conoce, comienza a medirse desde el momento de manufactura del producto, y su finalización no siempre es un trabajo sencillo o libre de controversias entre productores, distribuidores y consumidores. En la práctica, el concepto de vida útil está estrechamente relacionado con las declaraciones de fechas última tales como “vendase antes de....”, “consumase antes de.....”. “mejor si se consume antes de.....”, o “fecha de expiración.....”.

La determinación del punto de objetabilidad se puede determinar de dos formas (Gacula y Kubala, 1975; IFT, 1975; Grundschober y Stofberg, 1986; CITA, 1993):

Cuando se alcanza el nivel de incumplimiento de alguna norma legal establecida para el producto o de principios funcionales o nutricionales declarados expresamente en el alimento. O la posibilidad de riesgos físicos, nutricionales, químicos y/o microbiológicos, criterios usualmente mejor atendidos por el propio fabricante.

Mediante la aplicación de pruebas sensoriales o desarrollando correlaciones entre indicadores de deterioro y tales pruebas sensoriales. Una calificación igual al punto medio (“indiferencia”) en una escala hedónica, una reducción equivalente al 20% en la puntuación de dicha escala, o simplemente cuando un determinado porcentaje de los consumidores opina que el alimento se encuentra en el límite de aceptabilidad o ha perdido su excelencia, suelen considerarse criterios suficientes para establecer el fin de la vida útil del producto y para definir los valores críticos de los indicadores de vida de anaquel.

1.2 Factores que Influyen en la Vida Útil de un Alimento

Los alimentos en general se pueden considerar sistemas acuosos de carbohidratos, proteínas y grasas. Los carbohidratos se encuentran disueltos en el agua, las proteínas se mantienen en estado coloidal en el sistema acuoso y las grasas en una emulsión. Disueltos en la fase líquida se encuentran vitaminas liposolubles, algunos compuestos activos y los pigmentos.

Desde el momento que el alimento se cosecha, se recoge o se sacrifica comienza una serie de etapas de descomposición progresiva. Según el alimento, esta descomposición puede ser muy lenta o muy rápida.

Los compuestos orgánicos de los alimentos, que son extremadamente sensibles, y el equilibrio bioquímico de estos compuestos, son susceptibles a la destrucción por casi todos los factores variables del medio.

Se pueden distinguir tres categorías de factores que influyen en la vida útil de un alimento:

- Características del producto
- Condiciones ambientales
- Propiedades de empaque

Cada una de estas está interrelacionada y no se deben considerar separadamente sino en conjunto. Se explicará cada categoría para lograr la comprensión de sus efectos sobre la vida útil.

1.2.1 Características del producto

Dependiendo de si los productos son frescos o procesados así será la vida útil. Los productos vegetales continúan respirando después de la cosecha y sufren reacciones enzimáticas, siendo la maduración un ejemplo claro de estos procesos postcosecha. Durante la maduración cambian el pH, acidez, la concentración de sólidos, se desarrollan aromas y sabores, aparecen y desaparecen colores y se ablandan los tejidos. Eventualmente, estos cambios llevarán a la degradación. Mientras que los productos procesados se verán afectados por la formulación, que afecta la composición, y por el empaque. Dependiendo de los ingredientes y del proceso sufrido así será el mecanismo de degradación, ya que estos proveerán las condiciones para que se lleven a cabo las diferentes reacciones de deterioro, en conjunto con las condiciones de almacenamiento.

El deterioro del alimento está determinado por los criterios de aceptación del producto, los cuales son propios de cada alimento y serán diferentes de acuerdo al grupo alimenticio de que se trate. Los cambios principales son físicos, sensoriales, químicos y microbiológicos. En el momento que alguno de estos factores cambie a un punto donde el consumidor lo rechace o sea peligroso para la salud, la vida útil del alimento concluirá.

1.2.2 Efectos del pH

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de un producto y varía entre los productos. Los productos alimenticios pueden ser clasificados de acuerdo a su acidez en:

- Alta acidez ($\text{pH} \leq 3,5$)
- Acidez intermedia ($\text{pH } 3,5 \text{ a } 4,5$)
- Baja acidez ($\text{pH} \geq 4,5$)

El rango de pH para microorganismos se define como un valor mínimo y un valor máximo con un pH óptimo en el cual se obtiene el mejor crecimiento. La mayoría de los microorganismos crecen mejor a un pH neutro o cercano a la neutralidad (ej. $\text{pH} = 7,0$) como se ilustra en la Figura 1.1.

Diversos alimentos incluyendo carnes, aves, pescado y vegetales son ligeramente ácidos mientras que las frutas son intermedias tendiendo a alta acidez. Muy pocos productos alimenticios como la clara de huevos y el bicarbonato de sodio son alcalinos ($\text{pH} \geq 7,0$). El pH de los productos alimenticios puede variar con el tiempo debido a la actividad microbiana y a la composición o formulación de los mismos. Algunos productos específicos son más propensos a los cambios de pH incluyendo vegetales, carnes frescas, aves y quesos madurados con hongos. A un nivel de producción, un producto alimenticio puede tener un pH que previene el crecimiento de microorganismos patógenos. Sin embargo, si el pH cambia durante la vida útil del producto y hay presencia de patógenos, la seguridad del producto está en riesgo. Por lo tanto, se requiere el control del pH y la aplicación de un margen de seguridad para estos productos alimenticios. Los ácidos orgánicos como el sórbico y el benzoico son por naturaleza antimicrobianos y ampliamente usados en la industria alimentaria para el control de productos.

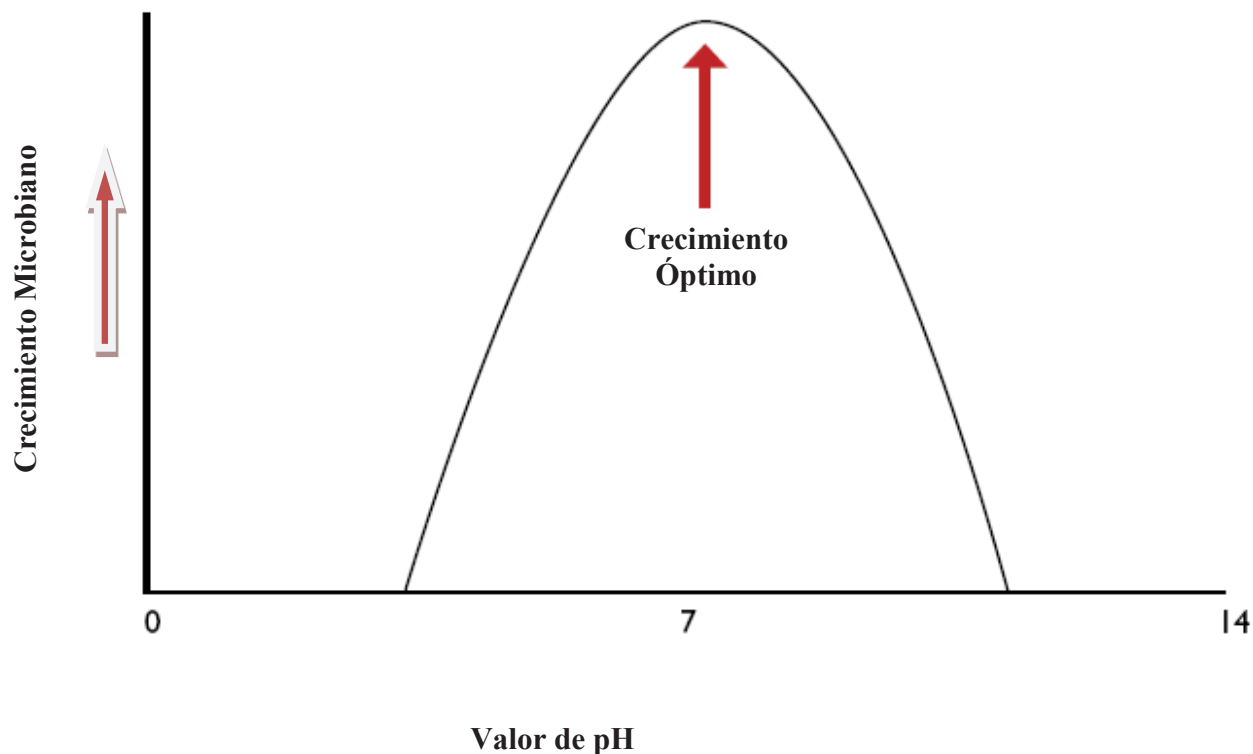


Figura 1.1. Efecto del pH sobre el crecimiento microbiano. Adaptado de Guidance Note (2005).

1.2.3 Actividad de agua (a_w)

La actividad de agua (a_w) es una de las propiedades más importantes que controlan el desarrollo de microorganismos en alimentos. La actividad de agua (a_w) se puede definir como la cantidad de agua libre o disponible en un producto alimenticio. Los requerimientos de humedad de los microorganismos son expresados en términos de a_w ; por lo tanto, la a_w determinará cuál será el límite bajo para el crecimiento de microorganismos en un producto alimenticio.

Los alimentos se pueden clasificar ampliamente de acuerdo a la a_w en:

- Alimentos de alta a_w ($> 0,92$)
- Alimentos de humedad intermedia (0,85 to 0,92)
- Alimentos de baja a_w ($< 0,85$).

Los ingredientes como sales, azúcares y técnicas de procesamiento como el secado, el curado y el cocimiento, entre otros, utilizados en la preparación de productos alimenticios influenciarán la a_w y por consiguiente la seguridad y la vida útil del producto. Al igual que el pH, el rango de a_w para el desarrollo de los microorganismos se define por valores mínimos, máximos y óptimos. La mayoría de los microorganismos no se desarrollan a a_w de 0,60 (ej. no hay desarrollo de microorganismos por debajo de $a_w = 0,50$), mientras que la mayoría se desarrolla a $a_w > 0,90$. La actividad enzimática cesa a valores de actividad de agua de 0,60 por debajo de un a_w 0,60, habrá reacciones de pardeamiento no enzimático, reacciones enzimáticas de autooxidación y de oscurecimiento.

Cuadro 1.1. Valores de a_w de algunos alimentos

a_w	Alimentos
0,97	Frutas, vegetales, jugos, huevos, carne
0,96	Quesos, pan
0,86	Mermeladas
0,72-0,80	Frutas secas
0,75	Miel
0,10	galletas, cereales, azúcar

Fuente: Badui, 1981.

Cuadro 1.2. Relación del a_w y vida útil bajo condiciones de almacenamiento.

Alimento	a_w	Vida útil	Método de conservación
Carne fresca	>0,95	Días	Refrigeración
Carne cocinada	0,95	Semanas	Empacada y a T. ambiente
Embutidos secos	<0,90	Meses	Conservada con sal y bajo a_w
Vegetales frescos	>0,95	Semanas	Estable mientras respire
Pepinillos	0,90	Meses	pH bajo
Pan	>0,95	Días	T. ambiente
Leche	>0,95	Días	Refrigeración
Yogurt	>0,95	Semanas	pH y refrigeración
Leche en polvo	>0,95	Meses	Bajo pH

Fuente: Fellows, 1988.

La a_w y su relación con el contenido de humedad varían de un alimento a otro. Es por ello que pueden surgir serios problemas al usar el a_w como medida para predecir la calidad y seguridad de los alimentos. La a_w es una función de estado y solo es válida en disoluciones ideales, es decir, muy diluidas, que se encuentran en equilibrio termodinámico. Se debe tomar en cuenta que el sistema alimenticio nunca está en equilibrio, por lo que siempre se debe estudiar la cinética, ya que las modificaciones no son termodinámicas sino cinéticas.

El efecto de la a_w de los alimentos depende de la composición de los solutos. Se han encontrado diferentes reacciones microbianas a la misma a_w ajustadas con diferentes solutos, e idénticas reacciones microbianas a diferentes a_w ajustadas con diferentes solutos. Como regla general, la presión de vapor relativa se incrementa cuando incrementa el peso molecular de los solutos para una misma concentración de solutos. Consecuentemente, el efecto del peso molecular en la estabilidad microbiológica es tal que, para la misma presión de vapor relativa, los solutos poliméricos producen sistemas más estables que solutos monoméricos u oligoméricos. Aunque la presión de vapor relativa es la misma, la disponibilidad aparente del agua es mayor en sistemas con solutos de menor peso molecular. Contrariamente, al mismo contenido de humedad, el sistema con solutos de más bajo peso molecular es más estable, aparentemente porque el agua disponible es menor, es decir la célula bacteriana no es un simple cronómetro que detiene sus funciones a ciertas presiones osmóticas. Se explica que la velocidad de germinación de los microorganismos en estas soluciones concentradas depende de la movilidad de translación de la mezcla agua/soluto más que el agua disponible. También se ha demostrado que las movilidades de soluciones agua/carbohidrato, en lugar de la a_w , son el determinante primario de la actividad enzimática y de la actividad de las enzimas de diferentes soluciones concentradas de pequeños azúcares y polioles. La mayoría de los procesos físicos y químicos que ocurren en los sistemas de humedad intermedia se encuentran bajo control científico, es decir, son de difusión limitada.

Por lo anterior es que el uso de la a_w como parámetro de estabilidad en alimentos de humedad intermedia no es apropiado. Es peligroso que se establezcan ámbitos de a_w (0,65-0,85) microbiológicamente, sin tomar en cuenta la naturaleza de la compatibilidad con el agua de la mezcla de los sólidos que participan en el valor de a_w . Esta es una de las razones por la que no se ha tenido éxito en conservar algunos alimentos de humedad intermedia. Para este tipo de alimentos se recomienda usar la teoría de la transición vítrea para encontrar las mejores

condiciones de conservación. Por hidratación de sus componentes hidrófilos, los alimentos se vuelven plásticos (transición *vítreo-gomoso*) a una temperatura T_g , o sea se cambia de fase. Así, la velocidad tanto de las reacciones químicas y enzimáticas como de los procesos físicos tienden a cero cuando se almacenan a una temperatura de cambio de fase (T_g).

Se ha propuesto una relación matemática basada en la viscosidad y densidad de las soluciones, que se presume explica más certeramente la estabilidad o vida útil que la a_w en los alimentos de humedad intermedia (Slade y Levine, 1991; Belitz y Groch, 1992).

1.2.4 Efecto de los aditivos

Algunos productos bloquean los puntos de reacción de los compuestos que van a reaccionar, evitando que se den algunas reacciones de deterioro. Este es el caso de los sulfitos que bloquean la función carbonilo libre de los azúcares reductores inhibiendo la reacción de empardeamiento no enzimático. Retardando la aparición de pigmentos.

Hay otros productos que son catalíticos, los cuales aceleran las reacciones. Este es el caso de los metales pesados en la autooxidación de los lípidos, los cuales aceleran la velocidad de reacción y de generación de radicales libres. Los catalíticos disminuyen la energía de activación de las reacciones. Además de los metales pesados, las enzimas se consideran catalíticos muy específicos.

Humectantes, como la sal, el azúcar y el glicerol capturan el agua presente en el alimento reduciendo la actividad de agua (Cheftel *et al.*, 1977).

También existen los inhibidores metabólicos o preservantes, como el propionato de calcio y benzoato de sodio. Estos químicos actúan sobre tipos específicos de microorganismos. Los antioxidantes, como el butil hidroxianisol, BHA, disminuyen la velocidad de las reacciones de lípidos (Cheftel *et al.*, 1977).

1.2.5 Condiciones ambientales

Los factores ambientales interactúan en los sistemas alimenticios pudiendo acelerar o disminuir los procesos de deterioro tales como: crecimiento y actividad microbiana, reacciones físico-químicas en la maduración de frutas y verduras, actividad enzimática, rancidez,

degradación de vitaminas, cambios de color, sabor, textura, etc. Los principales factores ambientales son: temperatura, humedad relativa, nivel de oxígeno y luz.

Estas condiciones ambientales afectarán el producto durante el almacenamiento y distribución de éste, y dependerán del tipo de proceso que sufrió el alimento y de su empaque. La distribución del producto causa estrés en función de la sensibilidad propia y de las condiciones experimentadas por el producto conforme va pasando por la red de distribución. El industrial debe decidir las condiciones ambientales óptimas que mantendrán las especificaciones del producto dentro de los límites requeridos.

1.2.6 Efecto de la temperatura de almacenamiento

Como sucede en la mayoría de las reacciones químicas, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura dentro de un ámbito en el que los sustratos son estables. A medida que la temperatura aumenta también se incrementa la velocidad de reacción, ya que se aumenta la fricción de moléculas con energía cinéticas altas lo que aumenta el número de colisiones entre ellas y se logra sobrepasar las altas energías de activación que requieren algunas reacciones. Las reacciones presentan un óptimo de temperatura a la cual se afectan las reacciones a una velocidad máxima. La mayoría de las reacciones de deterioro de los alimentos se encuentran entre 30 y 40 °C. La Figura 1.2 presenta una curva de velocidad de reacción con respecto a la temperatura, donde se aprecia que a temperaturas bajas o altas la actividad disminuye.

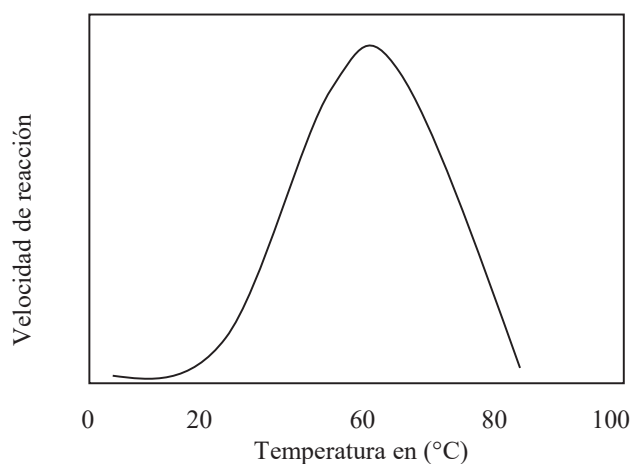


Figura 1.2. Velocidad de reacción a diferentes temperaturas de reacción.

Por ejemplo, la leche fluida debe mantenerse a 4,4 °C o menor hasta que se expenda al consumidor. Se recomiendan temperaturas de 1,7 °C para disminuir el crecimiento de psicrófilos y minimizar el deterioro de la leche pasteurizada. Los quesos no deben almacenarse a bajas temperaturas porque se puede dañar la textura y la consistencia. Algunos ejemplos de quesos se presentan a continuación.

Cuadro 1.3. Temperatura ideal y máxima para almacenar tipos comunes de quesos.

Tipo de queso	Temperatura (°C)	
	Ideal	Máxima
Brick	-1 - 1	10
Camembert	-1 - 1	10
Cheddar	-1 - 1	15
Cottage	0 - 1	7
Cream	0 - 1	7
Procesado Americano	-1 - 1	10
Procesado Suizo	2 - 7	24
Roquefort	-1 - 1	10
Suizo	2 - 7	13

Fuente: Labuza, 1982.

1.2.7 Efectos de la humedad relativa

La humedad relativa de almacenamiento puede afectar el producto sino existe una barrera protectora entre el alimento y el ambiente. Si la humedad relativa es alta y el alimento tiene un contenido de humedad baja, habrá una tendencia de equilibrarse la humedad en ambos medios, de manera que el alimento ganará agua del ambiente. Por esta razón se debe controlar la humedad del almacén o se debe utilizar un empaque que sea impermeable a la humedad para evitar cambios en a_w en alimentos.

1.2.8 Efecto de la composición de la atmosfera

Además del efecto destructor que puede ejercer el aire y el oxígeno en las vitaminas, los colores, los sabores y otros componentes de los alimentos, el oxígeno es esencial para el crecimiento de los mohos, ya que todos son aerobios. Las reacciones de oxidación dependen de la cantidad de oxígeno presente. La velocidad de autooxidación es dependiente de la presión y crece al aumentar ésta. Se ha encontrado que existe una relación entre el valor inverso de la velocidad de oxidación y el valor inverso de la presión de oxígeno. En los sistemas con relaciones superficie/volúmenes muy grandes, tales como los alimentos deshidratados, la velocidad de oxidación es muy rápida y casi independiente de la presión de oxígeno.

Se excluye el oxígeno de los alimentos por medio de la desaireación al vacío o la inundación de los envases con nitrógeno o dióxido de carbono, y en algunos casos introduciendo en los alimentos y envases inhibidores de oxígeno que, mediante reacciones químicas, estimulan la absorción de rastros de oxígeno residual.

La vida útil de muchas frutas y vegetales depende de su tasa de respiración después de la cosecha. Dicha velocidad puede reducirse disminuyendo la cantidad de oxígeno o intercambiando los niveles de CO₂ en la atmósfera alrededor de ellos. El dióxido de carbono se puede inyectar en empaques de productos lácteos y carnes para reducir el crecimiento.

Cuadro 1.4. Vida útil de maní a diferentes condiciones.

Maní	Temperatura (°C)	HR (%)	Vida útil
Con cáscara	0 – 10	65 – 75	9-24 meses
Sin cáscara	0	65 – 75	1 año
Vacío o gas inyectado en empaque	0 - 10	-	1-2 años

Fuente: Labuza, 1982.

1.2.9 Efectos de la luz

La luz destruye algunas vitaminas, particularmente la riboflavina, vitaminas A y C, y deteriora muchos colores de los alimentos, así como puede causar fotooxidación de grasas y proteínas.

La luz ultravioleta es factor de iniciación de la reacción en cadena y acelera la descomposición del hidroperóxido en las reacciones de oxidación. El efecto de la luz visible no posee importancia, a no ser que un sensibilizador se encuentre presente, como es el caso de la clorofila.

Los alimentos que tienen sensibilidad a la luz pueden ser fácilmente protegidos contra ella por medio del envase que no permitan su paso.

1.3 Principales Reacciones de Deterioro en Alimentos

Las causas de deterioro de los alimentos pueden resumirse en cuatro grandes grupos:

- Crecimiento de microorganismos
- Reacciones químicas
- Reacciones enzimáticas
- Daños físicos

Si bien el desarrollo de microorganismos, así como la actividad enzimática puede llegar a controlarse totalmente, es prácticamente imposible evitar completamente reacciones de carácter químico como oscurecimiento, hidrólisis y oxidaciones. Siendo sólo posible la reducción de la velocidad con la cual se llevan a cabo. Esto determina que no exista un alimento con una vida útil indefinida, en condiciones prácticas de almacenamiento.

En el cuadro 1.3.1 se presenta las causas de deterioro, su modo de acción y la importancia del empaque en el control de estas causas (Barreiro, 1995).

Cuadro 1.3.1 Causas de deterioro en alimentos, importancia del empaque en su control.

Reacción/Proceso (Causas)	Modo de deterioro	Funcionalidad del Empaque
Congelación (Cambio de fase)	Cambio de la textura, pérdida de humedad por goteo, pérdida de nutrientes hidrosolubles	Tamaño, diseño y espesor deben permitir una rápida transferencia de calor durante la congelación
Quemado por frío	Deshidratación superficial, oscurecimiento, endurecimiento	Barrera frente al vapor de agua
Cambio de volumen por congelación	Rompimiento o deformación de empaques y envases	Flexibilidad, resistencia
Transpiración en frutas y vegetales frescos	Encogimiento, deshidratación, reducción de peso neto, pérdida de apariencia, marchitamiento	Barrera frente al vapor de agua
Condensación superficial	Deterioro microbiológico, corrosión de envases y tapas metálicas	Barrera frente al agua, resistencia a la corrosión
Daños físicos	Golpes, cortaduras, deformaciones, aplastamientos, quebraduras, agrietamientos, ataque y contaminación por insectos, aves, roedores	Resistencia a caídas, impactos, roce, presión
Envejecimiento de productos horneados	Cristalización de la amilopeptina	
Respiración y senescencia de frutas y vegetales	Cambio de textura, sabor, olor y color	Permitir el intercambio de gases (O ₂ , CO ₂ , etileno) y calor, o mantener condiciones de atmósfera modificada
Daños por congelación de frutas tropicales	Desordenes metabólicos, ablandamiento de textura, podredumbre, manchas, oscurecimiento	
Actividad enzimática	Metabolismo (productos vivos), oxidación, hidrólisis, cambios de color, sabor, aroma y textura, oscurecimiento	Mantenimiento de vacío o atmósferas controladas, barrera al vapor de agua y al oxígeno
Oscurecimiento enzimático	Reacción de Maillard, caramelización, oxidación del ácido ascórbico, aparición de sabores amargos, pérdida de aminoácidos, disminución de la solubilidad de proteínas	Mantenimiento de vacío o atmósferas controladas, barrera al vapor de agua y al oxígeno
Rancidez	Oxidación de lípidos, rancidez hidrolítica, rancidez oxidativa, sabores y aromas desagradables, oscurecimiento, producción de cancerígenos, destrucción de vitaminas A, C y E debido radicales libres formados	Exclusión de oxígeno (vacío, atmósferas inertes), barrera al vapor de agua y al oxígeno, exclusión de luz, aislar del contacto directo con superficie metálicas
Pérdida o cambio de color	Degradación de clorofilas, antocianinas, flavonoides, carotenoides	Exclusión de luz, vacío, barrera al oxígeno

Continuación cuadro 1.3.1.

Interacción con envases metálicos	Oscurecimiento (compuestos hierro-azufre), solubilización del metal en alimentos de alta acidez, corrosión interna, hinchamiento por generación de oxígeno	Recubrimientos internos
Interacción con envases o empaques plásticos	Migración de compuestos de bajo peso molecular del empaque al alimento, riesgos tóxicos, olores y sabores desagradables Disolución de aromas, sabores, lípidos del alimento en el material de empaque. Cambios en las propiedades del material de empaque, aumento de la permeabilidad al oxígeno, pérdida de la intensidad del sabor o del sabor característico del alimento	Compatibilidad empaque-alimento
Crecimiento microbiano	Deterioro de la calidad organoléptica, desarrollo de olores, aromas y sabores extraños: putrefacción, rancidez, fermentación. Riesgos de ETA (altos recuentos, toxinas), producción de CO ₂ , limo, colonias visibles	Hermeticidad de sello, vacío, barrera al oxígeno y al vapor de agua, calidad higiénica de envases y empaques
Incremento de humedad (aumento de a_w)	Crecimiento de microorganismos, actividad enzimática, oxidación de lípidos, ablandamiento, pérdida de textura, pérdida de condición crujiente, aglomeración de polvos, aumento de fragilidad de pastas	Barrera al agua, hermeticidad de sellos
Disminución de la humedad (reducción de la a_w)	Pérdida de peso neto, endurecimiento, aumento de velocidad de oxidación (por debajo de humedad de monocapa)	Barrera al agua hermeticidad de sellos
Aumento de la concentración de O ₂	Reacciones de oxidación, crecimiento de aerobios, corrosión interna de latas, pérdida de calidad de proteínas, cambios en pigmentos, destrucción de vitaminas	Barrera al agua hermeticidad de sellos
pérdida de calidad nutricional	Destrucción de vitaminas A, B, C y E, y aminoácidos	Barrera al oxígeno y al agua, vacío, exclusión de luz, aislar del contacto con superficies metálicas
Separación de fases	Ruptura de emulsiones, deterioro de la calidad organoléptica (apariencia, sabor)	
Compactación de polvos	Formación de gránulos o agregados, disminución de la solubilidad, disminución de la apariencia general	Barrera al agua hermeticidad de sellos

1.3.1 Indicadores de Deterioro

La selección de un indicador adecuado para evaluar la vida útil de un alimento exige un conocimiento profundo de las características de dicho producto. De su composición, de sus factores de conservación y de los mecanismos de deterioro más factibles e importantes en el producto. Dicho indicador debe estar estrechamente relacionado con el nivel de objetabilidad legal u organoléptico determinado para el alimento.

Entre los principales indicadores de vida útil de un alimento almacenado y envasado, están los señalados a continuación:

- Evaluación sensorial (apreciación de sabor, olor, color, textura, apariencia en general).
- Recuento de microorganismos, producción de toxinas.
- Concentración de nutrientes, calidad nutricional.
- Remanente de preservativos químicos o principios funcionales.
- Concentración de aromas, sabores o colorantes químicos.
- Color y textura del alimento medido analíticamente.
- Incremento o pérdida de humedad (nivel de la actividad de agua).
- Índices de oxidación de lípidos.
- Medición de productos de reacciones de deterioro.
- Acidez iónica y total.
- Concentración de microorganismos o permeantes.
- Cambios en el envase o empaque (pérdida de forma, corrosión, ablandamiento, decoloraciones, desprendimientos, fugas, fracturas).

En el cuadro 1.4.1 se presenta un resumen de indicadores de deterioro, utilizados para los principales grupos de alimentos (Labuza, 1982).

Cuadro 1.4.1. Principales indicadores de deterioro utilizados en el establecimiento de la vida útil.

Grupo	Indicadores
Cereales (granos) y harinas	Crecimiento microbiano (mohos visibles) Deterioro enzimático Ganancia de humedad Pérdida de capacidad de germinación Producción de CO ₂
Cereales para el desayuno	Ganancia de humedad Pérdida de condición crujiente Oxidación de lípidos Producción de hexanal (producto intermedio en la rancidez oxidativa) Prueba del ácido tiobarbitúrico Pérdida de vitaminas Fragilidad de flakes
Pastas a base de trigo	Ganancia de humedad Retrogradación de almidones Pérdida de color (reacción de lipoxidasas sobre caroteno) Fermentación de pastas luego de cocinadas Fragilidad de pastas crudas Nivel de peróxidos Oscurecimientos no enzimáticos Desarrollo de sabores rancios Pérdida de vitaminas Pérdida de aminoácidos
Snacks	Desarrollo de aromas y sabores rancios Rancidez hidrolítica y oxidativa Nivel de peróxidos Ganancia de humedad Cambios de textura (ablandamiento)
Aves refrigeradas	Crecimiento microbiano Crecimiento de patógenos Textura, desarrollo de mucosidad Desarrollo de aromas y sabores extraños Pérdida de ácido inosínico. Producción de hipoxantina Contenido de grupos sulfhídricos Pérdida de peso Nivel de peróxidos Prueba del ácido tiobarbitúrico Acidez, pH
Carnes refrigeradas	Crecimiento de microorganismos Desarrollo de mucosidades Cambios de color Cambios de aroma y sabor
Pescados refrigerados	Crecimiento de microorganismos Desarrollo de aromas y sabores fuertes Ablandamiento de textura Concentración de sustancias volátiles totales, amoníaco, hipoxantina, trimetilamina

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Continuación cuadro 1.4.1.

Productos lácteos	Crecimiento de microorganismos Desarrollo de patógenos Desarrollo de aromas y sabores extraños (ácidos, amargos, cocinados, frutales, rancios, a levadura, fermentados) Cambios de textura Pérdida de aminoácidos Pérdida de vitaminas Rancidez (peróxidos)
Productos horneados	Textura (penetración, firmeza) Rancidez (envejecimiento)
Frutas y vegetales enlatados	Pérdida de aromas y sabores Cambios de textura Pérdida de valor nutricional (vitaminas) Pérdida de color Oscurecimientos no enzimáticos
Frutas y vegetales congelados	Pérdida de vitaminas Cambios de color
Jugos concentrados	Reducción de calidad sensorial (color, olor, sabor, aroma) Pérdida de vitaminas Turbidez Crecimiento de levaduras
Café, té	Envejecimiento (cambio y pérdida de volátiles) Ganancia de humedad (aglomeración)
Especias, azúcar, sal	Crecimiento de microorganismos Pérdida de color, aroma, sabor Ganancia de humedad (aglomeración)
Carnes, vegetales y frutas deshidratados	Oxidación de lípidos Oscurecimiento (extracto etanólico, color) Pérdida de vitaminas Cambios de color, degradación de pigmentos Ganancia de humedad Concentración de O ₂ absorbido en carnes Remanencia de compuestos sulfurados (frutas)
Carne, pescado y mariscos congelados	Oxidación de lípidos (ácidos grasos libres, peróxidos) Endurecimiento de tejidos (desnaturalización de proteínas) Evaluación sensorial (aroma, color, sabor)
Frutas y vegetales frescos	Ablandamiento de la textura Cambios en acidez, pH Cambios en el contenido de azúcares Color (cambios en pigmentos naturales) Sabor y aroma Tasa de respiración Oscurecimientos superficiales Crecimiento de mohos

1.3.2 Determinación de la vida útil de un producto

La determinación precisa y consistente de la vida útil de un producto alimenticio requiere de lo siguiente:

- Acceso a equipos adecuados/infraestructura, por ejemplo, laboratorio para determinaciones microbiológicas.
- Acceso a datos apropiados/datos relevantes publicados en la literatura.
- Acceso a personal calificado/Microbiólogos, Especialistas en el área de los alimentos/especialistas de producción, etc.
- Procedimientos estandarizados/Métodos de análisis, ejemplo Organización Internacional de Métodos Estándares (ISO), AOAC, COVENIN, Estándares Británicos (BS), etc.

Los operadores de negocios de alimentos, responsables de la manufactura de productos alimenticios deben conducir estudios para investigar que los productos alimenticios cumplan con los criterios microbiológicos establecidos por la legislación de cada país, a través de la vida útil del producto. En particular, esto es aplicable para alimentos listos para comer (LPC) que son capaces de soportar el crecimiento de *Listeria monocytogenes* y otros patógenos (Guidance Note No. 18, 2005).

El estudio antes mencionado debe incluir:

- Determinación de las propiedades intrínsecas y extrínsecas del producto, tomando en consideración las condiciones de almacenamiento y procesamiento, la posibilidad de contaminación y la calidad de la vida útil.
- La consulta de literatura científica disponible y datos de investigación referentes a las características de sobrevivencia y desarrollo de microorganismos de interés.
- Cuando sea necesario con base a estos estudios, se pueden realizar otros tipos de análisis que incluye muestreo y análisis de laboratorio microbiológico, modelos matemáticos predictivos y análisis de reto microbiano.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

El estudio arriba mencionado debe tomar en consideración la variabilidad inherente a los productos alimenticios, los microorganismos en cuestión y las condiciones de almacenamiento y procesamiento. La Figura 1.5.1 muestra el árbol de decisión (ej. La mejor práctica) para la determinación de la vida útil de los productos alimenticios.

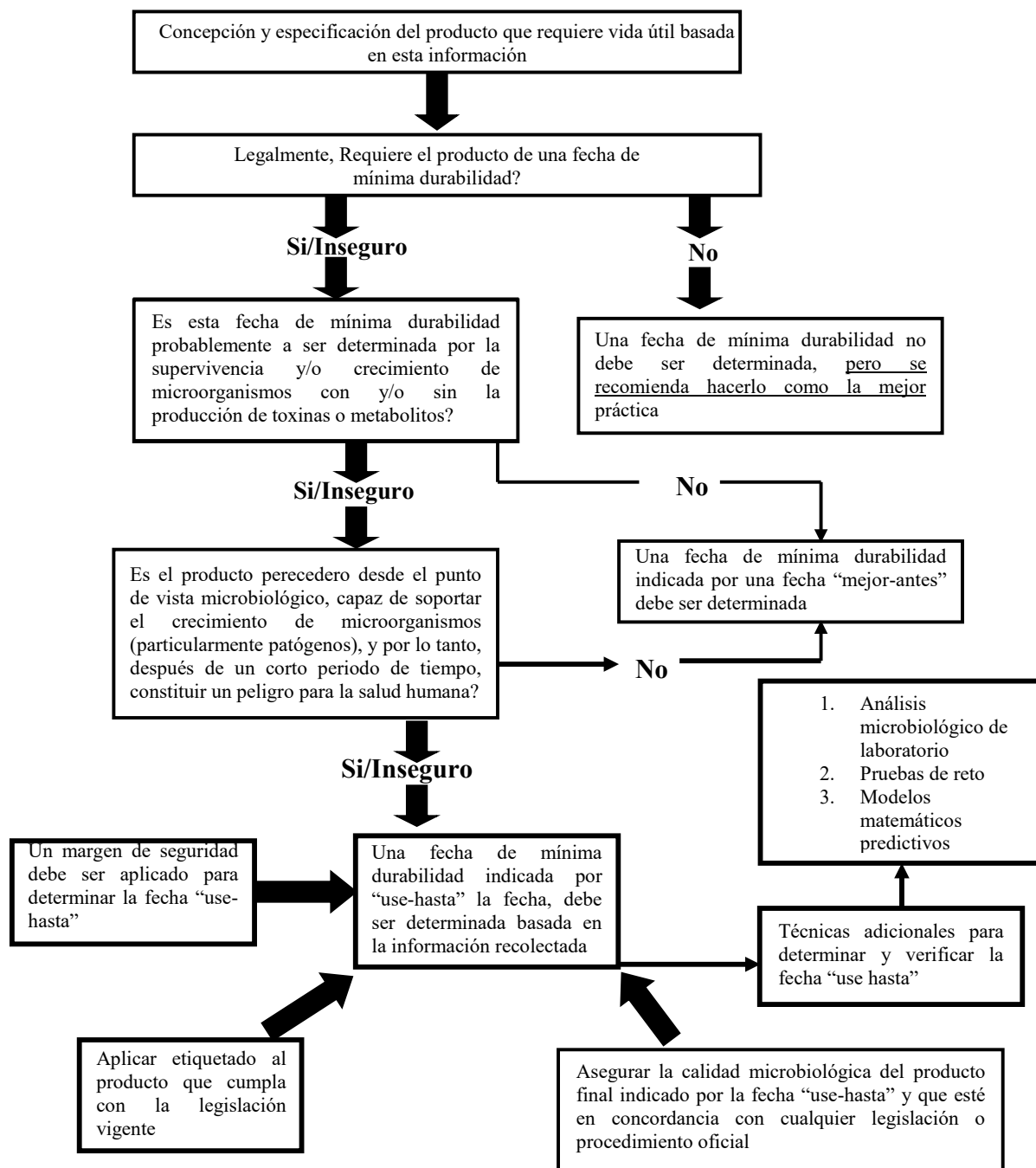


Figura 1.5.1. Determinación de la vida útil de un producto. Adaptado de Guidance Note (2005).

1.4 Propiedades intrínsecas y extrínsecas

En el cuadro 1.6.1 se resumen las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los productos alimenticios.

Cuadro 1.6.1. Propiedades intrínsecas y extrínsecas de los productos alimenticios.

Intrínsecas	Extrínsecas
Calidad microbiológica de las materias primas	Buenas prácticas de manufactura e higiénicas
Historia de la materia prima	Análisis de riesgos y puntos críticos de control (HACCP)
Formulación y composición del alimento	Procesamiento del alimento
Ensamblaje y estructura del producto	Temperatura de almacenamiento
pH	Atmósfera gaseosa
Tipo de ácido presente	Humedad relativa
Actividad de agua (aw)	Empacado
Potencial REDOX (Eh)	Prácticas de venta al detal
Estructuras biológicas	Prácticas del consumidor
Disponibilidad de oxígeno	
Constituyentes antimicrobianos	
Contenido nutricional y disponibilidad	
Microflora natural o artificial del alimento	

CAPÍTULO 2

Aplicación de Matemática Básica en la Cinética de Deterioro de Alimentos

INTRODUCCIÓN

Para predecir la vida útil de un alimento y poder colocarle la fecha de vencimiento al producto, es indispensable conocer la velocidad a la que los factores de calidad se deterioran, si es necesario, como función de las condiciones ambientales. Uno de los factores ambientales más importantes en incrementar la pérdida de calidad y de características nutricionales de la mayoría de los alimentos es la exposición a temperaturas elevadas. Entre más alta la temperatura mayor es la pérdida de calidad.

La pérdida de calidad puede deberse a algo que se está generando en el alimento (por ejemplo, microorganismos o pigmentos oscuros) o algún factor que se está perdiendo durante el almacenamiento (por ejemplo, una vitamina). La cinética de una reacción química o del cambio de un factor de calidad describe a qué velocidad se lleva a cabo esa reacción o cambio.

A continuación, se describe la forma en que se evalúa y se utiliza el efecto de la temperatura en la predicción de la vida útil de los alimentos.

2.1 Ecuaciones Matemáticas Básicas

Considérese I como la medición cuantitativa de cualquier indicador de deterioro, como los señalados en el Cuadro 1.4.1. Se ha observado que la velocidad con que aparecen o desaparece la mayoría de estos indicadores, puede ser modelado mediante la ecuación 2.1.1. La simplicidad de esta ecuación, no significa que los mecanismos de deterioro sean reacciones directas y sencillas, sino que los complejos y desconocidos mecanismos pueden ser descritos globalizadamente de tal manera (Mizrahi y Karel, 1978).

$$\frac{dI}{dt} = \pm k_T I^n \quad (2.1.1)$$

El signo positivo en esta ecuación significa que el indicador I se incrementa durante el almacenamiento (por ejemplo: desarrollo de microorganismos, concentración de peróxidos, oscurecimiento); mientras que el signo negativo implica una desaparición o inactivación del indicador (por ejemplo: pérdida de vitaminas, muerte microbiana, pérdida de calidad organoléptica, etc.).

El orden de la cinética de reacción queda determinado por el valor del exponente n, el cual suele estar entre 0 y 2, aunque la reacción de orden cero (Ecuación 2.1.1) y en especial la de primer orden (Ecuación 2.1.3) son las más comunes (Labuza, 1980). En la figura 2.1 se muestra gráficamente el orden de estas reacciones.

$$\frac{dI}{dt} = \pm k_T \quad (2.1.2)$$

$$\frac{dI}{dt} = \pm k_T I \quad (2.1.3)$$

Algunas reacciones en las que se ha logrado el ajuste a una cinética de orden cero son: Degradación enzimática en frutas y vegetales frescos, alimentos refrigerados y congelados, oscurecimiento no enzimático en cereales y lácteos deshidratados, pérdida de valor nutricional de proteínas, rancidez en pasapalos, alimentos secos y congelados. Ejemplo de reacciones de primer orden son: Rancidez en aceites y vegetales deshidratados, crecimiento y destrucción por calor de microorganismos, deterioro del sabor y olor debido a microorganismos en carnes, aves, pescado, pérdida de vitaminas. Pérdida de calidad proteica.

La estructura de la ecuación (2.1.1) indica que, si se desea conocer la velocidad con que ocurre un cambio en el indicador I en un momento dado, es necesario conocer el orden n de la reacción de deterioro, la constante de velocidad k_T y el valor de dicho indicador, a menos que la cinética sea de orden cero, en cuyo caso la velocidad de deterioro es independiente del valor actual del indicador.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

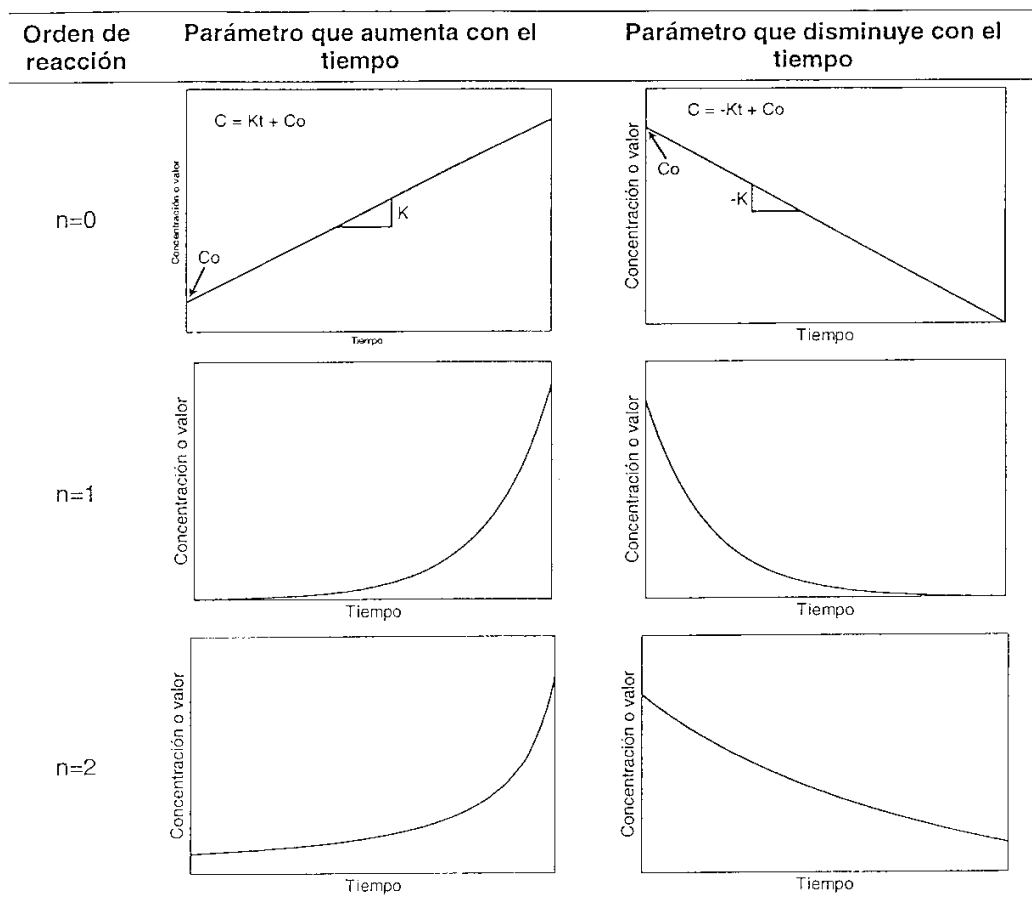


Figura 2.1. Ejemplos de orden de reacción 0, 1 y 2.

La forma integrada de la ecuación 2.1.1 conduce a las siguientes ecuaciones, dependiendo del orden de la reacción (Taoukis y Labuza, 1989):

Para cualquier orden de reacción, excepto $n = 1$

$$t = \frac{(I_t^{1-n} - I_0^{1-n})}{\pm k_T (1-n)} \quad (2.1.4)$$

$$I_t = [I_0^{1-n} \pm k_T t (1-n)]^{\frac{1}{1-n}} \quad (2.1.5)$$

Donde t es el tiempo de almacenamiento en días.

Para el caso específico de una reacción de orden cero, las ecuaciones (2.1.4) y (2.1.5) conducen a las expresiones 2.1.6 y 2.1.7:

$$t = \frac{(I_t - I_0)}{\pm k_T} \quad (2.1.6)$$

$$I_t = I_0 \pm k_T t \quad (2.1.7)$$

Para un orden de reacción $n = 1$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)}{\pm k_T} \quad (2.1.8)$$

$$I_t = I_0 \exp(\pm k_T t) \quad (2.1.9)$$

Mediante estas ecuaciones se puede determinar la vida útil de un alimento que se ha mantenido en condiciones de almacenamiento constantes, integrando la ecuación (2.1.1) hasta el valor crítico I_f del indicador:

Para cualquier orden, excepto $n = 1$:

$$\theta_s = \frac{(I_f^{1-n} - I_0^{1-n})}{\pm k_T (1-n)} \quad (2.1.10)$$

Para el caso de orden $n = 0$:

$$\theta_s = \frac{(I_f - I_0)}{\pm k_T} \quad (2.1.11)$$

Para el caso de orden $n = 1$:

$$\theta_s = \frac{\ln(I_f - I_0)}{\pm k_T} \quad (2.1.12)$$

I_0 : es la concentración o medida cuantitativa inicial de cualquier indicador de deterioro de la calidad de un alimento almacenado.

I_f : es la concentración o medida cuantitativa crítica de cualquier indicador de deterioro de la calidad de un alimento almacenado.

2.2 Efecto de los factores ambientales y de composición más importantes sobre los parámetros cinéticos

Parámetro que depende de la influencia de una gran cantidad de factores, los cuales pueden ser agrupados en dos categorías (Gilbert, 1985):

2.2.1 Factores ambientales: constituidos por propiedades y condiciones del entorno que rodea al alimento:

- Temperatura
- Humedad relativa
- Incidencia y cantidad de luz
- Composición de la atmósfera (porcentajes CO_2 , O_2 y N_2)
- Forma y tamaño del empaque o envase
- Propiedades del empaque: permeabilidad, migración de componentes, opacidad, reactividad con el alimento, disolución de componentes del alimento, estabilidad durante el almacenamiento, resistencia física.
- Migración de componente del material de empaque o envase
- Composición del microentorno (vacío, porcentajes de CO_2 , O_2 y N_2).
-

2.3 Factores de composición: Son propiedades inherentes al alimento mismo

- Contenido de humedad, actividad de agua
- Acidez iónica y acidez titulable
- Potencial de oxido-reducción
- Actividad química y enzimática
- Actividad microbiológica
- Presencia de aditivos y conservadores
- Composición del alimento: contenido de proteínas, lípidos, carbohidratos, ácidos orgánicos, micronutrientes, cloruro de sodio.
- Propiedades de transferencia de masa y calor: Difusividad másica, difusividad térmica, capacidad calorífica, conductividad térmica, densidad, porosidad.
- Grado de añejamiento, maduración.

2.4 Efecto de la temperatura

Se han propuesto diferentes modelos matemáticos, ya sea empíricos o con bases termodinámicas sólidas, para explicar el efecto de la temperatura sobre la constante cinética k_T (Labuza, 1980; Nelson y Labuza, 1994):

Modelo de teoría de colisión:

$$k_T = T^{0.5} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.1.13)$$

Modelo del complejo activado:

$$k_T = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (2.1.14)$$

Modelo de Williams , Landel y Ferry (WLF):

$$k_T = \frac{k_{ref} [C_2 + (T - T_{ref})]}{[-C_1(T - T_{ref})]} \quad (2.1.15)$$

En esta ecuación, usualmente la temperatura de referencia es igual a la temperatura de transición vítreo (T_g), siempre que a este valor de referencia la velocidad de deterioro sea significativa. De lo contrario puede seleccionarse cualquier otra condición de referencia.

Modelos empíricos:

$$k_T = C_1 + C_2 T \quad (2.1.16)$$

$$k_T = C_1 T C_2 \quad (2.1.17)$$

$$k_T = \frac{C_1}{(C_2 - T)} \quad (2.1.18)$$

2.5 Influencia de la temperatura en la constante (k)

A nivel molecular, para que una reacción ocurra las moléculas deben chocar. Cuanto más grande es el número de colisiones que ocurren por segundo, tanto mayor es la velocidad de reacción. Por esa razón, a medida que la concentración de moléculas de reactivo aumenta, el número de colisiones crece, lo que origina un aumento de la velocidad de reacción. Así mismo, al subir las temperaturas las velocidades moleculares aumentan y las moléculas chocan con más fuerza (más energía) y frecuencia, con lo cual la velocidad de reacción aumenta. Sin embargo, las moléculas deben estar orientadas de cierta forma durante las colisiones para que ocurra una reacción, por lo que solo una fracción de las colisiones desembocan en reacción. Además, las moléculas deben poseer cierta cantidad mínima de energía para reaccionar, conocida como energía de activación. Esta energía proviene de la energía cinética de las moléculas que chocan. Si las moléculas se mueven demasiado despacio,

con energía cinética insuficiente, simplemente rebotan unas con otras sin originar la reacción química.

En 1897 Arrhenius observó que, en casi todas las reacciones, el aumento de la velocidad con la temperatura no es lineal. Descubrió que, en su mayor parte, los datos de reacción obedecían a la siguiente ecuación o modelo de Arrhenius:

$$k_T = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.1.19)$$

Donde,

k_0 : Factor de frecuencia

E_a : Energía de activación (kcal/mol)

R : constante universal de los gases (1,987 kcal/mol °K)

T : temperatura del alimento (°K)

La ecuación de *Arrhenius* es la más utilizada, debido a su sencillez y amplia aplicabilidad. Mediante su uso es posible calcular el valor de la constante k_T para otra temperatura de almacenamiento, requiriéndose conocer la energía de activación E_a y el valor de la constante k_T para una temperatura T cualquiera.

La energía de activación es una medida de la cantidad de energía necesaria para que proceda la reacción de deterioro. Por su parte el factor de frecuencia k_0 puede entenderse como la probabilidad de que una molécula del indicador de deterioro con energía superior o igual a E_a efectivamente proceda con la reacción de deterioro.

Conforme a la magnitud de E_a aumenta, K disminuye porque la fracción de moléculas con la energía necesaria para reaccionar es más pequeña.

Aplicando logaritmos a ambos lados de la ecuación (2.1.19) se obtiene la ecuación de una línea recta con la cual es posible evaluar el valor de la energía de activación (ver Fig. 2.1.):

$$\log k = \log k_0 - \frac{E_a}{2,303R} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.1.19a)$$

Si a esta ecuación se le resta la ecuación equivalente para una K de referencia (Kref) a una temperatura de referencia (Tref) se obtiene:

$$\frac{\log k}{K_{ref}} = -\frac{E_a}{2,303R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.1.19b)$$

Con esta ecuación es posible calcular la constante de velocidad de reacción a cierta temperatura, cuando se conoce la energía de activación y el valor de la constante de velocidad de reacción a la temperatura de referencia.

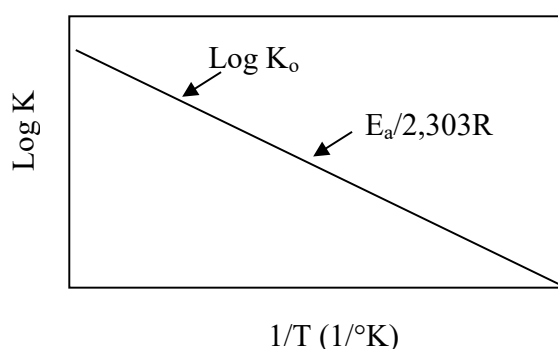


Figura 2.2. Relación de la constante de velocidad de reacción con la temperatura.

En el Cuadro 2.1 se presentan valores típicos de la energía de activación para algunas reacciones importantes en alimentos (Taoukis y Labuza, 1989), Cuadro 2.2, se detallan las Temperaturas recomendadas para pruebas aceleradas de estabilidad, mientras que en el Cuadro 2.3 se resumen los parámetros cinéticos en ejemplos de alimentos almacenados (Labuza, 1982).

Cuadro 2.1. Valores típicos de la energía de activación E_a

Reacción	E_a (kcal/mol)
Reacciones enzimáticas	10-15
Hidrólisis	10-15
Oxidación de lípidos	10-25
Reacciones químicas	10-30
Pérdida de nutrientes	20-30
Oscurecimiento no enzimático	25-50
Crecimiento de microorganismos	20-60
Destrucción de esporas	60-80
Destrucción de células vegetativas	50-150
Desnaturalización de proteínas	80-120

Ejemplo 2.1. Cálculo de la energía de activación:

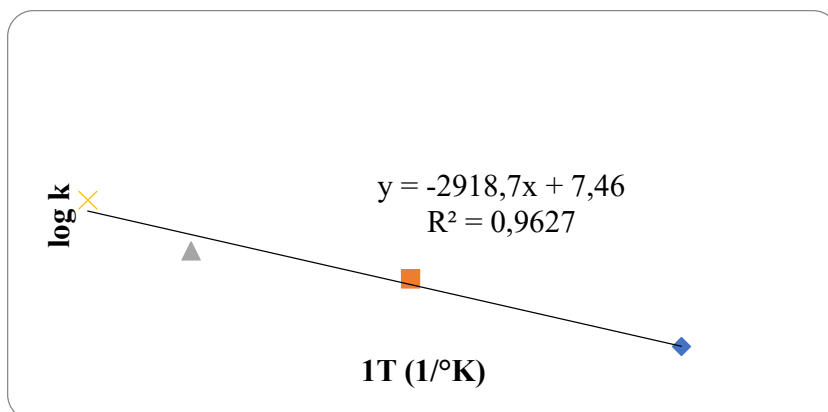
Para la acidez de la grasa de coco deshidratado almacenado en un empaque laminado se reportaron los valores de K a diferentes temperaturas:

Temperatura (°C)	1/T (1/°K)	K (días)	Log K
5	0,00360	0,000894	-3,049
22	0,00339	0,004175	-2,379
37	0,00322	0,007948	-2,100
45	0,00314	0,025339	-1,596

Determine la ecuación del log K en función del recíproco de la temperatura absoluta y a partir de la pendiente determine el valor de la energía de activación para la hidrólisis de la grasa de coco.

Solución:

Grafique en Excel el log k vs 1/T y determine la pendiente de la recta como sigue:



La pendiente de la recta = 2918,7 = $E_a/(2,303 \cdot R)$ y $R = 1,987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$

Resp. $E_a = 13.356,15 \text{ cal/mol}$ o $13,40 \text{ Kcal/mol}$

Combinando las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.19), es posible desarrollar una metodología simple para estimar la concentración o valor del indicador de deterioro, luego de un almacenamiento en condiciones de temperatura variable. En consecuencia, cuando la temperatura T es una función de tiempo de almacenamiento, la integración matemática de la ecuación (2.1.1) lleva las siguientes expresiones matemáticas:

Para cualquier orden, excepto $n = 1$:

$$\frac{\pm (I_t^{1-n} - I_0^{1-n})}{1-n} = k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (2.1.20)$$

$$\pm (I_t - I_0) = k_0 \int_0^t \left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (2.1.21)$$

$$\pm \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (2.1.22)$$

2.6 Efecto de las propiedades del alimento

Se han reportado diferentes tipos de relaciones entre los parámetros cinéticos y el contenido de humedad (m) o la actividad de agua (a_w) (Labuza, 1972; Wanninger, 1972; Haralampu y Karel, 1983; Mishkin *et al.*, 1983; Singh *et al.*, 1983; Mishkin *et al.*, 1984; Kaanane y Labuza, 1985; Ibarz *et al.*, 1989). Estas expresiones de carácter empírico (se presentan algunos ejemplos en las ecuaciones 2.1.23 a 2.1.34), permiten tener modelos simples a ensayar en el estudio de estabilidad de un alimento específico bajo distintas condiciones iniciales de humedad, o en situaciones en las que la humedad varía durante el almacenamiento. La proporcionalidad entre la constante k_T y la a_w se mantiene en casi todo el intervalo de actividad de agua, excepto en reacciones de oscurecimiento enzimático y oxidaciones de lípidos, en las cuales al superar la región de alimentos de humedad intermedia, es posible la reducción de la velocidad de deterioro debido al efecto de dilución de las especies reactantes (Bell y Labuza, 1994).

$$k_T = C_1 + C_2 a_w \quad (2.1.23)$$

$$\ln k_T = C_1 + C_2 a_w \quad (2.1.24)$$

$$\ln K_T = \ln k_0 = C_1 a_w + C_2 a_w - E_a/RT \quad (2.1.25)$$

$$\ln K_T = C_1 + C_2/a_w \quad (2.1.26)$$

$$\ln k_0 = C_1 + C_2/C_2 m + C_3 m^2 \quad (2.1.27)$$

$$\ln k_0 = C_1 \ln m + C_2 \quad (2.1.28)$$

$$\ln k_0 = C_1 + C_2 a_w \quad (2.1.29)$$

$$E_a = C_1 + C_2m + C_3m^2 + C_4m^3 \quad (2.1.30)$$

$$E_a = C_1 - C_2m \quad (2.1.31)$$

$$\ln E_a = C_1 + C_2a_w \quad (2.1.32)$$

$$\ln k_T = C_1 + C_2B_x + C_3B_x^2 + C_4B_x^3 \quad (2.1.33)$$

$$E_a = C_1 + C_2B_x + C_3B_x^2 + C_4B_x^4 \quad (2.1.34)$$

El efecto del pH en las constantes cinéticas también ha sido enfrentado de la misma manera empírica, pudiéndose ensayar correlaciones semejantes a las señaladas en las ecuaciones 2.1.23 a 2.1.34. Mediante técnicas de regresión múltiple y polinomial se ha encontrado factible la predicción de parámetros cinéticos en función de varios factores combinados. Por ejemplo, evaluando la cinética de la pérdida de lisina y metionina en un alimento modelo se han reportado ecuaciones como la 2.1.35 y la 2.1.36, que representan a los parámetros cinéticos en función de factores de composición como porcentajes de azúcar, proteína, lípidos, sal y actividad de agua:

$$\ln k_T = f(G, G^2, a_w, a_w^2, P, P^2, I, I^2, S, S^2, SG, SG^2, LG, PG, Saw, Ga_w) \quad (2.1.35)$$

$$E_a = f(G, G^2, a_w, a_w^2, P, P^2, L, L^2, S, S^2, SG, LG, PG, Sa_w, Ga_w) \quad (2.1.36)$$

El desarrollo de polinomios también ha sido una aproximación utilizada por diferentes autores para predecir el crecimiento o inactivación de microorganismos en alimentos almacenados, por ejemplo, Davey y Daughtry (1995) logran expresar la constante cinética de primer orden y el tiempo de latencia en función de tres factores ecológicos claves en el crecimiento de *Salmonella*: temperatura, sal y pH.

$$\ln k_T = C_1 + C_2/T + C_3T^2 + C_4S + C_5S^2 + C_6pH + C_7pH^2 \quad (2.1.37)$$

$$\ln (I/t_1) = C_1 + C_2/T + C_3/T^2 + C_4S + C_5S^2 \quad (2.1.38)$$

Baker y Griffith (1993) desarrollaron expresiones polinomiales de segundo orden (con coeficientes de determinación entre 0,82 y 0,94) para predecir el crecimiento y la producción de toxinas de *B. cereus*, correlacionando el logaritmo de la vida útil del alimento (definida esta vida útil como el tiempo necesario para que el recuento alcance 3×10^6 ufc/ml) con variables como la temperatura, pH, la actividad de agua, el porcentaje de almidón, la concentración de glucosa, y sus respectivas interacciones. El mismo tipo de estudios ha sido presentado por Guerzoni *et al.* (1990) en la predicción de la vida útil de alimentos a base de frutas expuestas al crecimiento de levaduras, al correlacionar el tiempo de vida útil (entendido como el tiempo requerido para registrar un conteo de 10^6 ufc/ml) versus el pH, la actividad de agua y la concentración de ácido benzoico.

2.7 Diseños de estudios acelerados de vida útil

2.7.1 Determinación del valor de vida útil

Los valores de vida útil en alimentos pueden determinarse de diferentes maneras, pueden utilizarse valores publicados en libros o valores publicados en Internet, siempre y cuando sean de publicaciones reconocidas y de prestigio internacional. Este método tiene el problema que de que dichos valores se refieren a condiciones muy diferentes a las propias.

Las quejas de los consumidores también orientan en cuanto a posibles valores de vida útil de un alimento en particular.

Otra forma es hacer ensayos experimentales, ya sea realizando estudios de almacenamiento o estudios acelerados de vida útil.

Los estudios de almacenamiento consisten en almacenar el producto bajo condiciones controladas a la temperatura de comercialización del mismo, durante el tiempo necesario hasta que sus características de calidad indiquen que ha llegado a su fin su vida útil. Durante este tiempo se miden las variables consideradas como más importantes, a intervalos de tiempo definidos, hasta el fin del estudio. Este método es muy exacto pero presenta la desventaja de que en productos no perecederos es muy largo y brinda un dato de vida útil únicamente a la temperatura a la que se hizo el producto.

Los estudios acelerados de vida útil consisten en almacenar el producto bajo condiciones controladas a diferentes temperaturas, mayores que la de comercialización del mismo, de modo que las cinéticas de las reacciones de deterioro se aceleren y se obtenga un valor de vida útil en un tiempo más corto. Este método es tan exacto como se desee mediante el diseño experimental que se utilice, se obtienen valores de vida útil a diferentes temperaturas, a un tiempo relativamente corto, y es posible calcular parámetros como el Q_{10} . Tiene la desventaja de que es mucho más costoso que los métodos descritos anteriormente.

2.7.2 Guía para la planeación de las pruebas de estudios acelerados

El primer paso es cuestionarse sobre el propósito para hacer la prueba, de manera que se tenga claro el objetivo del estudio.

Se debe ser específico en la formulación del experimento; por ejemplo, evaluar efectos de la temperatura, de la humedad, de la protección del empaque o la composición del producto. Se debe tener claro si se quiere evaluar los efectos independientemente o interrelacionados.

Establecer un diseño experimental tan simple como sea posible, esto porque facilita la interpretación final de los resultados, así como disminución del costo.

Es mejor conducir un experimento pequeño que uno complejo con resultados poco confiables.

Se debe recordar que las pruebas de laboratorio solo simulan las condiciones de campo, otras condiciones como transporte, movimiento y cambios de presión, raramente son duplicadas. Las fluctuaciones de temperatura tienen efectos únicos que no se pueden duplicar en el laboratorio. Esto no permite predicciones exactas.

Las pruebas en el campo pueden parecer rudimentarias, pero requieren planes logísticos para colocación y recuperación de muestras y no permiten un análisis detallado por variables, pero dar resultados aceptables en global.

Por último, una de las consideraciones más importantes, pero que se olvidan más frecuentemente, es mantener un control.

Si bien a través de los ensayos de vida útil acelerados se puede obtener una visión clara del comportamiento del producto durante el almacenamiento, la utilización de temperaturas altas puede provocar efectos significativos que distorsionan la predicción (Koper, 1994):

- Al aumentar la temperatura, pueden ocurrir cambios de fase que aceleran ciertas reacciones.
- Los carbohidratos en estado amorfo pueden cristalizar a temperaturas altas.
- El a_w de los alimentos puede aumentar, lo que causaría un aumento en la razón de reacción y una sobre-predicción de la verdadera vida útil a temperaturas más bajas.
- Durante la congelación utilizada para almacenar muestras control, los reactantes se concentran en el líquido no congelado, ocurriendo una razón mayor de pérdida de calidad y causando errores en la predicción.
- Si dos reacciones con valores de Q_{10} diferentes causan pérdidas de calidad en el alimento, aquel con el Q_{10} mayor puede predominar a temperaturas altas, pero bajo condiciones normales de almacenamiento un mecanismo diferente puede predominar.
- La solubilidad de los gases (oxígeno) en grasa y agua decrece 25% por cada 10°C que aumente la temperatura. Una reacción oxidativa puede disminuir la razón si la disponibilidad de oxígeno es un factor limitante. A temperaturas mayores, la razón será menor que la teórica y resultará en una subpredicción de la vida útil a temperaturas normales.
- La permeabilidad a los gases y vapor de agua de los materiales flexibles de empaque aumenta con la temperatura, por lo cual reacciones dependientes de estos favorecerse aún más.
- El material de empaque también tiene su propia vida útil, que depende de las condiciones de almacenamiento. El fin de la vida útil del producto podría confundirse con el efecto que produce el fin de la vida útil del material.

2.8 Estudio en condiciones aceleradas

Un alimento que tiene una vida útil de 18 meses a 22°C, a 40°C tendrá una vida útil de:

Q_{10}	Vida útil a 40°C (meses)
2	5,4
3	2,5
4	1,5
5	1,0

El problema es que previamente se desconoce el valor de Q_{10} .

2.9 Frecuencia de las pruebas analíticas

A mayor temperatura de almacenamiento mayor será la frecuencia de realización de la prueba analítica. Para la mayoría de los productos alimenticios es común realizar las pruebas analíticas semanales, al menos que se conozca el Q_{10} (Sewald and DeVries, 2003).

Labuza(1982) desarrolló la siguiente ecuación para determinar la frecuencia de las pruebas analíticas:

$$f_2 = f_1 \times Q_{10}^{\Delta/10} \quad (2.1.39)$$

Donde, f_1 es el tiempo entre pruebas a la temperatura más alta, f_2 es el tiempo a la temperatura más baja y Δ es la diferencia en grados centígrados entre las dos temperaturas. Para un producto con un Q_{10} de 2, analizado cada semana a 30°C, la frecuencia a 20°C será:

$$f_2 = 1 \times 2^{10/10} = 2 \text{ o } f_2 = 2 \text{ semanas.}$$

2.10 Modelos matemáticos utilizando el concepto Q_{10}

Con el objeto de predecir el efecto de la temperatura de almacenamiento, tanto en alimentos como productos farmacéuticos, es común el uso del factor de aceleración Q_{10} , el cual indica el número de veces en que se modifica la velocidad de una reacción de deterioro cuando la temperatura varía 10°C (ecuación 2.1.39). En el Cuadro 2.3 se presentan valores experimentales de Q_{10} y de vida útil de algunos alimentos (Labuza, 1982).

$$Q_{10} = \frac{\left(\frac{dI}{dt}\right)_{(T+10)}}{\left(\frac{dI}{dt}\right)_{(T)}} \quad (2.1.40)$$

Conociendo que el tiempo de vida útil es inversamente proporcional a la rapidez del deterioro (ecuaciones 10, 11 y 12), la expresión (2.1.40) constituye una ecuación equivalente para el factor aceleración Q_{10} :

$$Q_{10} = \frac{\theta_{S(T)}}{\theta_{S(T+10)}} \quad (2.1.41)$$

A partir de estos conceptos es posible desarrollar una ecuación como la (2.1.42), que permite estimar el tiempo de vida útil para un cambio de temperatura cualquiera, distinto de 10°C , a partir de unas condiciones conocidas o referencia:

$$\theta_S = \theta_{S(T_{ref})} Q_{10}^{(T_{ref}, T, T_t)} \quad (2.1.42)$$

Utilizando la energía de activación es posible determinar el factor de aceleración, como lo indica la ecuación (2.1.43). Esta relación matemática indica que realmente el factor Q_{10} no es un valor constante sino que depende de la temperatura elegida para su cálculo. No obstante

desde el punto de vista práctico y siempre dentro de un intervalo de temperatura excesivamente amplio (30°C), se puede considerar el valor como una constante.

$$\log Q_{10} = \frac{2.189E_a}{T(T+10)} \quad (2.1.43)$$

(En esta ecuación la energía de activación debe ir en cal/mol y la temperatura absoluta).

Como puede observarse en la ecuación (2.1.43), el parámetro Q_{10} es una función tanto de la naturaleza de la reacción (E_a) como de la temperatura en °K (Waletzko y Labuza, 1976).

A pesar de que las altas temperaturas aceleran las reacciones químicas, se debe tener precaución en la interpretación de los resultados, debido a que a alta temperatura el modo de deterioro puede cambiar si una de las reacciones es acelerada más que la otra (ejemplo, tiene mayor E_a). Además, la grasa puede derretirse en el producto y causar otros cambios (Waletzko y Labuza, 1976). Sin embargo, el uso de altas temperaturas es la manera más fácil de acelerar las pruebas de vida útil en alimentos.

Labuza (1979), empleando el concepto Q_{10} presentó un procedimiento para obtener un valor efectivo de la constante cinética en caso de un alimento almacenado en condiciones de temperatura regularmente fluctuante (ecuación 2.1.44). El autor propone el cálculo de un factor de corrección (Γ_S), el cual multiplica la constante cinética k_m , calculada esta última a la temperatura promedio de la historia oscilante (T_m), lo que permite conocer el valor efectivo de la constante k_T . Tal factor de corrección puede ser estimado mediante las expresiones 2.1.45 y 2.1.46, para ondas cuadradas y sinusoidales respectivamente.

$$k_T = k_m \times \Gamma_S \quad (2.1.44)$$

$$\Gamma_S = 0.5 \left[Q_{10}^{0.10a(T_m-10)/(T_m-a)} + Q_{10}^{-0.10a(T_m-10)/(T_m-a)} \right] \quad (2.1.45)$$

$$\Gamma_S = 1 - (a \ln Q_{10})^2 / 400 + (a \ln Q_{10})^4 / 6400 + (a \ln Q_{10})^6 / 23400 \quad (2.1.46)$$

Otras ecuaciones de utilidad:

Tiempo de vida media ($t^{1/2}$, t_{50}):

$$\text{Reacción de orden cero: } t^{1/2} = 0,50I_0/k_T \quad (2.1.47)$$

$$\text{Reacción de orden uno: } t^{1/2} = 0,693/k_T \quad (2.1.48)$$

Tiempo t_∞ :

$$\text{Reacción de orden cero: } t_\infty: 0,1I_0/k_T \quad (2.1.49)$$

$$\text{Reacción de orden uno: } t_\infty: 0,105I_0/k_T \quad (2.1.50)$$

Relación entre z y E_a (Diferencia entre T_1 y T_2 no mayor de 30°C):

$$z = \ln(10)^{(T_1-T_2)/(E_a/R)} \quad (2.1.51)$$

Relación entre D_T y k_T (sólo valido para primer orden):

$$D_T = \ln(10)/k_T \quad (2.1.52)$$

Relación entre Q_{10} y z :

$$Q_{10} = 10^{10/z} \quad (2.1.53)$$

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Cuadro 2.2. Temperaturas recomendadas para pruebas aceleradas de estabilidad.

Alimentos	Temperaturas (°C)			
Cereales	25	30	40	50
Productos congelados	-18	-15	-10	-5
Productos enlatados	25	30	40	50
Productos horneados	25	35	45	55
Salsas	25	30	35	40
Vegetales deshidratados	25	30	40	50
Alimentos de humedad intermedia	25	30	40	50
Productos refrigerados	0	5	10	15
Refrescos	25	30	35	40

En el cuadro 2.3, se presentan los parámetros cinéticos y vida útil de algunos alimentos.

Cuadro 2.3. Parámetros cinéticos y vida útil de algunos alimentos.

Alimento	k_T (días ⁻¹)	E_a (kcal/mol)	Q_{10}	θ_s (días)	Indicador Condiciones
Arroz (granos)		39,5	11,1	210	Crecimiento visible de mohos. 17% de humedad relativa. 10°C
Arroz (granos)		9,3	1,8	7	Crecimiento visible de mohos. 24% de humedad relativa. 10°C
Cebada (granos)		30,7	6,5	840	Crecimiento visible de mohos. 16% de humedad relativa. 10°C
Cebada (granos)		14,1	2,4	35	Crecimiento visible de mohos. 23% de humedad relativa. 10°C
Trigo (granos)		39	11,0	210	Crecimiento visible de mohos. 17% de humedad relativa.

Trigo (hojuelas)	0,075	14,5	2,1	70	Hexanal (5 ppm), envaso en vidrio. 37°C
Maíz (hojuelas)	0,048	19,9	2,8	77	Hexanal (5 ppm), envaso en vidrio. 37°C
Avena (hojuelas)	0,030				Hexanal (5 ppm), envaso en vidrio. 37°C
Espagueti	0,0009	4,48	1,29	1000	Evaluación sensorial
Papas fritas (hojuelas)				37	Ganancia de humedad, empaque de celofán. 37°C
Papas fritas (hojuelas)				90	Oxidación de lípidos, enlatadas. 37°C
Maní sin concha				150	Oxidación, 25°C
Pollo fresco		30	7,3	7	Crecimiento microbiano

Continuación cuadro 2.3.

Pollo congelado			7	360	Desarrollo de olor, - 18°C, empacado al vacío
Pollo congelado			7	180	Desarrollo de olor, - 18°C, empacado termoencogible
Pollo congelado			7	50	Desarrollo de olor, - 18°C, empaque de papel
Carne de res		18	3,3	6	Crecimiento microbiano, 5°C
Carne de res molida		8	1,7	3	Crecimiento microbiano, 5°C
Cochino		27	6,0	4	Crecimiento microbiano, 5°C
Carne de res				19	Crecimiento microbiano, 5°C. Atmósfera 15% CO ₂ - 85% O ₂
Pescado		26	6,0	16	Crecimiento microbiano, 0°C
Camarón			5,0	7	Crecimiento microbiano, 0°C

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Leche completa pasteurizada		17,7	3,1	10	Crecimiento microbiano. 4°C
Leche completa esterilizada		8,5	1,7	150	Sabor. 25°C
Leche en polvo		11,4	2,1	500	Sabor. 25°C
Margarina		10,0	1,9	140	Pérdida 25% Vit. A. 21 °C
Pan blanco	0,343	8,8	1,7	2	
Durazno		10,4	1,8	450	Apariencia general. Enlatado. 25°C
Maíz		7,2	1,5	1800	Pérdida de 50% sabor, enlatado. 25 °C
Ensalada de frutas		10,4	1,9	600	Pérdida de 50% apariencia general, enlatado. 25°C
Tomate		11,4	1,9	1500	Pérdida de 50% apariencia general, enlatado. 25°C
Zanahoria congelada		34,5	3,5	160	Evaluación general, - 10°C
Champiñón congelado		15,6	3,2	90	Evaluación general, - 10°C
Naranja concentrado		19,8	4,5	150	Sabor -10°C
Naranja jugo			26,0	10	Crecimiento de levaduras (Io = 1000 ufc/ml), 4 °C
Naranja jugo			8,0	20	Crecimiento de levaduras (Io = 1000 ufc/ml), 4 °C
Café molido		13,3	2,2	300	Enlatado, 21°C
Té		8,03	1,6	540	En bolsa, 21°C
Papa deshidratada	0,0033	17,6	2,9	270	50% pérdida vit. C, 25°C
Espinaca deshidratada	0,0009	21	2,8	20	Perdida de clorofila aw = 0,62, 37°C
Cebolla deshidratada	0,0012	18	3,0	360	50% pérdida vit. C, empacada al vacío, 25°C

2.11 Limitaciones, errores y problemas en el cálculo de los parámetros cinéticos (Labuza y Schmidl, 1985):

- Se supone que durante el almacenamiento todos los factores, tanto de composición como ambientales, permanecen controlados. En caso de factores de composición, esto no se cumple realmente ya que es imposible que un alimento cambie en algo sus propiedades durante el almacenamiento.
- Se debe garantizar un error menor de 10% en las técnicas analíticas o sensoriales, para minimizar los errores en la predicción.
- Se supone que, al cambiar la temperatura, los mecanismos de deterioro siguen siendo los mismos sólo que más o menos acelerados. En realidad, al variar la temperatura puede suceder que, en lugar de cambiar la velocidad del deterioro, sean otros los mecanismos. Al aumentar la temperatura los carbohidratos pueden pasar de estado amorfo a cristalino, la actividad de agua suele incrementarse: disminuye la solubilidad de los gases, aumenta la tasa de transferencia de materia a través de empaques, aumenta la posibilidad de desnaturalización de proteínas, las grasas pueden fundirse disminuyendo la viscosidad del producto, al congelarse el alimento, los solutos reactantes se concentran en la fase líquida no congelada. Todo esto puede conducir a errores muy importantes de interpretación, por lo que se recomienda utilizar intervalos de temperatura del orden de 30°C y no incluir cambio de fase debido a la congelación.
- Un mismo tipo de deterioro puede ocurrir por dos o más mecanismos, cada uno de ellos con sus respectivos parámetros cinéticos. Al variar la temperatura, es posible entonces observar curvas de estabilidad quebradas, dependiendo de que mecanismo predomina a una determinada temperatura.

CAPÍTULO 3

APLICACIÓN DE LA CINÉTICA DE DETERIORO EN LA PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE ALIMENTOS ALMACENADOS

INTRODUCCION

En este capítulo se presentan ejercicios resueltos de vida útil de alimentos almacenados a diferentes temperaturas, aplicando la ecuación de Arrhenius para vida útil acelerada. Además, se estudia la metodología del punto de corte para predecir la vida útil de alimentos tomando en consideración la opinión de los consumidores y utilizando un panel entrenado.

Ejercicio 3.1

Predicción de la vida útil de una bebida carbonatada usando la temperatura como factor de aceleración

Una compañía de alimentos ha formulado una bebida carbonada procesada térmicamente, que contiene vitaminas seleccionadas como ingredientes. El producto fue empacado en un envase no permeable. Pruebas realizadas en el producto revelaron que el contenido de ácido pantoténico fue el atributo que se degradó más rápidamente en esta matriz particular del producto, el cual tenía un bajo pH. Se generaron datos sobre la pérdida de ácido pantoténico en el producto almacenado a tres (3) temperaturas diferentes, como se indica en el Cuadro 3.1.1 Estos datos fueron introducidos en un programa computacional, el cual utiliza un software estadístico.

El departamento de mercadeo de la empresa estableció como criterio de vida útil de la bebida un tiempo de 180 días con una concentración final de ácido pantoténico de 2,08 mg/100g.

Utilizando un procedimiento iterativo (regresión no lineal), el programa calcula las tres constantes (C_o , k_o y E_a) que son usadas en las ecuaciones predictivas que se detallan a continuación:

Cuadro 3.1.1. Contenido de ácido pantoténico en una bebida fortificada a diferentes condiciones de almacenamiento.

T(°C)	días	mg/100g
40	7	2,44
	14	2,24
	21	1,80
	28	1,53
	35	1,41
30	14	2,68
	28	2,23
	42	2,10
	56	1,90
	70	1,83
	84	1,61
20	28	2,64
	56	2,50
	84	2,43
	112	2,42
	140	2,10
	168	2,00

Paso 1: definir las ecuaciones predictivas a ser utilizadas:

Por tratarse de que el indicador de deterioro es una vitamina, las ecuaciones predictivas corresponden a reacciones de primer orden o velocidad decreciente:

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Modelo matemático para determinar el contenido de ácido pantoténico para cualquier tiempo y temperatura:

$$C_{\text{final}} = C_o(\exp(-k_o \cdot t \cdot \exp(-E_a/RT))) \quad (3.1)$$

Modelo matemático para determinar el tiempo (vida útil) para el nivel deseado de ácido pantoténico:

$$t = \ln(C_o/C_{\text{final}})/k_o \cdot \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (3.2)$$

Modelo matemático para determinar el factor de aceleración (Valor Q_{10}):

$$\log 10^{Q_{10}} = \frac{2,1898E_a}{(T)(T + 10)} \quad (3.3)$$

Definición de términos:

C_{final} : Contenido de ácido pantoténico (mg/100g).

C_o : Concentración inicial de ácido pantoténico (mg/100g), calculado por el modelo.

t: Tiempo en días.

K_o : Factor pre-exponencial, calculado por el modelo.

E_a : Energía de activación, calculada por el modelo en cal/mol.

R: constante de los gases: 1,987 cal/mol^{°K}.

Temperatura en ^{°K}.

Q_{10} : Factor de aceleración para cada 10^{°C} de incremento de la temperatura.

Paso 2: Determinar las constantes C_o , K_o y E_a , mediante uso de una regresión no lineal con el Software Estadístico STATISTICA v. 7.0, teniendo presente que la temperatura de almacenamiento debe ser convertida a grados absolutos (^{°K}), el resultado del análisis arroja lo siguiente:

$C_0 =$	2,855911E+00 mg/100g
$K_0 =$	9,629198E+12
E_a	20994,64 cal/mol

Paso 3: Una vez determinado el valor de las constantes, se usa una hoja de cálculo de Excel para determinar C_{final} , tiempo (t) de vida útil y factor de aceleración (Q_{10}), empleando las ecuaciones 3.6.1, 3.6.2 y 3.6.3.

Tiempo predicho de vida útil = $t = 154$ días (Ecuación 3.6.2)

$C_{\text{final}} = 2,08$ mg/100g

$Q_{10} = 3,29$ a la temperatura de referencia de 20°C

Paso 4: Luego de predecir la vida útil para cada temperatura de almacenamiento; se grafica el tiempo de vida versus la temperatura de almacenamiento. Esta grafica es válida en un rango de temperatura entre 20 y 30°C .

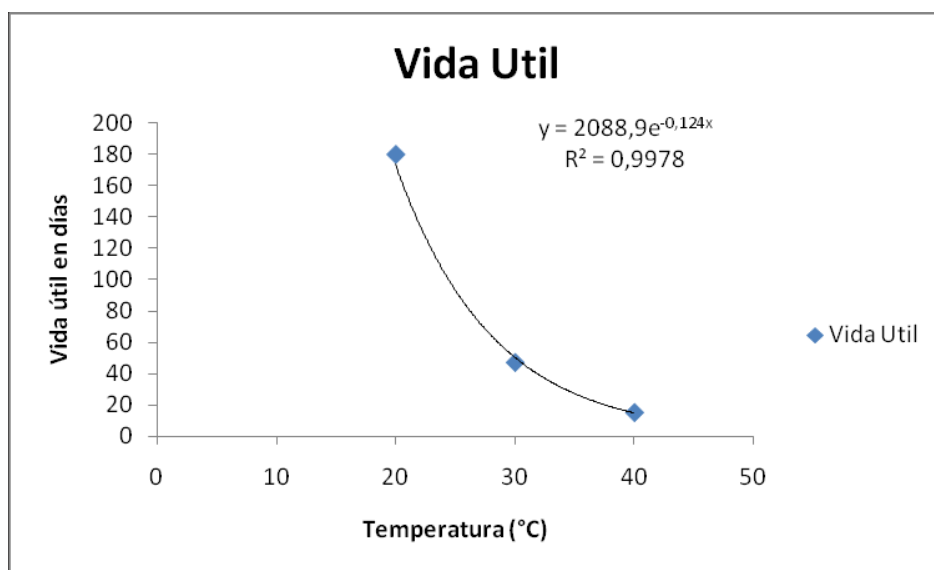


Figura 3.1. Gráfico de vida útil de ácido pantoténico a tres temperaturas diferentes.

Respuesta: El producto no cumple las exigencias del departamento de mercado de la empresa de 180 días de vida útil a 20°C ; por consiguiente, es necesario recalcular la concentración inicial (C_0), despejando C_0 de la ecuación 3.6.2:

$$C_o = C_{final}/(\exp(-k_o*t*\exp(-E_a/RT))) \quad (3.4)$$

Con $C_{final} = 2,08$ mg/100g, $t = 180$ días y 20°C (293°K) y aplicando la ecuación (3.6.4) se obtiene que el nivel de fortificación inicial de ácido pantoténico es $3,00$ mg/100g en lugar de $2,08$ mg/100g usado inicialmente. Con esta concentración de ácido pantoténico, el producto alcanzaría una vida útil de 180 días a 20°C , 47 días a 30°C y 15 días a 40°C .

Ejercicio 3.2

Evaluación sensorial de mayonesa para evaluar el descriptor sabor oxidado

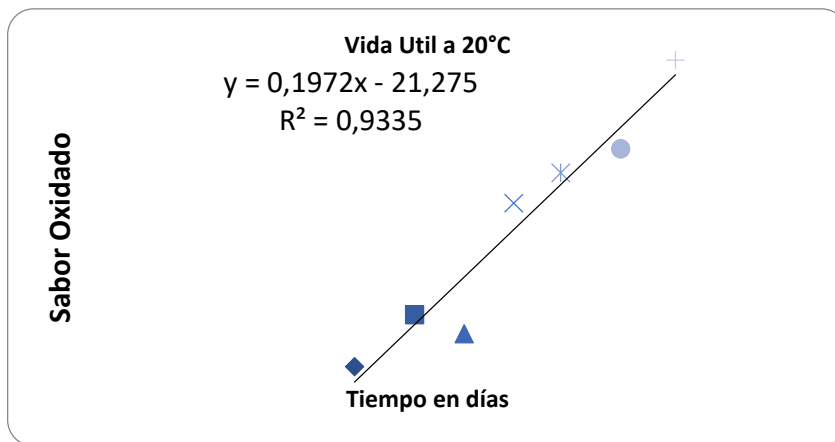
Se realizó un ensayo sensorial de mayonesa, evaluándose el descriptor crítico sabor oxidado. En este caso según los datos obtenidos y bibliografía se supone que la reacción es de orden cero.

Datos obtenidos:

Días	20°C	Días	35°C	Días	45°C
122	4	11	8,1	7	2,3
145	8,1	20	13,9	14	7,5
164	6,6	30	19	21	15,3
183	16,9	39	23	28	24,4
201	19,3	48	31,6	35	36,9
224	21,2	56	33,2	42	43,4
245	28,2	61	37,2		

Solución:

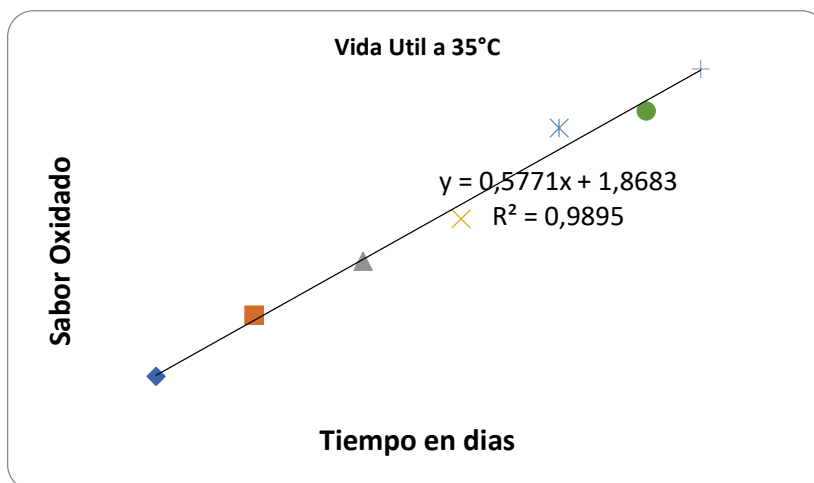
Paso 1. Se grafica T vs días para cada temperatura y se determina el modelo matemático lineal para las tres temperaturas y se calcula el valor y de vida útil a $y = c = 0$.



Modelo: $y = 0,1972t - 21,275$ $k(20^\circ\text{C}) = 0,1972$

para $y = 0$ Vida útil = 108 días

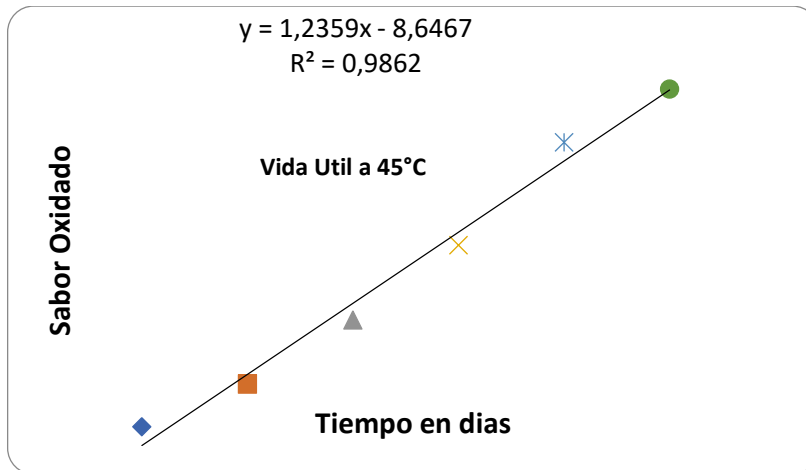
En el modelo se sustituye t por x .



Modelo: $y = 0,5771t + 1,8683$ $K(35^\circ\text{C}) = 0,5771$

Vida útil = 3 días

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

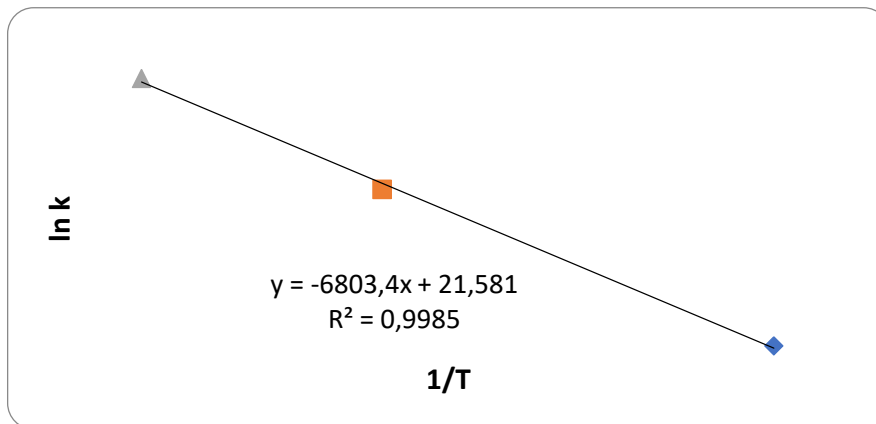


Modelo: $y = 1,2359t - 8,6467$ $K(^{\circ}45) = 1,2359$

Vida útil = 7 días

Paso 2. Conociendo el valor de las constantes, se grafica $1/T$ vs $\ln K$

$1/T$	$\ln k$
0,0034	-1,6235
0,0032	-0,5497
0,0031	0,2118



Modelo: $y = -6803,4x + 21,581$

Paso 2. Determinación de la energía de activación: Conociendo el valor de la pendiente, se calcula la energía de activación, E_a .

E_a/R = pendiente de la recta, donde R es la constante de los gases igual a 1,987 cal/mol°K.

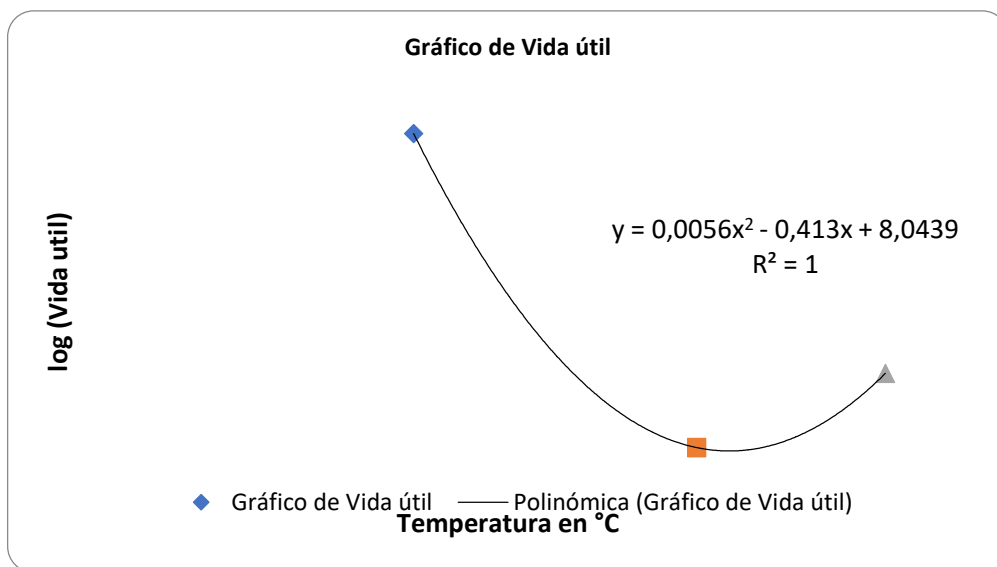
$$E_a = 13511,55 \text{ cal/mol o } 13,51 \text{ kcal/mol.}$$

Paso 3. Calculo del valor Q_{10} , aplicando la ecuación 3.6.2 del ejercicio anterior:

Temperatura, °K	$2,189 \cdot E_a / (T(T + 10)) = x$	Antilog. x
293	0,3333	2,15
308	0,3021	2,00
318	0,2837	1,92

Paso 3. Se construye el gráfico de vida útil, T en °C vs log vida útil:

Vida Útil	T°C	log Vida Útil
108	20	2,03
3	35	0,48
7	45	0,85



Modelo predictivo de vida útil: $\log y = 0,0056 T^2 - 0,413 T + 8,0439$

El modelo se sustituye T por x.

3.1 Metodología del punto de corte para la estimación de la vida útil en alimentos

Se ha dado cierto grado de dificultad en el establecimiento de la vida útil de los alimentos, debido a la integración de los distintos aspectos medidos durante un almacenamiento como lo son los parámetros físicos, químicos y sensoriales y en algunos casos los microbiológicos. Es por eso que se han realizado distintos esfuerzos para dar el peso correspondiente a cada una de las variables tal cual corresponda en el cálculo de la vida útil.

Un aspecto sumamente importante es la aceptación del consumidor, muchas decisiones se han tomado respecto a la vida útil de un alimento sin tomar en consideración lo que piensa el consumidor, haciéndolo únicamente fundamentado en otros parámetros de medición, lo cual es válido, pero se sabe que es el consumidor el que define si se lo come o no de acuerdo a las características sensoriales del alimento.

Se ha encontrado como una buena posibilidad de análisis complementaria a la información de un ensayo acelerado el establecimiento “del punto de corte”, que representa el valor a partir del cual el consumidor comienza a percibir un cambio en el producto, lo que disminuye su aceptación, en relación al producto fresco. La idea es correlacionar la información de un panel de consumidores con la información de un panel entrenado. El punto de corte representa “la calidad” que el 50% de los consumidores “considera aceptable” y es asociada a un “puntaje de calidad” obtenido en el panel entrenado.

La ventaja de esta técnica es que considera la aceptabilidad de una proporción importante de la población y se traduce en un valor de calidad, lo que permite paneles entrenados en ensayos posteriores para ese mismo tipo de productos, sin necesidad de volver a realizar las pruebas con consumidores.

Para poder calcular el punto de corte se debe tener la evaluación del agrado del producto por parte del consumidor a través del almacenamiento en cada uno de los puntos del diseño del estudio de almacenamiento; paralelamente la evaluación por parte del panel entrenado de jueces en la o las características de calidad críticas del producto en las mismas fechas en que realizan los consumidores. Al convertir la respuesta hedónica asociada a una aceptabilidad del 50% en una escala de calidad, tendremos indirectamente representada la “sensación” que el producto genera en forma espontánea en el consumidor, lo que estará

representando una situación real de la forma en cómo el consumidor decide si acepta o rechaza el producto.

3.1.1 Procedimiento de cálculo del punto de corte

Los datos de calidad sensorial se analizan por análisis de varianza de dos vías ANOVA empleando panelistas, productos y su interacción como fuente de variación.

A partir del análisis de varianza ANOVA de los datos de consumidores se calcula el punto de corte, restando a la aceptabilidad promedio mayor, que se espera sea la del producto fresco, la mínima diferencia significativa (S) (Hough, 2002; Wittig de Penna et al., 2005), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S = F - Z\alpha\sqrt{2 \cdot \frac{CME}{n}} \quad (3.2.1)$$

En donde:

S = aceptabilidad mínima.

F = aceptabilidad del producto recién elaborado.

$Z\alpha$ = valor de la coordenada de una curva normal, de una cola, al 5% de significación.

Se considera de una cola la coordenada $Z\alpha$, porque se asume que la aceptabilidad del producto durante el almacenamiento será inferior a la de la aceptabilidad del alimento sin almacenamiento.

CME= cuadrado medio del error, obtenido del análisis de varianza de los datos de consumidores.

n = número de consumidores.

Paralelamente se debe calcular la ecuación de regresión lineal del parámetro seleccionado seleccionado como crítico sensorialmente para la vida útil del alimento versus la aceptación del alimento durante el almacenamiento, para posteriormente sustituir en la ecuación de regresión hallada el valor de aceptabilidad mínima tolerable “S” hallado con los datos de consumidores, así como el correspondiente “valor crítico” o “punto de corte” en el parámetro de calidad sensorial seleccionado. Valor se puede usar como por ejemplo en el caso

de un ensayo acelerado, para interpolarlo en las respectivas ecuaciones de regresión obtenidas del parámetro crítico de calidad sensorial en función del tiempo de almacenamiento para cada temperatura y obtener los tiempos de vida útil correspondientes con los cuales se construye la gráfica de vida útil.

3.1.2 Ejemplo de aplicación: Caso hipotético de un yogurt de fresas

Se realiza un estudio de almacenamiento de un yogurt batido de fresa el cual es almacenado aceleradamente por un periodo de 48 horas a 45°C en estufa de aire forzado. Se mantiene un control del yogurt y las muestras una vez almacenadas a 45°C se guardan en refrigeración hasta el momento de la prueba. Los muestreos se hacen a las 0, 4, 12, 24, 36 y 48 horas. Paralelamente a la evaluación sensorial del producto se hicieron controles de pH, acidez titulable y viscosidad.

3.1.3 Panel entrenado

El panel estuvo conformado por 8 jueces entrenados para evaluar la calidad del yogurt por parámetro sensorial, usando el método descriptivo de Karlsruhe (Wittig de Penna et al., 2005) que emplea una escala descriptiva mixta de 9 puntos en que 1 corresponde a “muy mala calidad sensorial” y 9 corresponde a “excelente calidad sensorial” y da una estimación de la calidad sensorial total del alimento. En el cuadro 3.2 se muestra el test de Karlsruhe para la valoración de la calidad de yogurt batido de fresa (Wittig de Penna et al., 2005).

3.1.4 Panel de consumidores

Se convocaron 50 personas adultas, consumidoras habituales de yogurt. Cada consumidor recibió 6 muestras en orden aleatorio, a 5-7°C, se usó agua para el enjuague.

En la evaluación se usó una escala hedónica (agrado/desagrado) de 9 puntos. Las muestras se probaron bajo luz blanca.

Datos del ejemplo 3.2.1:

Cuadro 3.2.1. Datos obtenidos de acidez a través del almacenamiento del yogurt.

Panel	Tiempo en horas					
	0	8	12	24	36	48
1	4,6	4,6	10	7,3	7,3	2
2	1	3,3	5,2	4,8	2,4	5
3	0,2	1,9	0,3	0,4	3,33	2,9
4	2,4	5,2	2,3	7,2	8,8	7,5
5	2,9	3	4,8	4,7	6,2	6,2
6	2,1	4,2	6,6	6,3	5,6	3,2
7	4,6	5,4	6,2	6,9	6,7	7,5
8	3,6	4,3	2,2	4	6,3	6,3
9	0,4	1,9	1	1,4	2,8	0,6
10	2	4,6	2	7,3	4,6	4,8
11	4,6	3,7	3	7,3	6,8	6,2
12	6	6,3	4,8	4,6	2,2	7,4
13	6	6,3	9,5	8,5	10	9,5
14	2,1	2,5	4,5	6,2	7,2	7,4
Suma	42,5	57,2	62,4	76,9	80,23	76,5
Promedio	3,04	4,09	4,46	5,49	5,73	5,46

Resumen				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
0 Hrs	14	42,5	3,04	3,66
8 Hrs	14	57,2	4,09	2,11
12 Hrs	14	62,4	4,46	8,59
24 Hrs	14	76,9	5,49	5,52
36 Hrs	14	80,23	5,73	5,70
48 Hrs	14	76,5	5,46	6,30

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Análisis de varianza de la acidez

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Promedio Cuadrados	F	P	Valor Critico F
Entre Grupos	76,73	5	15,35	2,89	0,02	2,33
Dentro de los Grupos	414,39	78	5,31			
Total	491,12	83				

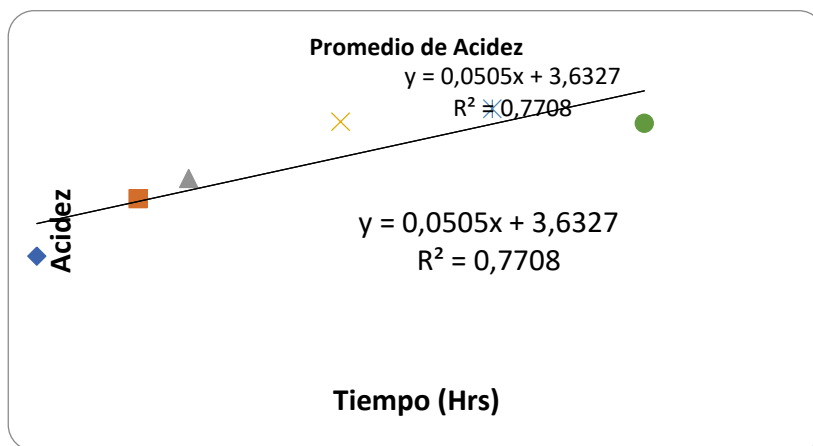


Figura 3.2.1. Intensidad promedio de acidez del yogurt vs tiempo de almacenamiento.

Cuadro 3.2.2. Datos obtenidos del agrado a través del almacenamiento del yogurt.

Tiempo en horas						
Panel	0	8	12	24	36	48
1	5	1	7	8	2	1
2	8	5	4	6	4	6
3	8	5	8	2	6	1
4	6	6	7	4	6	3
5	9	8	7	6	4	5
6	9	6	4	3	4	3
7	9	8	7	7	8	4
8	6	8	6	3	4	2
9	6	7	6	4	6	4
10	6	3	4	5	3	4
11	7	5	6	4	5	2
12	4	3	8	1	7	1
13	6	8	7	1	3	1
14	6	4	8	4	4	3
Suma	95	77	89	58	66	40
Promedio	6,79	5,50	6,36	4,14	4,71	2,86

Resumen				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
0 Hrs	14	95	6,79	2,49
8 Hrs	14	77	5,50	4,88
12 Hrs	14	89	6,36	2,09
24 Hrs	14	58	4,14	4,44
36 Hrs	14	66	4,71	2,84
48 Hrs	14	40	2,86	2,59

Análisis de varianza del agrado

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	Grados Libertad	Promedio Cuadrados	F	P	Valor Crítico F
Entre Grupos	149,345	5	29,87	9,27	0,000001	2,33
Dentro de los Grupos	251,357	78	3,22			
Total	400,70	83				

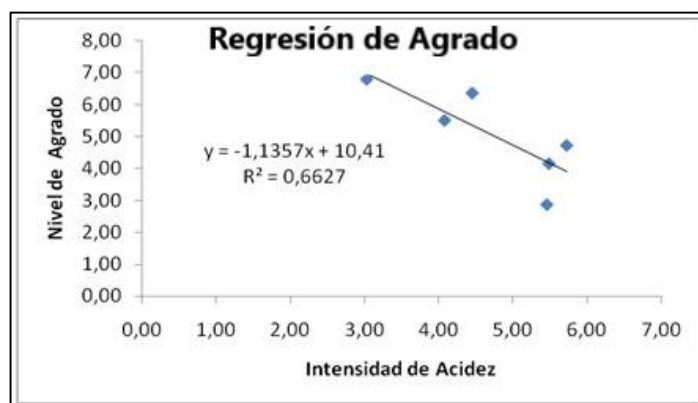


Figura 3.8.2. Nivel de agrado del yogurt vs tiempo de almacenamiento.

Cálculo de la diferencia significativa mínima, S.

F = 6, obtenido del cuadro resumen para el agrado.

$Z\alpha = 1,645$ ($p = 0,05$, Tabla G.1., O'Mahoney, 1986.

CME = 3,22 obtenido del análisis de varianza para el agrado.

Sustituyendo en la ecuación 3.8-1 se tiene:

S = 5,67 valor agrado crítico

Sustituyen do S en la ecuación de regresión del agrado vs acidez y despejando x, se tiene que

x = 3,36 = punto de corte.

Sustituyendo de nuevo (x o punto de corte) en la ecuación de regresión de acidez vs tiempo de almacenamiento, se tiene que, $y = 3,80$ y extrapolando de la figura 3.2.1, se obtiene una vida útil de aproximadamente 19,5 horas.

3.2 Test de Karlsruhe

En el cuadro 3.2 se detalla el test de Karlsruhe para la valoración de yogurt batido de fresa con una escala de nueve puntos.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Cuadro 3.2. Test de Karlsruhe para la valoración de yogurt batido de fresa. Calidad Grado 1: Características típicas. Calidad grado 2: Deterioro tolerable. Calidad Grado 3: Deterioro indeseable

Características	Excelente 9	Muy Bueno 8	Bueno 7	Satisfactoria 6	Regular 5	Suficiente 4	Defectuosa 3	Mala 2	Muy Mala 1
Color	Muy apropiado Uniforme Muy buen brillo Muy típico y natural	Apropiado Uniforme Muy buen brillo Muy típico y natural	Parejo Uniforme con brillo típico	Parejo Uniforme Leve brillo aún agradable	Algo discreto Leve uniforme Leve opaco Poco típico	Disparejo Poco uniforme Opaco Poco típico	Disparejo Algo desuniforme Muy opaco Algo típico	Muy discreto Desuniforme Muy opaco Atípico	Muy desuniforme Muy opaco Atípico
Apariencia	Muy apropiada Muy típica Muy fresca Muy natural Muy uniforme Muy agradable	Apropiada Típica Fresca Natural Uniforme agradable	Apropiada Típica Fresca	Algo apropiada Algo típica Fresca Leve aparición de puntos blancos Aún se mantiene deseable	Algo atípica Algo deteriorada Artificial Puntos blancos Algo agrietado Algo de grumos	Leve atípica Leve deteriorada Algo desuado Puntos blancos Algo de grumos	Atípica Deteriorada Desuado Puntos blancos Leve grumosidad	Muy atípica Muy deteriorada Muy desuado Puntos blancos muy notorios Total grumosidad	Totalmente atípica Deteriorado en extremo Desuado total Puntos blancos y grumos muy notorios
Aroma	Específico Muy fresco y atípico Agradable natural y equilibrado Muy natural Muy agradable Fermentado Típico	Específico Fresco y típico Agradable natural y equilibrado Fermentado Típico	Específico Fresco Apropiado Bueno Aún equilibrado Fermentado Típico	Ligeramente alterado Algo artificial Ligeramente plano Poco típico Fermentado normal	Algo alterado Muy plano Poco equilibrado Fermentado algo anormal	Alterado Aún aceptable Levemente rancio Poco equilibrado Fermentado algo anormal	Claramente alterado Atípico Rancio Añejo Fermentado Anormal	Totalmente alterado Desagradable Rancio Añejo Fermentado Anormal	Repulsivo Muy desagradable Deteriorado Muy añejo Fermentado muy anormal
Consistencia (con cuchara)	Buen cuerpo Muy uniforme Típica y homogénea Sin ligosidad Viscosidad característica	Buen cuerpo uniforme Típica Equilibrada Buena viscosidad Sin ligosidad	Buen cuerpo apropiado Buena uniformidad Sin ligosidad Buena viscosidad	Cuerpo aún bueno Firmeza relativa Normal Viscosidad buena Sin ligosidad	Cuerpo algo alterado Firmeza aún aceptable Levemente ligoso	Cuerpo algo alterado ligoso Poco uniforme Viscosidad regular	Claramente alterado Firmeza atípica Uniformidad alterada Viscosidad irregular Bastante ligoso	Totalmente alterado Firmeza atípica Desuniforme Mala viscosidad Muy ligoso	Totalmente alterado Firmeza muy atípica Muy desuniforme Deteriorado Ligoso en extremo
Sabor	Muy fresco Natural Armónico Muy uniforme Muy agradable Específico Acidez muy equilibrada	Fresco Natural Armónico Uniforme Agradable Específico Acidez equilibrada	Fresco Bueno Armónico Apropiado Aún agradable Aún específico Acidez aún equilibrada	Levemente fresco Aceptable Apropiada Ligeramente plano Aún armónico Diferencia de acidez perceptible	Ligeramente alterado plano poco equilibrado Acidez atípica Diferencia de acidez moderada Sensación láctea ausente	Alterado Levemente insípido Aspero Levemente rancio Acidez atípica, desbalanceada marcada	Claramente alterado Atípico Añejo y rancio Acidez atípica acentuada Acidez muy acentuada	Claramente alterado aún no repulsivo Rancio añejo enmohecido Acidez intolerable	Repulsivo Desagradable Deteriorado Muy añejo Acidez repulsiva
Sabor Residual y/o extraños	Ninguno Sin alteraciones Sabor muy normal Típico Fermentación característica	Ninguno Sin alteraciones Sabor normal Típico Fermentación apropiada	Ninguno Sin alteraciones Sabor normal Aún típico Buena fermentación	Leve existencia de sabores extraños pero no identificables Aceptable fermentación normal	Leve existencia de sabores extraños, pero levemente identificables Algo de fermentación atípica	Sabor alterado Sabor desuniforme Existencia mayor de sabores extraños Fermentación anormal	Sabor bastante alterado Sabor rancio Sabor ácido anormal Fermentación atípica pronunciada	Sabor muy alterado Sabor ácido anormal marcado Fermentación atípica pronunciada	Sabor muy alterado Sabor muy rancio Acidez muy anormal Fermentación atípica intolerable
Textura (bucal)	Muy buena típica y homogénea Suavidad Específica Cremosidad característica	Buena Típica y uniforme	Buena Típica Aún uniforme Aún suavidad y cremosidad típica	Algo alterada Falta homogeneidad Suavidad y cremosidad buena	Algo alterada Leve aparición de grumos y partículas Suavidad y cremosidad tolerable	Alterada Aparición de grumos y partículas Suavidad y cremosidad regular	Alterada desuniforme Granulosidad Falta suavidad y cremosidad	Muy alterada modificada Mucha granulosidad Falta suavidad y cremosidad	Muy alterada muy modificada Escasa suavidad y cremosidad en la boca

CAPÍTULO 4

MÉTODOS PROBABILÍSTICOS Y ANÁLISIS DE SUPERVIVENCIA

INTRODUCCIÓN

Algunos alimentos pueden ser microbiológica y fisicoquímicamente seguros después de cierto tiempo almacenados, pero pueden ser rechazados por los consumidores debido a cambios sensibles en sus propiedades sensoriales (detección de ácido, olores rancios, cambios de color, entre otros). El análisis estadístico para evaluar la vida útil mediante los estudios sensoriales, se basa en ajustar los datos a una regresión lineal, aquí se relaciona la ponderación (juicios de consumidores o jueces entrenados) y el tiempo de la evaluación (Freitas et al., 2003). Sin embargo, se presentan problemas con el hecho de que los datos son generalmente censurados y el "tiempo de falla" pueda ocurrir a un tiempo no conocido entre dos evaluaciones sucesivas o después del fin del experimento (Gacula y Singh, 1984). Freitas et al. (2003) propusieron utilizar la estrategia de falla basada en el análisis de la metodología de punto de corte y análisis Weibull para el tiempo de falla.

Giménez et al. (2005) dan una visión general de varios métodos para el análisis de los datos de vida útil y particularmente enfatiza el uso de los métodos estadísticos relacionado con el análisis de supervivencia que fue aplicado por Hough et al. (2003) en la determinación de vida útil en alimentos, basados en el rechazo del consumidor de productos alimenticios (Curia et al., 2005; Hough et al., 2006; Salvador et al., 2005).

Es muy común que la variable que se desea estudiar sea el tiempo que tarda en ocurrir un suceso, ya sea éste beneficioso (remediación de un problema) o

perjudicial (aparición de efecto adverso, falla de un equipo, instrumento, rechazo de un producto deteriorado, muerte) o incluso indiferente (cambio de tratamiento). El conjunto de técnicas estadísticas que se emplean para analizar este tipo de datos se conoce como "análisis de supervivencia" o "sobrevivencia", debido a que se diseñaron inicialmente para estudiar el tiempo hasta la ocurrencia de la falla o del deterioro del alimento (Ávila y García-Rujano, 2008).

Debido a que la variable tiempo es continua podría ser, en principio, estudiada mediante las técnicas de análisis de la varianza o los modelos de regresión. Hay, sin embargo, dos dificultades importantes para este planteamiento. En primer lugar, en la mayor parte de los estudios citados la variable tiempo no tiene una distribución normal, más bien suele tener una distribución asimétrica y aunque podrían intentarse transformaciones que la normaliza, existe una segunda dificultad que justifica un planteamiento específico para estas variables, y es que para observarlas se tiene que prolongar el estudio durante un período de tiempo suficientemente largo, en el cual suelen ocurrir pérdidas, que imposibilitan la observación del evento.

La característica más importante de este tipo de datos (tiempo hasta que ocurre un suceso) es que, probablemente, al final del periodo de observación no todos los sujetos (objetos, cosas, indicadores) bajo estudio habrán presentado el suceso (respuesta) objeto de estudio. Además, puede ocurrir que algunos sujetos se hayan perdido por causas diversas, no determinando su estado final. O cuando el suceso es la pérdida total del sujeto (objeto, cosa) o sea la muerte, pudiendo haber dañado, perdido o fallecido por causas diferentes a las que se analizan, ejemplo cuando se aplican tratamientos de aceleración de reacciones a cualquier producto alimenticio, para el estudio de su vida útil, algunos productos, sujetos, frutas entre otros, no fallaran, o no presentará el suceso, como es el caso típico de tratamientos para evaluar tolerancia a daño por frío (Ávila y García- Rujano, 2007).

Es intuitivo que con este tipo de datos no se pueda usar los métodos estadísticos habituales para variables cuantitativas, como pueden ser el cálculo de

medias y su comparación mediante la t de Student. Así que: ¿qué sentido tendría calcular el tiempo medio hasta la aparición de problemas, cuando no todas las unidades experimentales han sido observadas durante el mismo periodo y además hay unidades que no llegan a tenerlos? ¿Qué se harían con las unidades experimentales que no se observaron hasta el final? Para el caso de análisis de fallas (vida útil) en la industria de equipos, instrumentos y productos, estas cosas son mejor controladas ya que se diseña estadística y tecnológicamente el experimento; sin embargo, cuando el producto sale al mercado tendrá las mismas consideraciones anteriores, ya que en el mundo real este producto estará sometido a una gran diversidad de factores de estrés, con diferentes intensidades en el tiempo, hasta que falla.

Los procedimientos estadísticos para el tratamiento de datos censurados se agrupan en dos bloques. En el contexto biomédico y epidemiológico se suelen utilizar los métodos no paramétricos:

- Método actuarial.
- Método de Kaplan - Meier

Dentro de las técnicas no paramétricas interesa el estudio de la comparación entre dos patrones de supervivencia, quizás entre unidades sometidos a dos tratamientos diferentes. Sirve en este caso el Test de Gehan.

En el ámbito de la estadística industrial, cuando se investiga el tiempo de fallo de una máquina o la vida útil que tienen las piezas o alimentos que se fabrican (análisis de fiabilidad), es habitual el uso de los modelos paramétricos, que consisten en especificar una distribución de probabilidad común a todas las variables aleatorias T_i ; dicha distribución dependerá de unos parámetros a estimar a partir de la muestra. Hablamos entonces de métodos paramétricos:

- Modelo exponencial
- Modelo de Weibull.

En resumen: el análisis de supervivencia comprende un conjunto de procedimientos estadísticos para analizar aquellos tipos de datos que incluyen el tiempo entre dos sucesos como variable respuesta. La vida útil de alimentos, el primer suceso podría ser el tiempo transcurrido entre la comercialización de un alimento y el segundo, el rechazo del alimento por parte de los consumidores.

Con la finalidad de determinar la vida útil de los alimentos, interesa conocer el tiempo en el cual el consumidor rechaza el producto, se utilizará la función de rechazo $F(t)$, definida como la probabilidad de que un consumidor rechace un producto almacenado antes del tiempo t . Llevando la definición de la función de rechazo a la vida útil sensorial el individuo es el consumidor.

2. Conceptos básicos.

4.1 Datos censurados (censored)

Son aquellas observaciones incompletas, por ejemplo, todos los sujetos que hasta el último momento en que fueron observados (bien sea al final del estudio o antes, ó sí se perdieron por alguna causa) y *no habían desarrollado el suceso*, tienen también importancia, y el tiempo durante el que fueron observados debe intervenir en el análisis. En la terminología inglesa se les denomina observaciones "**censuradas**" (**censored**).

4.2 Análisis de Supervivencia Univariante

Aquí se supone que la única información que se tiene de los individuos, es la del tiempo de supervivencia. La estimación de la función de supervivencia $S(t)$ se realiza por el método de Kaplan-Meier, y la de sus intervalos de confianza por el método de Greenwood.

4.3 Análisis de Supervivencia Bivariante

El método más conocido es la prueba del Log-Rank también conocida como Test de Savage, Test de Cox-Mantel o Test de Mantel-Haenszel. Ésta prueba se

puede considerar un caso particular de una prueba general que recibe el nombre de Modelo de Cox, considerando que hay una única variable y ésta es nominal.

4.4 Análisis de Supervivencia Multivariante

La técnica por excelencia en el Análisis de Supervivencia Multivariante es el Modelo de Regresión de Cox, también llamado Modelo de Riesgos Proporcionales de Cox, o simplemente Modelo de Cox. Esta técnica tiene por objeto explicar la posible relación entre una o más variables explicativas (variables independientes) y la variable respuesta tiempo de supervivencia (variable dependiente).

4.5 Fundamentos Básicos

4.4.1 Función de Supervivencia calculada por el método de Kaplan-Meier

Las cosas no son tan sencillas si no todos los sujetos presentan el suceso. Un sujeto o alimento puede haber entrado a mitad del estudio, siendo observado durante un tiempo determinado, y al finalizar este no presenta el problema. No se sabrá entonces que habría pasado con el sujeto si lo analizamos durante un tiempo prolongado. Ahora ya no es tan simple determinar la proporción de sujetos con problemas desde la inclusión en el estudio. Por ello se utiliza el denominado método de **Kaplan-Meier**, que se basa en algo que es obvio: para sobrevivir un tiempo “t” hay que sobrevivir cada uno de los días de éste. Se calcula entonces para cada día la proporción de sucesos que se observan en ese día.

Utilizando el concepto de probabilidad condicional decimos que para vivir 31 días de un mes dado, hay que vivir los 30 días anteriores y luego un día más completo (tomando un día de 24 horas como la unidad básica de tiempo). En estadística esto se calcula multiplicando las probabilidades. La probabilidad de vivir una semana vendrá dada por

$$p_1 \times p_2 \times p_3 \times p_4 \times p_5 \times p_6 \times p_7$$

$$\frac{\text{Sujetos sin presentar la falla el día 7}}{\text{Sujetos sin presentar la falla el día 6}} = \frac{\text{Tasa de Supervivencia para el día 7}}{\text{Sobrevivencia para el día 6}} \quad (4.1)$$

Siendo $p1$ la tasa de supervivencia el primer día, $p2$ la del segundo, y así sucesivamente. La tasa de supervivencia para un día dado, por ejemplo, para el séptimo día, se calcula como el cociente entre el número de muestras sin fallas o sobreviviente el día 7 (o que no experimentaron el suceso) de entre los que estaban sin falla o sobreviviente del día anterior, el 6.

Así que la supervivencia $S(t_i)$ para un instante i se calculará mediante la siguiente fórmula recursiva, que, en sentido infinitesimal para cada instante de tiempo, la supervivencia se calcula como:

$$S(t_i) = \frac{r_i - m_i}{r_i} \cdot S(t_{i-1}) \quad (4.2)$$

Esto significa, la supervivencia en el instante anterior ($S(t_{i-1})$) multiplicada por la tasa de supervivencia en ese instante $[(r_i - m_i)/r_i]$. En el denominador tenemos el número de sujetos, objetos o productos r que continuaban en el estudio en el instante anterior (expuestos al riesgo) y en el numerador a ese valor se resta el número de productos o sujetos m que presentan el suceso (falla) en ese instante.

A lo largo del tiempo que se realiza el estudio de vida (estudio de falla, vida útil), van saliendo del estudio los sujetos o productos que presentan el suceso (falla) y aquellos para los que finaliza la observación por otras causas (incompletos o censored).

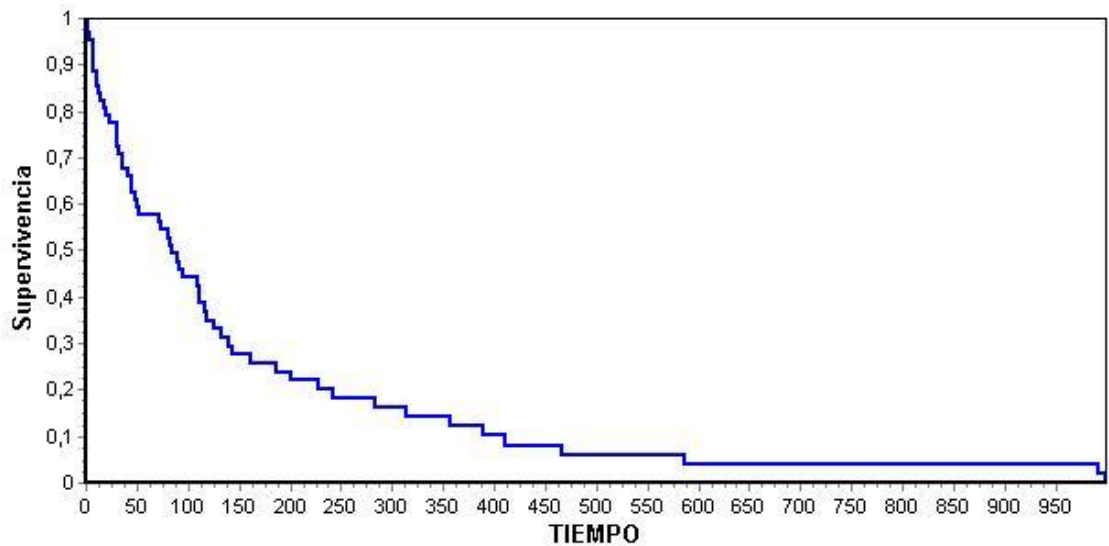
Los valores de la curva de supervivencia sólo hay que calcularlos para aquellos momentos en los que se produce algún suceso, ya que en el resto de casos el numerador y el denominador coinciden y por tanto el cociente vale 1 y la supervivencia es igual que en el instante anterior, no cambia.

Si hay observaciones incompletas (censuradas o pérdidas) hacen que vaya cambiando el número de sujetos expuestos al riesgo (tratamientos de aceleración de procesos), pero si en un instante determinado sólo hay observaciones incompletas y no hay sucesos la curva de supervivencia no cambia al ser $m = 0$, aunque r haya

cambiado, lo que se tendrá en cuenta en el siguiente instante en el que se observen sucesos ya que habrá menos sujetos de estudio expuestos.

Aunque la tasa de supervivencia p calculada en para cada instante individual es una estimación muy alejada del valor verdadero, sin embargo, el producto de muchas de esas tasas constituye una estimación bastante precisa de la curva de supervivencia.

Ejemplo de curva de supervivencia

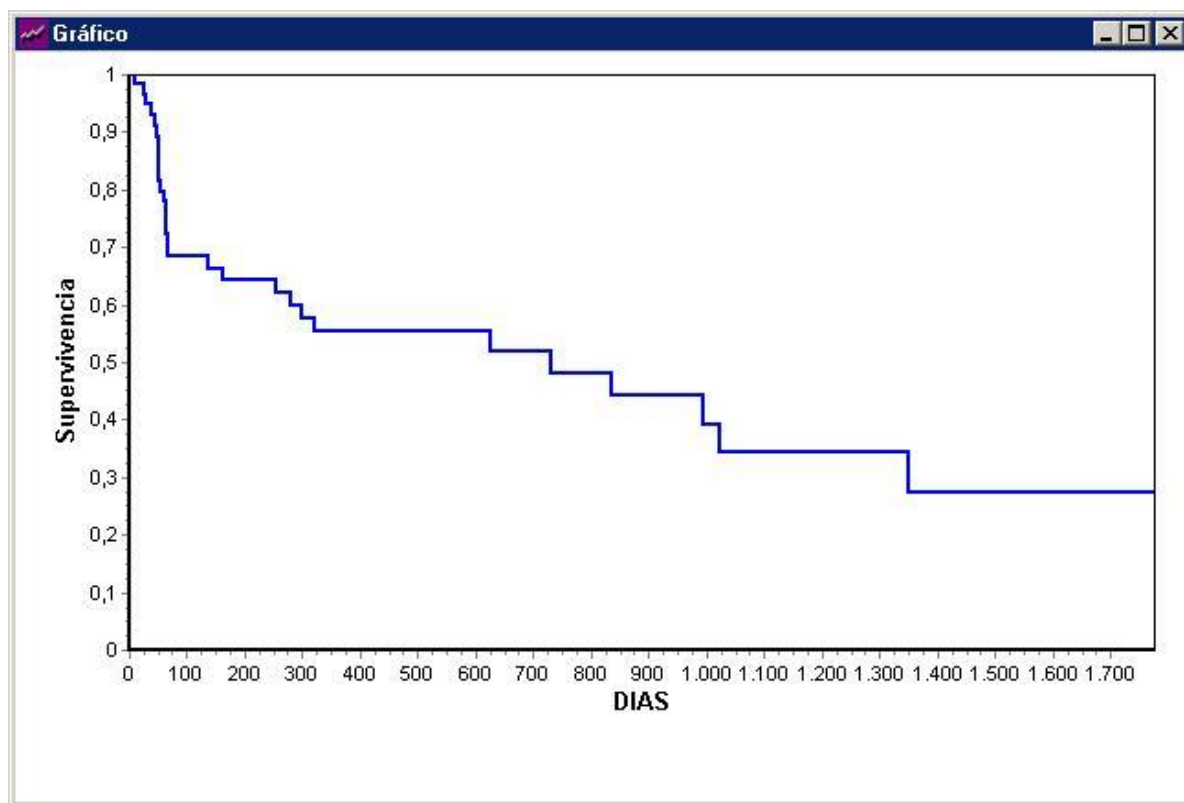


A pesar de que la información que proporciona la curva de supervivencia es mucho más fiable que las tasas individuales que se han utilizado para calcularla, se pueden producir en ésta grandes saltos o grandes zonas planas, cuyo intento de explicación puede ser complicado, sobre todo si el número de sujetos u objetos que permanecen es pequeño. Esta advertencia cobra especial importancia en las zonas de la derecha de la curva (final del estudio) donde la muestra se hace muy pequeña, ya que los sujetos de estudio se están acabando.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Cuadro 4.1. Ejemplo de una tabla con los datos numéricos de una curva de supervivencia

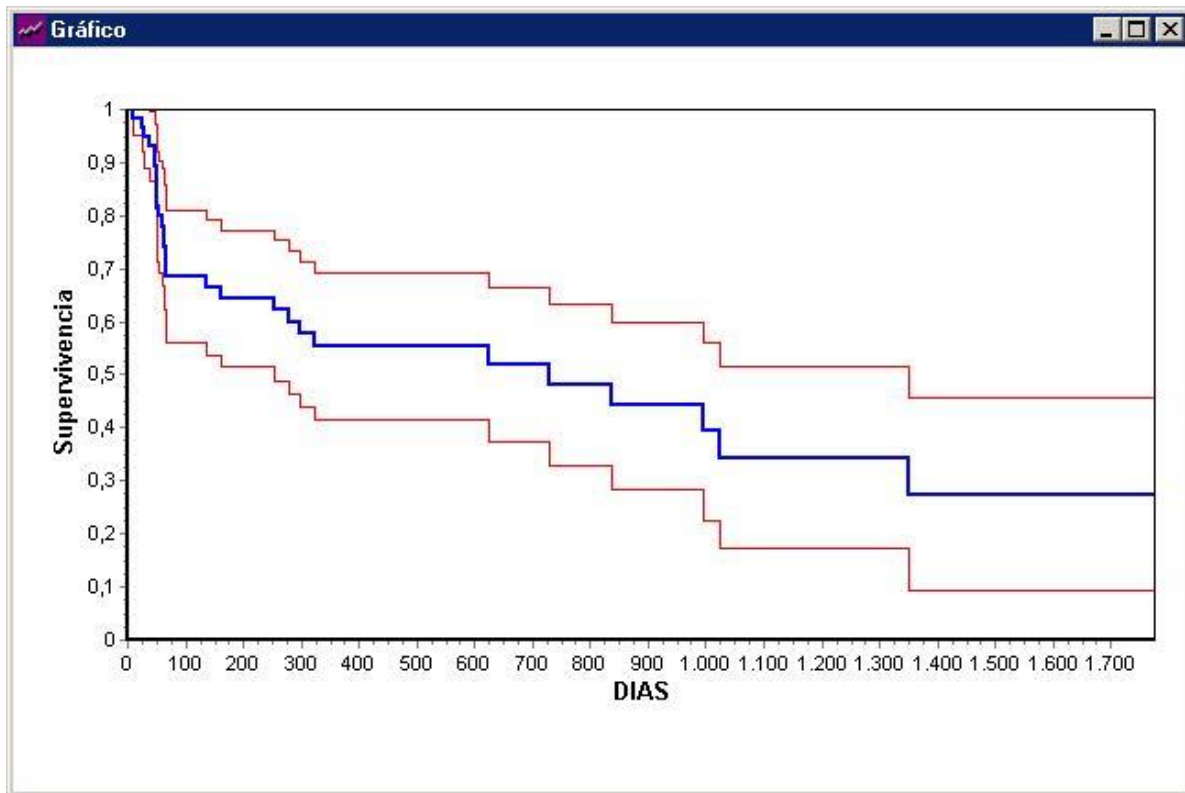
Tiempo (días)	Supervivencia	Err.est.S.	Nº Sucesos	Expuestos
10	0,9836	0,0163	1	61
25	0,9660	0,0236	1	56
29	0,9482	0,0292	1	54
39	0,9299	0,0338	1	52
46	0,9113	0,0379	1	50
47	0,8927	0,0415	1	49
50	0,8547	0,0476	2	47
51	0,8167	0,0525	2	45
54	0,7978	0,0546	1	43
60	0,7788	0,0565	1	42
63	0,7598	0,0583	1	41
64	0,7408	0,0598	1	40
65	0,7218	0,0612	1	39
66	0,7028	0,0625	1	38
68	0,6838	0,0636	1	37
136	0,6637	0,0649	1	34
161	0,6436	0,0659	1	33
253	0,6214	0,0673	1	29
280	0,5992	0,0685	1	28
297	0,5770	0,0694	1	27
322	0,5539	0,0704	1	25
624	0,5193	0,0740	1	16
730	0,4822	0,0775	1	14
836	0,4420	0,0808	1	12
994	0,3929	0,0854	1	9
1024	0,3438	0,0877	1	8
1350	0,2750	0,0933	1	5
1775	0,2750	0,0933	0	0



Se trata de una curva obtenida con datos reales que presenta intervalos de tiempo largos en los que no aparece ningún suceso. Es esta una característica común a las curvas de supervivencia obtenidas a partir de muestras de pequeño tamaño (en nuestro caso comienzan el estudio 61 expuestos). Hay que destacar que **las conclusiones que se extraigan de los detalles particulares en diferentes puntos de este tipo de curvas de supervivencia no son confiables**, sobre todo en los extremos de ésta, donde la estimación es menos precisa. **La curva hay que interpretarla en su aspecto general.**

Con el fin de determinar la precisión de la estimación es posible calcular un intervalo de confianza aproximado a partir del error estándar, que se suele indicar en las salidas de ordenador. En la figura siguiente se representan las bandas de confianza para el 95 % de la curva anterior

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos



Vemos que a los 1350 días la supervivencia cambia de 0,3438 a valer 0,275 ya que a los 1350 días quedan en el estudio (expuestos al riesgo) 5 unidades experimentales y se observa 1 suceso por lo que el nuevo valor de supervivencia vendrá dado por

$$0,3438 \times \frac{5-1}{5}$$

Que es igual a 0,275. Sin embargo, se trata de una estimación muy imprecisa ya que el límite inferior del intervalo de confianza aproximado es de 0,092.

En las curvas a veces se representa también mediante un punto o una pequeña raya vertical los instantes para los que existen observaciones incompletas (censuradas).

Los programas de asistidos por computadora (Statistica, Statgraphics, entre otros) calculan el error estándar de la supervivencia mediante el método de Greenwood, pero si sólo se dispone de la tabla de supervivencia es posible calcular el error

estándar de una forma más simple. Si en un momento determinado el valor de la curva de supervivencia es S y hay N unidades experimentales que continúan en el estudio, el error estándar de S es aproximadamente

$$S \cdot \sqrt{\frac{(1-S)}{N}} \quad (4.3)$$

El razonamiento para esta fórmula es muy sencillo y se basa en que para que en ese momento la supervivencia sea S y continúen N sujetos de estudio, es necesario que inicialmente hubiera al menos N/S sujetos. Si fuera exactamente así (no hay observaciones incompletas), la fórmula anterior no es más que la habitual del error estándar de una proporción, basándose en la distribución binomial.

4.4.2 Comparación de curvas de supervivencia

Para comparar dos curvas de supervivencia de forma global se suele emplear la prueba denominada **log-rank**.

El razonamiento empleado en esta prueba es bastante fácil de comprender. Si se está comparando dos grupos de sujetos de estudio, por ejemplo, en un momento del estudio del total de sujetos que permanecen, un 1/4 son del grupo A y el resto 3/4 son del grupo B, y no hubiera diferencias en cuanto a la supervivencia entre los grupos, es de esperar que del total de sucesos que ocurran en ese momento 1/4 correspondan al primer grupo y 3/4 al segundo. Aunque verdaderamente no hubiera diferencias en cuanto a la supervivencia, el número real de sucesos observados en cada momento de tiempo puede no coincidir con lo que es más probable, y así para el grupo A unas veces el número de sucesos será superior al esperado y otras será inferior, pero a la larga esas diferencias se equilibrarán, como las series de números en una ruleta (teoría del límite central de distribución normal).

Procedimiento de cálculo para log rank.

Se ordenan cronológicamente las observaciones de los dos grupos de forma combinada, como si de un solo grupo se tratase, al igual que se hace para el cálculo

de la curva de supervivencia. Para cada instante en el que se observa algún suceso se determina el número total de sujetos que continúan en el estudio r y cuántos son del primer grupo a . Si el número de sucesos que se observan en ese instante es d , el número esperado para el primer grupo es

$$E_A = \frac{a_i \cdot d_i}{r_i} \quad (4.4)$$

El subíndice i indica que este cálculo se repite para todos los instantes de tiempo en los que se produce algún suceso, pero no para aquellos en los que sólo hay observaciones incompletas, que sólo contribuirán a reducir el número de pacientes expuestos a considerar en el siguiente momento en el que se producen sucesos. Se calcula finalmente la suma de todos los sucesos esperados para el grupo A

$$E_A = \sum E_A$$

Si D es el número total de sucesos observados en el estudio, considerando ambos grupos, el número de sucesos esperado para el grupo B se calcula por diferencia

$$E_B = D - E_A \quad (4.5)$$

Para contrastar la hipótesis nula (hipótesis de que el riesgo es el mismo en ambos grupos) se calcula

$$\chi^2 = \frac{(O_A - E_A)^2}{E_A} + \frac{(O_B - E_B)^2}{E_B} \quad (4.6)$$

Que se distribuye como una χ^2 con 1 grado de libertad.

Este método es también válido para comparar más de dos grupos.

4.4.3 Distribuciones Probabilísticas

El tiempo de rechazo de cada individuo está sujeto a variaciones aleatorias y por o tanto, formalmente, T es una variable aleatoria no negativa. Para interpretar

una variable aleatoria del tipo tiempo, como la que se acaba de ilustrar se puede usar la llamada función de rechazo $F(t)$. La función de rechazo $F(t)$ puede definirse como la probabilidad de que un consumidor rechace un producto antes del tiempo t , y se representa por $F(t) = P(T \leq t)$. Formalmente $F(t)$ es la función de distribución de la variable aleatoria T .

Estimación de la función de rechazo: para estimar la función de rechazo se maximiza la llamada función de verosimilitud. Dicha función describe la probabilidad conjunta de obtener los datos observados experimentalmente, sobre los sujetos en estudio, como una función de los parámetros desconocidos del modelo considerado.

Si se asume un determinado modelo paramétrico que ajusta razonablemente bien los datos, la función de verosimilitud dependerá tan solo de unos pocos parámetros y proporcionará una estimación más precisa tanto de la función de rechazo como de otros parámetros de interés. Teniendo en cuenta que usualmente la distribución de los tiempos de rechazo está sesgada a la derecha, el modelo normal no es adecuado y otras leyes tales como la de Weibull o la log-normal son más adecuadas. Una manera práctica de representar estas distribuciones es mediante un modelo log-lineal:

$$Y = \ln(T) = \mu + \sigma W \quad (4.7)$$

W : es la distribución del error

- Si se elige para T la **distribución log-normal**, la función de rechazo está dada por:

$$F(t) = \Phi \left(\frac{\ln(t) - \mu}{\sigma} \right) \quad (4.8)$$

Φ : es la función de distribución acumulativa de la curva normal.

μ y σ : parámetros del modelo.

- **La distribución de Weibull:**

$$F(t) = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\ln(t) - \mu}{\sigma} \right)^\alpha \right) \quad \text{Ec. 9}$$

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Fsev: es la función de rechazo de la distribución del valor extremo.

$$F_{sev}(w) = 1 - \exp(-e \exp w) \quad (4.10)$$

μ y σ) son los parámetros del modelo.

Los parámetros del modelo log-lineal se obtienen maximizando la función de verosimilitud. Cálculo de los percentiles con sus intervalos de confianza: en estudios de vida útil sensorial, los parámetros de interés a menudo son los percentiles de la distribución de la vida útil. Ejemplo: se usará el percentil del 50% o mediana, si se está interesado en saber cuántos días se puede almacenar un alimento para que menos del 50% de los consumidores rechacen el producto; o bien, se usará el percentil del 25% si se quiere conocer la diferencia en días de almacenamiento, si sólo se permite que el 25% de los consumidores rechace el alimento al final de su vida útil.

En el cuadro 4.2, se muestran las distribuciones utilizadas en los estudios de vida útil y, su función de densidad $f(t)$, parámetros utilizados y función de probabilidad acumulada $F(t)$.

Cuadro 4.2. Distribuciones utilizadas en estudios de vida útil, su función de densidad $f(t)$, parámetros utilizados y función de probabilidad acumulada $F(t)$.

Distribución	Función de densidad	Parámetros	Función de probabilidad acumulada
Weibull $t > 0$	$(\beta/\alpha^\beta) t^{\beta-1} \exp(-(t/\alpha)^\beta)$	β = forma. α = escala	$1 - \exp(-(t/\alpha)^\beta)$
Normal $-\infty < t < \infty$	$(1/\sigma) \theta ((t - \mu)/\sigma)$	μ = media σ = desviación	$\Phi((t - \mu)/\sigma)$
Log-normal $t > 0$	$(0,4343/t\sigma) * \theta ((\log(t) - \mu)/\sigma)$	μ = media log σ = desviación log	$\Phi((\log(t) - \mu)/\sigma)$
Valor extremo $-\infty < t < \infty$	$(1/a)\exp((t-b)/a)\exp(-\exp((t-b)/a))$	b = localización a = escala	$1 - \exp(-\exp(t - b/a))$

Fuente: Castillo et al. (1994).

La distribución de Weibull ha sido utilizada para determinar vida útil en alimentos por su gran versatilidad o flexibilidad en el estudio de fenómenos aleatorios (Gacula y Kubala, 1975; Nelson, 1970; Hough et al., 2006; García-Rujano 2007; Gámez y García-Rujano 2009; Cardelli y Labuza, 2001; Freitas y Costa, 2006; Phimolsiripol, 2009). Los parámetros α y β llamados escala y forma, respectivamente, su dominio siempre serán los números positivos (cuadro /); α , en los estudios de vida útil coincide siempre con el percentil 63,2 de la distribución y es equivalente a la magnitud aleatoria de t , mientras que β es adimensional y de acuerdo al valor obtenido es un parámetro comparativo con otras distribuciones. A continuación, se muestra la relación o similitud de la distribución Weibull con respecto al valor de β .

Castillo et al. (1994) define a β como la forma de la distribución y α la amplitud de la dispersión basándose en la función de densidad (figura 4.1 y 4.2). En la figura 4.2, muestra el efecto de los diferentes valores del parámetro de forma, β , en la forma de la *distribución*. Se puede ver que la forma del *pdf* puede tomar una variedad de distribuciones basadas en el valor de β .

Si, $\beta = 1$ Weibull converge a exponencial.

$\beta = 2$, coincide con el modelo de Rayleigh.

$\beta > 10$ equivalente a la distribución valor extremo.

$\beta = 3 - 4$ coincide con la distribución normal.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

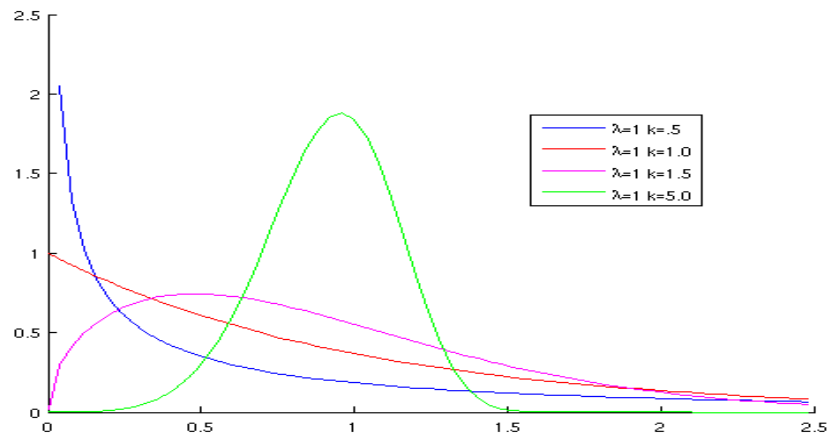


Figura 4.1. Función de densidad de probabilidad $f(t)$

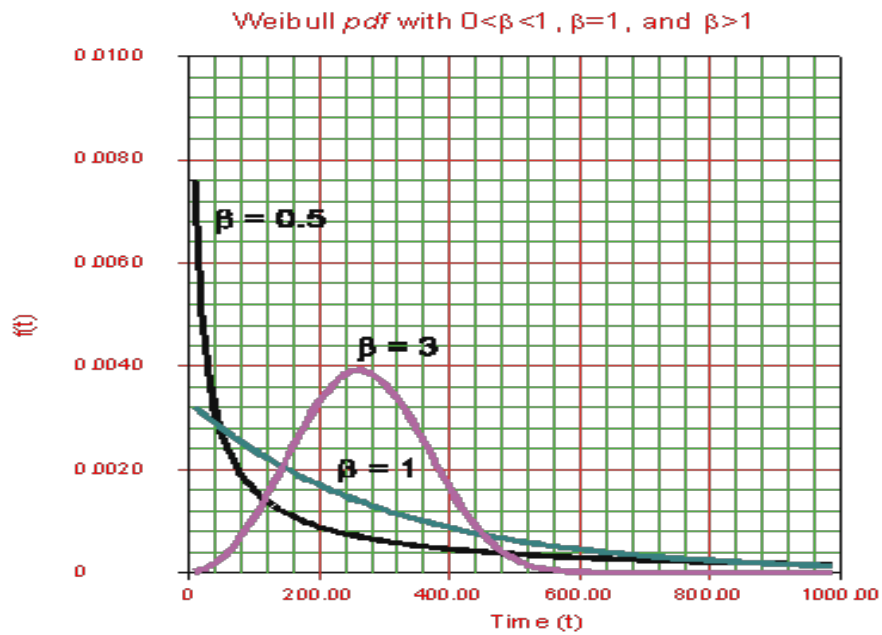


Figura 4.2. El efecto de la forma de Weibull de parámetros. Probabilidad de densidad $f(t)$.

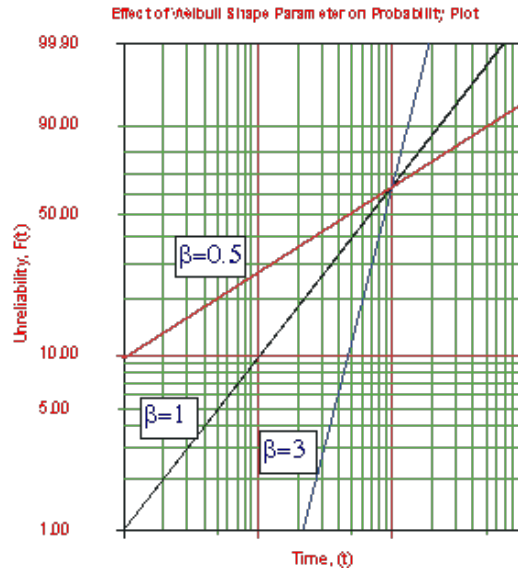


Figura 4.3. Efecto de β sobre el *MID* en el gráfico de probabilidad de Weibull con un valor fijo de η .

Figura 4.3. Muestra el efecto del valor de β en la *FCD*, como se manifiesta en el gráfico de probabilidad de Weibull. Es fácil ver por qué este parámetro se refiere a veces como la pendiente. Tenga en cuenta que los modelos representados por las tres líneas tienen el mismo valor de η .

La Figura 4.4. Muestra los efectos de estos valores variaron de β en el diagrama de fiabilidad, que es un análogo lineal de la gráfica de probabilidad.

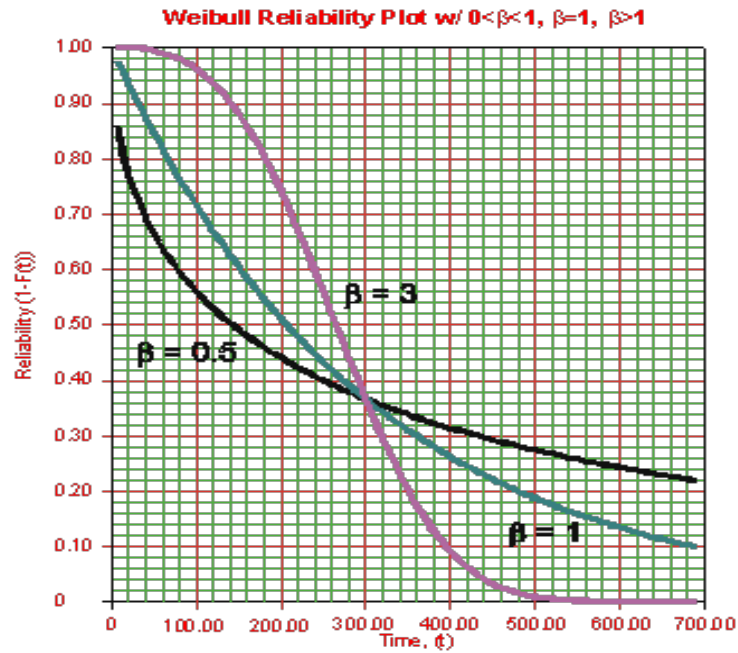


Figura 4.4. El efecto de los valores de β en la parcela fiabilidad de Weibull.

- $R(T)$ disminuye drásticamente y monótona para $0 < \beta < 1$ y es convexa.
- Para $\beta = 1$, $R(t)$ decrece monótonamente, pero de forma menos acentuada que para $0 < \beta < 1$ y es convexa.
- Para $\beta > 1$, $R(T)$ disminuye a medida que aumenta T . Como el desgaste se establece, la curva pasa por un punto de inflexión y disminuye drásticamente.

El efecto de β sobre el fracaso de la función Weibull

El valor de β tiene un marcado efecto sobre la tasa de fracaso de la distribución de Weibull y pueden sacarse conclusiones sobre las características del fracaso de una población sólo por examinar si el valor de β es menor, igual o mayor que uno.

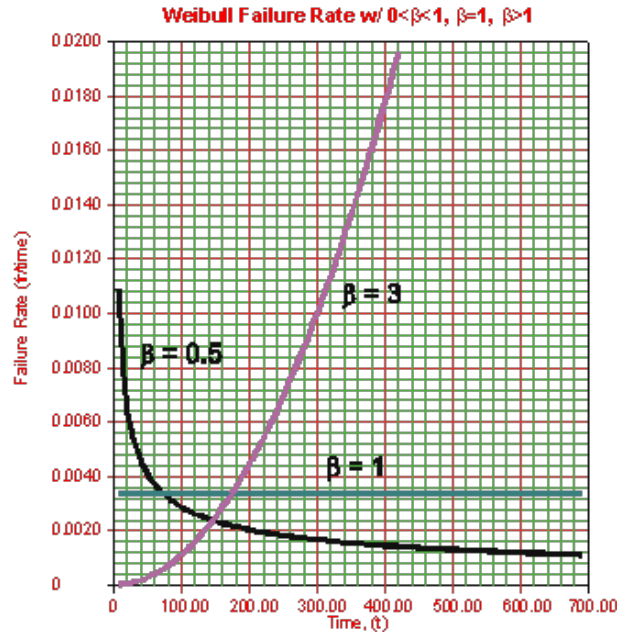


Figura 4.5. El efecto de β en función de la tasa de riesgo de Weibull.

Como se indica en la Figura 4.5, las poblaciones con $\beta < 1$ presentan una tasa de fallos que disminuye con el tiempo, las poblaciones con $\beta = 1$ tienen una tasa de fallos constante (en consonancia con la distribución exponencial y poblaciones con $\beta > 1$ tienen una tasa de riesgo que aumenta con el tiempo

En conclusión, el análisis debe iniciarse por la distribución de Weibull, la cual es la más versátil para describir fenómenos de supervivencia. Si esta no resulta satisfactoria, entonces deben probarse las restantes. Dado el caso contrario de que varias resulten adecuada, entonces se debe seleccionar la de mayor ajuste por la prueba de Kolmogorov – Smirnov.

En el cuadro tal, se muestran el resumen de la información sobre otras distribuciones probabilísticas que son utilizadas en el área de alimentos, para determinar la vida útil, es este se explican ventajas y desventajas de su uso.

Cuadro 4.3. Ventajas y desventajas del uso de las distribuciones en el análisis de vida útil.

Distribuciones	Uso y/o controversia	Parámetro
Normal.	La aplicación como para determinar vida útil en alimentos es limitada, ya que solo es útil para fenómenos de deterioro cuya velocidad de fallos es crecientes (Nelson 1982). Los datos provenientes de los estudios de vida útil son mediciones en el tiempo, Gacula y Singh (1984) encontraron no Cumplimientos de los supuestos del ANAVAR y Análisis de regresión, como Normalidad y Homocedasticidad. Alternativas para superar la violación de los supuestos, incluyen el uso de las transformaciones de estabilización de variación y cuadrados mínimos ponderados. Sin embargo, estos procedimientos, de uso general en otros problemas son inservibles para este tipo de los datos (falta de ajuste en los modelos).	μ= media σ = Desviación estándar
LogNormal.	Explica adecuadamente una serie de situaciones prácticas, debido a la versatilidad del modelo (Nelson 1970).	μ= media Log σ = Desviación estándar Log.
Valores extremos.	Describe situaciones atípicas, resulta interesante debido a su estrecha relación con Weibull. (Castillo et al., 1994)	b= localización. a= escala
Exponencial.	El modelo exponencial es útil para explicar mecanismos de deterioro cuya velocidad de fallo sea constante. Comportamiento no común en los alimentos.	μ = media

4.5 Metodología para estudio de vida útil utilizando métodos de supervivencia

En estudios de vida útil se presentan a los consumidores muestras con diferentes tiempos de almacenamiento. Se define la variable aleatoria T como el tiempo de almacenamiento en el cual el consumidor rechaza la muestra. Se establece un tiempo cero que usualmente se corresponderá con el producto fresco. Para este

tiempo se supone que los consumidores aceptan el producto. Si un consumidor rechaza el producto fresco lo más probable es que no le guste el producto en sí, y corresponde no tener en cuenta sus datos para el estudio.

El gráfico de $F(t)$ se denomina curva de rechazo y es muy útil para comparar visualmente las probabilidades de rechazo de dos o más productos. Un gráfico de la función de rechazo se corresponde con una curva que empieza en el valor 0 y va subiendo acercándose al valor 1, que corresponde al 100% de rechazo, a medida que t aumenta. En la práctica, cuando se trazan gráficos de $F(t)$ a partir de los datos experimentales lo que se obtiene es una función con forma de escalón en lugar de una curva suave. Una forma práctica de calcular los porcentajes sería contar el número de rechazos dado por los consumidores para cada tiempo de almacenamiento y calcular dicho porcentaje sobre el número de respuestas totales.

4.6 Fenómeno de la censura

Una dificultad propia del análisis de vida útil es el hecho de que la información sobre el momento en que un consumidor rechaza el producto depende de los tiempos de almacenamiento en que éste prueba el producto. El tiempo T hasta que se produce el rechazo no se observa con exactitud, dando lugar a los llamados tiempos censurados. La censura puede ser de distintos tipos:

4.6.1 “Censura por la derecha”: se produce cuando el consumidor no rechaza ninguna de las muestras, en particular no rechaza la muestra almacenada en el tiempo máximo que duró el estudio (llámese t_{ult}).

4.6.2 “Censura en un intervalo”: se da cuando el consumidor rechaza el producto entre dos tiempos de almacenamiento dados.

4.6.3 “Censura por la izquierda: es un caso particular de la censura en un intervalo y se da cuando el consumidor rechaza el producto en el primer tiempo de almacenamiento.

4.7 Cálculo de la vida útil a partir de los datos de los consumidores

En este apartado se realizará la estimación de la vida útil del trabajo titulado Application of Weibull Hazard Analysis to the Determination of the Shelf Life of Roasted and Ground Coffee realizado por Cardelli y Labuza (2001), aplicando el método probabilístico de distribución de Weibull. En el cuadro 4.4, se presenta la relación de muestras deterioradas (50% inaceptables). De acuerdo al criterio, de aceptabilidad, el cual se fijó un tiempo en que el 50 % de los catadores inexpertos encontraban a la muestra inaceptable, esta probabilidad corresponde a un acumulativo de riesgo de 63,2. Para la gráfica de vida útil se trabajó con un $\beta = 3,4$

Cuadro 4.4. Datos de evaluación sensorial para la determinación de vida útil en café. Cardelli y Labuza (2001).

Weeks	Acceptability														
0.0	+	+	+												
7.1	+	+	-	+											
			25												
12.1	+	+	-	+	+										
			24												
17.3	-	-	+	-	-	+									
	20	21		22	23										
20.1	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-				
		13		14		15	16		17	18	19				
23.3	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	1		2	3			4	5	6	7	8	9	10	11	12

+: acceptable sample as assessed by an untrained taster.
-: unacceptable sample as assessed by an untrained taster.

PROCEDIMIENTOS

1. Cálculo analítico de la vida útil (riesgo acumulado)

A. Se construye la columna del rango inverso (k)

¿Como se hace?

Invirtiendo el orden de las sucesiones en que se suministran los tiempos. Observe que existen 25 tiempos en donde ocurrieron fallas o deterioro (cuadro), entonces, la

serie inversa debe comenzar en 25 (lugar o tiempo donde ocurre la primera falla) y terminar en 1.

Tiempo (semana)	7,1 12,1 17,3 17,3 17,3 17,3 20,1 20,1 20,1 20,1 20,1 20,1 20,1 23,3 23,3 23,3 23,3 23,3 23,3 23,3
Rango Invertido	25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

B. Se calculan los valores de riesgo (h)

¿A quién se le determina?

Solamente a las unidades que fallen o estén deterioradas, y se calcula con la siguiente fórmula:

$$h = 100/k \quad \text{Ec.11}$$

Rango Invertido	25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
Riesgo (h)	4 4,2 4,3 4,5 4,8 5,0 5,3 5,6 5,9 6,3 6,7 7,1 7,7 8,3 9,1 10 11,1 12,5 14,3 16,7 20 25 33,3 50 100

C. Cálculo del riesgo acumulado (H)

¿Cómo se hace?

Simplemente se suma al riesgo actual, el valor que le precede y se obtiene el riesgo acumulado como aparece en la última columna del cuadro 4.5.

Cuadro 4.5. Resumen de resultados del método de riesgo acumulado.

Semana	Rango invert	Riesgo (h)	Riesgo acumulado
7,1	25	4	4
12,1	24	4,2	8,2
17,3	23	4,3	12,5
17,3	22	4,5	17,1
17,3	21	4,8	21,8
17,3	20	5,0	26,8
20,1	19	5,3	32,1
20,1	18	5,6	37,6
20,1	17	5,9	43,5
20,1	16	6,3	49,8
20,1	15	6,7	56,4
20,1	14	7,1	63,6
20,1	13	7,7	71,3
23,3	12	8,3	79,6
23,3	11	9,1	88,7
23,3	10	10	98,7
23,3	9	11,1	109,8
23,3	8	12,5	122,3
23,3	7	14,3	136,6
23,3	6	16,7	153,3
23,3	5	20	173,3
23,3	4	25	198,3
23,3	3	33,3	231,6
23,3	2	50	281,6
23,3	1	100	381,6

D. Gráfica de estimación de la vida útil

Para realizar esta figura se grafica el riesgo acumulado (última columna de la tabla anterior) versus el tiempo de evaluación de la prueba, como se muestra en la figura 6. , y se busca el corte con el eje “Y”, tomando como punto de partida el criterio de riesgo acumulado de 69,3% (50% de no aceptación) en el eje de las “X”, se intercepta con la recta graficada y luego será proyectada hacia el eje de las Y, el cual dará el valor estimado de vida útil, que para este caso se estableció en un valor cercano a 22,5 semanas.

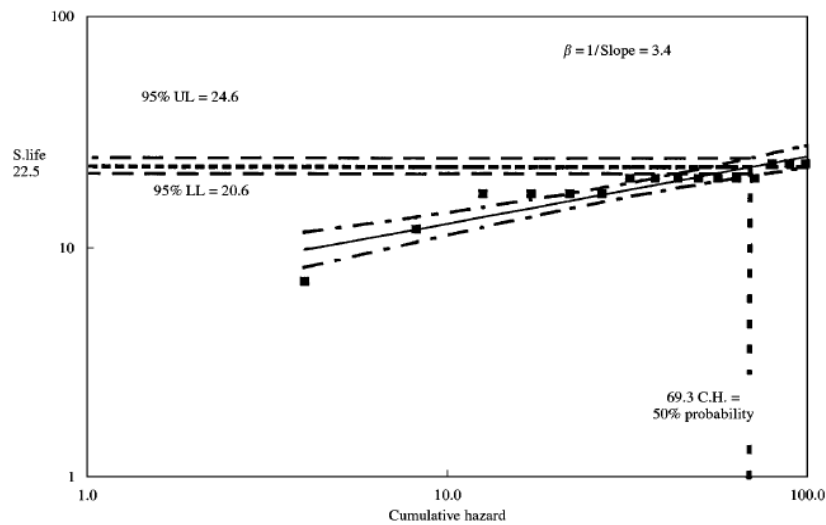


Figura 4.6. Grafica del riesgo acumulado Weibull Versus tiempo del ensayo.

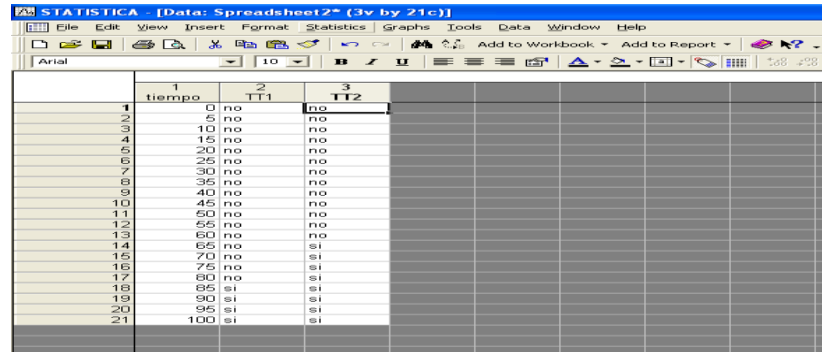
2. Cálculo de vida útil usando Software estadístico (STATISTICA 7)

En este cálculo se usará los datos provenientes del trabajo presentado por Gámez y García-Rujano (2009) titulado: evaluación del efecto de la temperatura de pasteurización-tiempo de retención sobre la vida útil de un néctar a base de parcha real almacenado bajo refrigeración (4°C). Los resultados del análisis de riesgo de Weibull fueron tratados en el software Statistica 7.0, siguiendo lo descrito por Gacula y Singh (1984). El criterio para establecer la vida útil de los néctares de parcha se fijó como el tiempo en que el 50 % de los catadores inexpertos encontraban a la muestra inaceptable, esta probabilidad corresponde a un acumulativo de riesgo de 63,2.

Los pasos a seguir en el Software son:

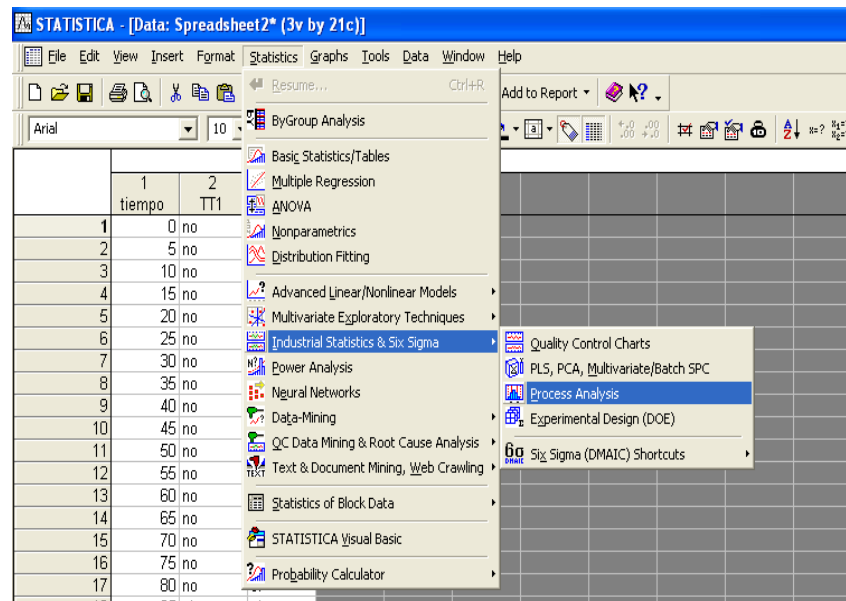
1. Se cargan en el software los datos del cuadro.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

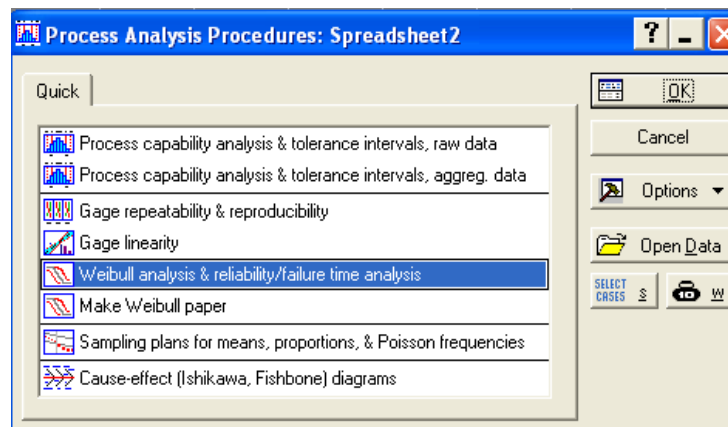


	1 tiempo	2 TT1	3 TT2
1	0 no	no	no
2	5 no	no	no
3	10 no	no	no
4	15 no	no	no
5	20 no	no	no
6	25 no	no	no
7	30 no	no	no
8	35 no	no	no
9	40 no	no	no
10	45 no	no	no
11	50 no	no	no
12	55 no	no	no
13	60 no	no	no
14	65 no	si	si
15	70 no	si	si
16	75 no	si	si
17	80 no	si	si
18	85 si	si	si
19	90 si	si	si
20	95 si	si	si
21	100 si	si	si

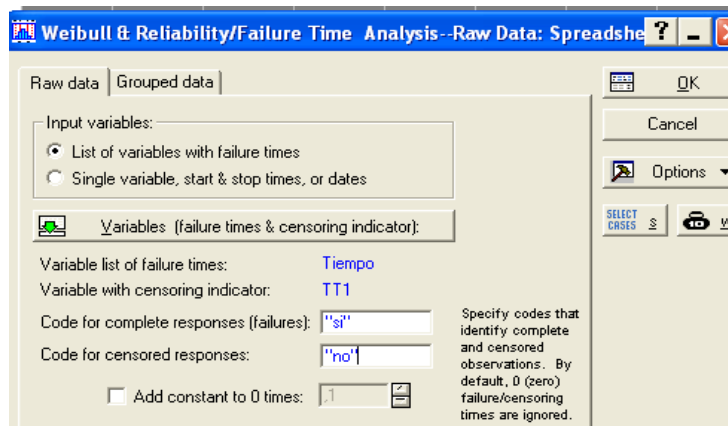
2. Seleccione de la pestaña **statistics**, de la ventana desplegada se pulsa la opción **Industrial Statistics & Six Sigma** luego **Process Analysis** se pulsa click, aparece la subventana., Process Analysis procedures.



3. Estando allí, se escoge la **opción Weibull analysis & reliability/ failure time analysis**, luego se pulsa **OK**.

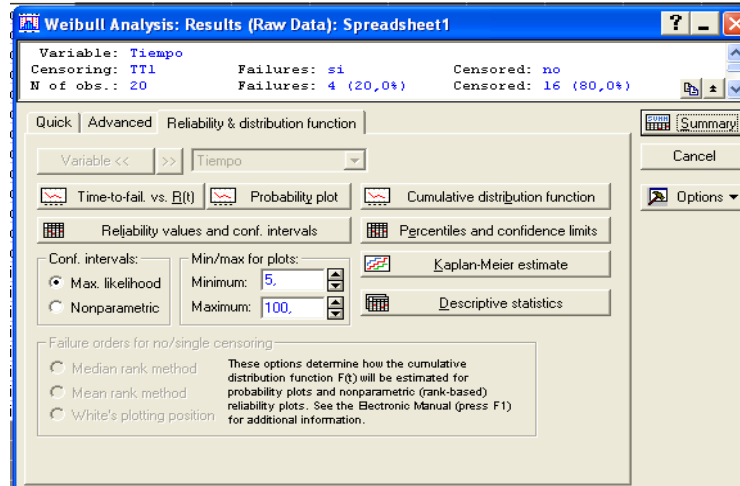


4. El resultado de esta opción dará la base para introducir las variables a estudiar. Primero se lista la opción del tiempo y luego la variable censurada o deterioro. Seguidamente se codifica las respuestas de la variable censurada, como se muestra en la figura. Una vez allí se pulsa la tecla **OK**.



5. La salida de la opción anterior, se muestra a continuación, al estar en la ventana se presiona la opción **Summary**, una vez que seleccione en la **opcion reliability values and conf. intervals**

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos



6. Al seleccionar la opción **percentiles and confidence limits** o **reliability values and conf. Intervals**, que son las más indicadas daría los siguientes resultados para cada variable censura.

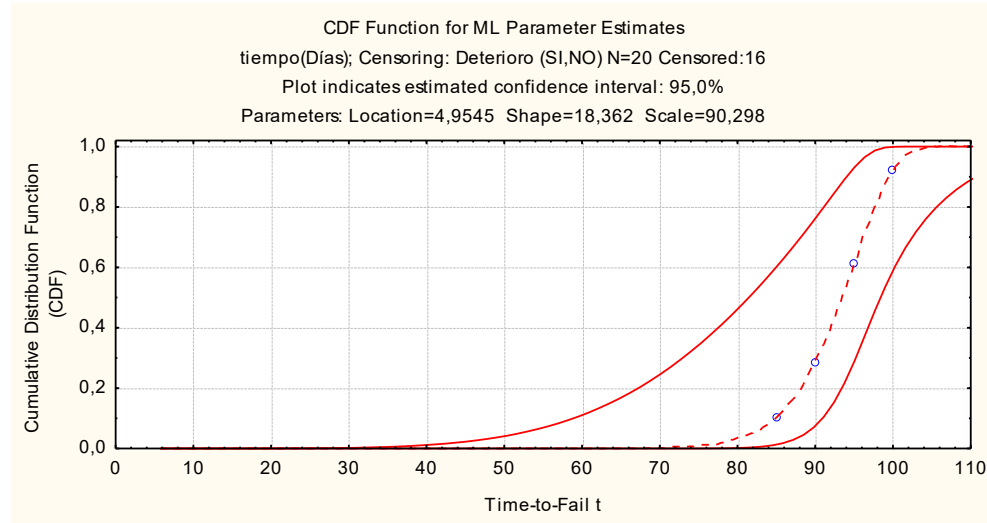


Figura 4.7. Distribución acumulativa de Weibull en función del tiempo de fallo para el TT1 con estimaciones de máximas likelihood.

Cuadro 4.6. Valores de percentiles con sus límites mínimos y máximos para el TT1.

Percentil	Tiempo t	LCL(-95,0%)	UCL(+95,0%)
1	70,28783	57,30318	86,2147
10	79,88322	71,046	89,8197
20	83,21548	75,91212	91,2215
30	85,36834	78,99919	92,251
40	87,05474	81,33541	93,1762
50	88,51383	83,25651	94,1031
60	89,86944	84,91978	95,1076
61	90,00293	85,07584	95,2154
62	90,13642	85,23037	95,3249
63	90,26998	85,38345	95,4362
64	90,40372	85,53515	95,5494
65	90,53773	85,68556	95,6647
66	90,67213	85,83474	95,7821
67	90,80702	85,98278	95,9019
68	90,94251	86,12976	96,0242
69	91,07872	86,27576	96,1491
70	91,21578	86,42086	96,2767
80	92,6691	87,8445	97,7587
90	94,4943	89,33684	99,9495

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

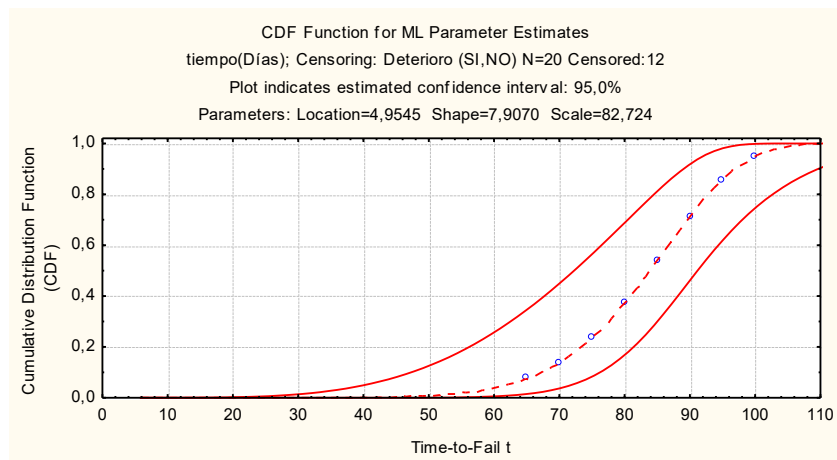


Figura 4.8. Distribución acumulativa de weibull en función del tiempo de fallo para el TT2 con estimaciones de máximas likelihood.

Cuadro 4.7. Valores de percentiles con sus límites mínimos y máximos para el TT2.

Percentil	Tiempo t	LCL(-95,0%)	UCL(+95,0%)
1	46,2347	32,89232	64,9892
10	62,2344	51,19823	75,6496
20	68,4303	58,7394	79,72
30	72,6121	63,84583	82,582
40	75,9868	67,90058	85,0361
50	78,9773	71,3803	87,3829
60	81,8147	74,52376	89,819
61	82,0973	74,82611	90,075
62	82,3803	75,12689	90,334
63	82,664	75,42623	90,5964
64	82,9487	75,72431	90,8624
65	83,2346	76,02127	91,1323
66	83,5218	76,31728	91,4064
67	83,8106	76,6125	91,685
68	84,1013	76,9071	91,9685
69	84,3941	77,20126	92,2572
70	84,6894	77,49518	92,5514
80	87,856	80,47303	95,9163
90	91,927	83,83396	100,8012

Cuadro 4.8. Parámetros de Weibull estimados para cada uno de los tratamientos térmicos estudiados.

Tratamiento Térmico	Localización	Shape(β)	Escala (α)
1	4,9545	18,362	90,298
2	4,9545	7,907	82,724

El análisis será el siguiente: estudiar la distribución de Weibull y estimar los tres parámetros que la describen (estimaciones de máximas de likelihood), para este caso se encontró que: para los dos TT la localización estimada fue 4,9545, manteniendo un valor constante y la shape (β) obtuvo un valor de 18,362 para el TT1 indicando que sigue una distribución aproximada de valor extremo, mientras que el TT2 tomo valores inferiores a 10 como lo indica el cuadro 8 por lo que se puede asegurar que la forma de distribución coincide con la normal.

El parámetro α , conocido como factor escala corresponde con el tiempo para el cual falla o se deteriora al menos el 50 % de las unidades que componen la población bajo estudio. La estimación de vida útil es dada por el parámetro antes mencionado quien indica que para el tratamiento térmico 1 es de 90,298 días con un rango de predicción aproximado para el modelo estimado de 85,383 a 95,436 días tal y como lo indica el cuadro 6 de valores de percentiles, mientras que para el TT2 la escala es de 81,651 en donde el modelo estimado tiene un rango de predicción aproximado de 75,426 a 90,596 días tal y como lo indica el cuadro 4.7 de valores de percentiles.

En resumen:

En el análisis de supervivencia, la vida útil sensorial de los alimentos se ha enfocado en el rechazo por parte de un consumidor de un producto almacenado en un determinado tiempo. La vida útil del alimento dependerá de la interacción del alimento con el consumidor. Lo viable de esta metodología es que el trabajo experimental es relativamente simple.

Consideraciones importantes cuando se aplica análisis sensorial para estimar la vida útil de los alimentos

1. Selección del diseño experimental.

La verosimilitud de los resultados que se obtengan de las técnicas de riesgo, resulta aceptable en la medida en que el lote de n unidades a ensayar, se obtenga el máximo número de fallos r , y que los tiempos de fallo puedan detectarse con la mayor precisión posible (Castillo et al., 1994).

Gacula (1975) implementó tres diseños de muestreo: parcialmente escalonado, escalonado y completamente escalonado. Estos diseños de muestreo se desarrollan de acuerdo a la velocidad del deterioro que presenta el alimento, aun cuando la mayoría de los estos sea del tipo creciente. En productos de alto contenido de grasas o aceites donde no es habitual este tipo de comportamiento (rancidez oxidativa), el muestreo de intervalos de tiempo iguales y tamaño de muestra fijas, no se adecuan a resultados confiables.

Diseño parcialmente escalonado.

En el cuadro 9, se muestra el bosquejo del diseño parcialmente escalonado, para tres unidades por tratamientos. El diseño es similar a uno completamente aleatorios bloques (DCAB), donde cada periodo corresponde a un bloque y cada columna a un tratamiento. La diferencia entre un diseño en bloques y un diseño parcialmente escalonado radica en que al final del periodo de la experimentación se crean subclases desproporcionadas en el número de fallas (diseño escalonado). Sin embargo, cuando éstos poseen un número de observaciones desiguales entre los grupos de tratamientos y el diseño de bloques, ambos diseños pueden ser comparables estadísticamente. Para el caso del arreglo de experimento (categorías 1 – 3), este no es comparable con el DCAB. Sino con un diseño completamente aleatorizado (DCA)

Características resaltantes.

- Se usa para estudiar cambios que ocurren en un producto en un periodo de tiempo determinado, considerando que los cambios que ocurren en cada periodo sea de importancia para el investigador.
- El número de unidades experimentales en cada periodo son iguales.
- Si el experimento es llevado bajo el arreglo “categoría 2” (cuadro 9), se aplica análisis de regresión.

Cuadro 4.9. Diseño parcialmente escalonado.

Categorías 1 y 3 Experimentos				
Periodos	Unidades Experimentales			
0	XXX			
1		XXX		
2			XXX	
3				XXX
.				...
p				...
Categoría 2 Experimentos				
	Tratamientos			
Periodo	1	2	3	
0	XXX	XXX	XXX	
1	XXX	XXX	XXX	
2	XXX	XXX	XXX	
3	XXX	XXX	XXX	
.	...	...	...	
p	...	...	...	

Fuente: Gacula (1975).

Diseño escalonado.

En este tipo de diseño (cuadro 10) se trata de aprovechar la mayor cantidad de información posible en el periodo de velocidad del deterioro creciente. Su característica fundamental es que el número de unidades experimentales (UE) se incrementa hasta la fase de aceleración (esta comienza al producirse el fallo del 50% UE) mediante la expresión siguiente:

$$n_i = n_{i-1} + c$$

donde:

n_i : número de UE en la etapa i.

n_{i-1} : número de UE en la etapa anterior.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Los valores de n_i se calculan siguiendo el procedimiento abajo descrito de acuerdo a la versión del diseño escalonado.

Versión A:

Periodo	$n_i = n_{i-1} + c$	n_i
0	$0 + 1$	1
1	$1 + 1$	2
2	$2 + 1$	3
3	$3 + 1$	4
4	$4 + 1$	5
5	$5 + 1$	6
Fase aceleración $c=0$		
6	$6 + 0$	6
.	.	
p	$n_{i-p} + 0$	n_{p-1}

En la fase de aceleración, el termino n_{p-1} indica el número de unidades sin falla

Versión B: $n_0 = 1, c = 1$

$$n_1 = n_0 + c = 2$$

$$n_2 = n_1 + c = 3$$

$$n_3 = n_2 + c = 4$$

Fase de aceleración, $c = 0$

$$n_4 = n_3 + 0 = 4$$

$$n_p = n_{p-1} + 0 = n_{p-1}$$

Cuadro 4.10. Diseño escalonado.

Versión A $n_0 = 0, c = 1$							
Periodo	Unidades Experimentales						
0	X						
1	X	X					
2	X	X	X				
3	X	X	X	X			
4	X	X	X	X	X		
5	X	X	X	X	X	X	
Fase de Aceleración, $c = 0$							
6	6.0	X	X				
	6.1			X	X		
	6.2					X	X
.	.	X	X				
	.			X	X		
	.					X	X
.	.	.	.				
	.			.	.		
	.					.	.
p	.	.	.	.	.	.	n_{p-1}
Versión B $n_0 = 1, c = 1$							
Periodo	Unidades Experimentales						
0	X						
1	X	X					
2	X	X	X				
3	X	X	X	X			
Fase de Aceleración, $c = 0$							
3	3.0	X	X				
	3.1			X	X		
.	.	X					
	.		X				
	.			X			
	.				X		
p	.	.	.	.	.	.	n_{p-1}

Fuente: Gacula, 1975.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Diseño completamente escalonado (cuadro 4.11).

Se diferencia del escalonado en que, una vez comenzada la fase de aceleración, el número de unidades evaluadas y la frecuencia de evaluaciones se incrementan.

Las unidades evaluadas se incrementan a razón de la siguiente ecuación:

$$n_i = n_{i-1} + r_{i-1}$$

n_i : número de unidades evaluadas en la etapa i .

n_{i-1} : número de unidades evaluadas en la etapa anterior.

r_{i-1} : número de unidades que fallan en la etapa anterior.

Al igual que el escalonado, pueden suspenderse las evaluaciones en las etapas tempranas del experimento; se utiliza para detectar fallas o deterioros tempranos (atípicos) del producto.

Cuadro 4.11. Diseño completamente escalonado.

Periodo	Unidad experimental, n ₀ = 3				n _i	r _i
0	X	X	X		3	0
1	Suspender				-	-
2	Suspender				-	-
3	X	X	X		3	0
4	X	F	X		3	1
5	X	X	F	F (50% fallas)	4	2
Comienzo de la fase de aceleración						
6	6.0	F	X		6	4
	6.1		F	F		
	6.2			X F		
7	7.0	X	F		10	6
	7.1		X	F		
	7.2			F F		
	7.3			F X		
	7.4			F X		
8	8.0	X	X			
	8.1		F	X	16	10
	8.2		F	F		
	8.3			F F		
	8.4			F X		
	8.5			X F		
	8.6			X F		

Fuente: Castillo et al., (1994).

2. Números de consumidores necesarios para determinación de vida útil (análisis de supevivencia).

Hough *et al.*, (2007) manifestaron que la obtención del número de consumidores para determinar vida útil mediante estadísticas de supervivencia, se basa en obtener o asumir los parámetros del modelo como; el error tipo II (β), el error tipo I (α), el parámetro σ de la distribución Weibull, el lugar esperado del ciclo de vida del producto a ser estudiada y la diferencia que se desea tener entre el verdadero ciclo de vida y el ciclo de vida estimado.

En un estudio simulado para determinar la cantidad de consumidores a usar en la determinación de vida útil sensorial, se encontró que el número idóneo es de: **120 consumidores**, considerando un error tipo I del 5%, un error tipo II del 20%, parámetro σ de Weibull de 0,44, asumiendo la vida útil en el centro del rango de tiempo estudiado, una diferencia entre la verdadera vida útil y la estimada del 0,5, en una escala de tiempo adimensional de 0 – 6.

3. Selección del indicador de deterioro.

La selección de un indicador de deterioro adecuado para evaluar la vida útil de un alimento exige un conocimiento profundo de las características de dicho producto, de su composición, de sus factores de conservación y de los mecanismos de deterioro más factibles e importantes en el producto. Dicho indicador debe estar estrechamente relacionado con el nivel de objetabilidad o sensorial determinado para el alimento (Roa, 1999). Si no existe información precisa sobre el indicador critico de referencia para determinar la vida útil del producto a lo largo del almacenaje, se deben realizar ensayos preliminares del tipo fisicoquímico, microbiológico, sensoriales y tratar de establecer el mismo, de la manera mas eficiente posible.

Entre los principales indicadores en los productos o alimentos almacenados y envasados según Fernández et al. (2007) se encuentran:

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

- Evaluación sensorial directa (apreciación de sabor, olor, color, textura, apariencia en general).
- Recuento microbiano, producción de toxinas.
- Concentración de nutrientes. Calidad nutricional.
- Remanencia de preservativos químicos o principios funcionales.
- Concentración de aromas, sabores o colores químicos.
- Color y textura del alimento, medidos analíticamente.
- Incremento o pérdida de humedad (nivel de la Aw)
- Índices de oxidación de lípidos.
- Medición de productos de reacciones de deterioro.
- Acidez iónica y total.
- Turbidez, separación de fases.
- Concentración de migrantes o permeantes.
- Cambios en el envase o empaque (pérdida de forma, corrosión, ablandamiento, decoloraciones, desprendimientos, fugas, facturas).

4. Definición de las condiciones de almacenamiento del control o testigo.

No todos los alimentos admiten determinados tratamientos. En el caso de no poder mantener un control inalterado a lo largo del estudio, se recomienda ir sustituyéndolo por producto fresco. Aunque Taoukis y Labuza (2000) recomienda lo presentado en el cuadro 4.13, para no tener la necesidad de elaborar el producto cada vez que se quiera comparar con la muestra analizar.

Cuadro 4.13. Condiciones de almacenamientos del control o testigo

Producto	Temperaturas de ensayo (°C)	Control (°C)
Enlatado	25, 30, 35, 40	4
Deshidratados	25, 30, 35, 40, 45	-18
Congelados	-5, -10, -15	< -40

5. La determinación del tiempo de almacenamiento y muestreo del estudio, no es una tarea fácil de definir cuando se plantean estudios acelerados de vida

útil, ya que esta información casi nunca se conoce, es importante entonces, realizar pruebas preliminares, en las condiciones a ensayar, que permita fijar el tiempo en que la muestra sufre un deterioro importante. En cuanto al tiempo de muestreo se debe seguir lo establecido en el diseño de muestreo planteado con anterioridad, teniendo la prevención de realizar al menos un mínimo de seis tiempos de muestreo (menos tiempos, la confianza disminuye).

CAPÍTULO 5

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA IMPORTANCIA DEL EMPAQUE EN ALIMENTOS ALMACENADOS

INTRODUCCION

El uso del empaque por el hombre se remota a los tiempos cuando las personas comienzan a moverse de un lugar a otro. Para transportar los alimentos utilizaron cortezas originales de árboles, hojas, calabazas, etc. Durante los tiempos de las civilizaciones Griegas y los Romanas surgieron los envases de arcilla y el inicio del vidrio (Driscoll y Paterson, 1999). En los años 1400 se utilizaron por primera vez los envases de madera y después de 1850, a medida que se fueron desarrollando los procesos para la producción en masa se comienza a utilizar sustancialmente los envases de papel y vidrio. Napoleón Bonaparte se involucró en la invención de las latas. Más recientemente se desarrollaron los primeros envases plásticos comerciales en los Estados Unidos de América, alrededor de 1935-42 (Driscoll y Paterson, 1999).

El empaque es una parte integral del procesamiento de los alimentos, cumpliendo dos funciones primordiales: contener y dar información sobre el alimento en puesto de venta y dar protección al alimento hasta un grado pre-determinado durante su vida útil. Contener se refiere a mantener los alimentos en una forma adecuada para su transporte, mientras que la protección se refiere al mantenimiento seguro de los alimentos de tal manera de prevenir significativamente el deterioro de la calidad.

Los principales factores que causan deterioro del alimento el almacenamiento es:

- Fuerzas mecánicas (impacto, vibración, compresión y abrasión).

- Influencias climáticas que causan cambios físicos o químicos (luz ultravioleta, vapor de agua, oxígeno, cambios de temperatura).
- Contaminación (por microorganismos, insectos o polvos).
- Adulteración, alteración o vandalismo (las personas alteran los alimentos en los estantes).

Además, el empaque no debe afectar el producto (por ejemplo, migración de sustancias tóxicas, reacciones entre empaque y alimento o por inoculación de microorganismos patógenos con el empaque). Otros requisitos del empaque son: de operación eficiente y económica en la línea de producción, resistentes y de bajo costo. Los empaques deben ser compatibles con el método de distribución y almacenamiento que lleve el alimento.

En resumen, los empaques deben ser atractivos, tener una forma y tamaño adecuados, mantener al alimento en su forma conveniente, actuar como dispensador y si es posible ser reciclable.

5.1 Roles del empackado de alimentos

Los principales roles del empackado de alimentos son los de proteger a los productos alimenticios de influencias externas y daños, contener el alimento y proporcionar a los consumidores de información sobre ingredientes y nutrición (Marsh y Bugusu, 2007). El seguimiento, conveniencia, y la indicación de adulteración son funciones secundarias de importancia creciente. Por lo tanto, el objetivo del empackado de alimentos es contener el alimento de una manera costo-efectivo que satisfaga los requerimientos de la industria y los deseos de los consumidores, mantener la calidad del alimento, y minimizar el impacto ambiental (Marsh y Bugusu, 2007).

5.2 Selección del empaque

El termino empaque incluye envoltorios, bolsas, paquetes, cajas, tazas, vasos, bandejas, latas y botellas, las cuales suelen clasificarse en dos categorías: Empaque primario, el cual se encuentra en contacto íntimo con el alimento; y empaque secundario, usualmente elaborado en plástico, madera o cartón, cuya función es ofrecer protección mecánica y facilidad de transporte a los empaques primarios. Los empaques primarios pueden a su vez ser clasificados en tres categorías: Flexibles, como películas, papel, laminados delgados; Semirrígidos: plásticos delgados, laminados, aluminio, cartón y rígidos: vidrio, metal; plásticos gruesos (Miltz, 1992; Marsh and Bugusu, 2007).

En los últimos años la industria del empaque ha desarrollado nuevos diseños, materiales y combinaciones de ellos, buscando el ahorro de materia prima y el mejoramiento de las propiedades de barrera, así como de apariencia y funcionalidad. El uso de empaques que protejan las características del alimento, además de aumentar su atractivo y conveniencia, es un aspecto crítico para alcanzar el éxito del mercadeo en muchos productos.

El desarrollo de un empaque adecuado es una tarea para un equipo multidisciplinario en el que intervienen especialistas en las áreas de materias primas, fabricación de empaques, desarrollo de nuevos productos, operaciones de producción en la planta de alimentos, mercadeo, control y aseguramiento de la calidad, almacén, distribución y reciclaje.

Además de la importancia en la conservación y vida útil, un empaque cumple con otras funciones tales como facilidad de uso, manipulación y transporte, identificación del producto y de la empresa, junto con el costo, a la hora de seleccionar un empaque apropiado. Un empaque pobre o insuficiente aumenta los riesgos de pérdida de la vida útil, mientras que un empaque demasiado significará un costo excesivo, no justificado de acuerdo a la vida útil o tiempo de rotación del producto en el mercado. En el Cuadro 5.1 se resumen los principales aspectos a ser considerados en la selección de un empaque mientras en el Cuadro 5.2 se describen algunas características de interés de los principales materiales de empaque empleados en alimentos.

5.3 Propiedades de barrera. Permeabilidad

La permeabilidad k es un parámetro que describe la propiedad de barrera que posee un material de empaque frente a gases y vapores (oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, vapor de agua y aromas, los más importantes). Este parámetro no es una propiedad fundamental de un material, ya que matemáticamente es el resultado de multiplicar la correspondiente solubilidad por la difusividad másica del gas en el polímero. En consecuencia, sus unidades corresponden a la siguiente ecuación:

$$k = (\text{cantidad de gas}) \times (\text{espesor}) / (\text{área}) \times (\text{tiempo}) \times (\text{diferencia de presiones parciales}) \quad (5.1.1)$$

Es común encontrar la permeabilidad expresada como la relación k/e , en cuyo caso es necesario especificar el espesor de la película con la cual se hizo la determinación experimental. En caso de la transferencia de vapor de agua, se suele hablar en términos de la “velocidad de transferencia de vapor de agua” (WVTR, cantidad de agua por área por tiempo) que equivale a multiplicar la relación k/e por el diferencial de presiones de vapor entre el interior del empaque y el ambiente externo, por lo que al reportar un valor de la WVTR es necesario especificar las condiciones de presión externa y presión interna en la determinación.

$$\text{WVTR} = \frac{(P_a - P_i)}{k / e} \quad (5.1.2)$$

Desde el punto de vista práctico, los envases de metal y de vidrio pueden considerarse impermeables frente a todos los gases y vapores. Sin embargo, todos los materiales plásticos permiten en mayor o menor grado la transferencia de especies de bajo peso molecular, desde el ambiente al alimento o viceversa. Una WVTR de 0,05 g/100 pulg² día a 100°C y 90% HR externa se considera una elevada capacidad de barrera frente al vapor de agua, mientras que una velocidad de transferencia de oxígeno (OTR) igual o menor a 1ml O₂/100 pul² día es una alta barrera de O₂ (Cabes, 1985). En el anexo se presentan diferentes cuadros con valores de permeabilidades para algunos empaques comunes en alimentos.

Cuadro 5.1. Selección del empaque adecuado.

Funciones	Criterios (ejemplos)
Utilidad y conveniencia	Resistencia e integridad: capacidad de soportar condiciones de uso y abuso, comodidad en el uso, transporte y almacenamiento, peso reducido, costo razonable, confiabilidad de suplidores, valor aumentado y multiuso, tamaños convenientes (individuales, familiares, institucionales); funcionalidad (soporte de temperatura de cocción, esterilización, congelamiento, mantenimiento de atmósferas modificadas, envasado aséptico, horneado microondas); facilidad para abrir, apariencia general, claridad, brillo y transparencia, propiedades antiniebla, termodeformación, protección al ambiente (facilidad para su desecho, reciclaje), comestibilidad del empaque.
Compatibilidad con el alimento	Migración de componentes del empaque hacia el alimento (efectos tóxicos o pérdida de calidad organoléptica por movimiento de monómeros, aditivos funcionales, plastificantes, antioxidantes, residuos, lubricantes, colorantes, solventes); Sorción de componentes del alimento en el empaque (cambios de propiedades y deformaciones por efecto de transferencia de agua, alcoholes, ácidos cetonas, aldehídos, ácidos grasos. Disminución en la intensidad de aromas y sabores).
Barrera	Permeabilidad al vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno: permeabilidad intermedia en empaques con atmósferas modificadas para frutas y vegetales frescos; efecto de la humedad en la permeabilidad; facilidad e integridad del sellado, presencia de microporos, soporte de vacío, exclusión de luz, barrera a la transferencia de aromas, sabores y colorantes, resistencia frente al ataque de insectos, roedores, aves.

Cuadro 5.2. Materiales de empaque empleados en alimentos.

Material	Características como empaque primario
Metales	Alta resistencia, elevada protección mecánica, impermeabilidad a gases y vapores, resistencia a altas temperaturas, opacidad, peso y costos elevados, tendencia a interactuar con el alimento (requieren recubrimientos internos), susceptibilidad a corrosión interna y externa, elevado costo energético para su producción y reciclaje. Aluminio: menor peso, mayor costo, puede ser laminado y colocado en conjunción con polímeros, metalización de plásticos y papel.
Papel	Bajo costo, alta calidad y facilidad de impresión, muy sensible a la humedad, elevada permeabilidad a los gases y vapores, puede ser recubierto para mejorar sus propiedades de barrera y porción de humedad. Como cantón suele usarse como empaque secundario, con excepción de frutas y vegetales frescos.
Vidrio	Excelente apariencia, relacionada con productos de alta calidad, altamente inerte, impermeable a gases y vapores, máxima transparencia, puede colorearse, puede adquirir varias formas y diseños, muy frágil, peso y costos elevados, alto requerimiento de energía para su manufactura y reciclaje.
Madera	Muy poco uso como empaque primario. Elaboración de cajas, paletas, huacales. Elevada resistencia y dureza, alto costo.
Polímeros	
Polietileno (PE)	En general, son buenas barreras al agua, pero muy pobres frente al oxígeno y aromas.
Polietileno de alta densidad (HDPE)	Máxima dureza y resistencia entre los PE. Muy utilizado en tapas, botellas, jarras, bolsas. Menor transparencia debido a su elevada cristalización entre los PE (apariencia opaca). Funde a 128 a 138°C.
Polietileno de baja densidad (LDPE)	Es el PE más utilizado. Es menos rígido y resistente a la tensión que el HDPE, pero menos quebradizo y resistente a impactos y a ser perforados. Sellado térmico muy bueno, característica con la cual contribuye en productos laminados. Termoencogible. Se utiliza en láminas, botellas, recipientes.
Polietileno de media densidad (MDPE)	Propiedades intermedias entre LDPE y HDPE.
Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	Más resistente que el LDPE y con mejor capacidad de sellado.
Monómeros	Material muy flexible, transparente, excelente sellado.

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

Continuación cuadro 5.2.

Polipropileno (PP)	Punto de fusión entre 160 y 178°C por lo que puede usarse en procesos de esterilización, resistente a la tensión. Propiedades poco sensibles a la humedad, y constituye una elevada barrera al vapor de agua. Es muy utilizado en forma laminada, botella, sacos, tejidos, correas, amarres. Junto con PE se utiliza en cajas y huacales.
Polibutileno (PB)	Resiste elevadas temperaturas, y mantiene sus propiedades a bajas temperaturas. Muy resistente a impactos y perforaciones. Su uso más importante es como película para envolver alimentos.
Cloruro de polivinilo (PVC)	Es rígido a temperatura ambiente. Puede ser flexibilizado con el uso de plastificantes. Se descompone a 80°C. Por lo que requiere estabilizantes y lubricantes. Se usa en bandejas, botellas y contenedores para alimentos secos y material envoltorio. Su monómero es cancerígeno, exigiéndose concentraciones de hasta 1 ppb.
Poliestireno (PS)	Polímero transparente, duro y quebradizo a temperatura ambiente. Se co-polimeriza con butadieno para dar poliestireno de impacto (IPS) o con acrilonitrilo para dar el co-polímero estireno-acrilonitrilo (SAN). Se usa en la fabricación de bandejas, vasos, botellas. En forma expandida se utiliza en vasos aislantes, bandejas flexibles, como material protector, contenedores para huevos frescos. El monómero estireno confiere un olor y sabor desagradable, en especial en alimentos grasos.
Homopolímeros y co-polímeros de acrilonitrilo (PACN)	Muy buenas propiedades mecánicas y de barrera. A mayor contenido de ACN menores son sus propiedades de barrera. El monómero ACN es cancerígeno. Se utiliza en alimentos deshidratados, y en láminas múltiples sin hacer contacto directo con el alimento.
Bicloruro de polivinilo y Saran (PACN)	Propiedades muy sensibles a los cambios de temperatura. Excelentes propiedades de barrera al oxígeno y agua, se utiliza combinado en laminados, como recubrimiento en papel y otros plásticos.
Alcohol polivinílico (PVOH)	Material transparente. Se considera una de las mejores barreras a gases en general, pero puede perder sus propiedades frente a la humedad. Por lo que su uso en alimentos es muy limitado.
Alcohol etilenvinílico (EVOH)	Co-polímero del PVOH que disminuye su sensibilidad al agua sin desmejorar sus propiedades de barrera. Se utiliza como lamina intermedia entre PP o PE. Es resistente al calor. se utiliza para elaborar bandejas, “latas plásticas”.

Continuación cuadro 5.2.

Politetrafluoretileno (PTFE)	Elevada resistencia a la temperatura (270°C) y muy bajo coeficiente de fricción. Resistencia a todos los solventes, por lo que es excelente como cubierta protectora contra agentes agresivos. Costoso. Propiedades mecánicas pobres, muy baja resistencia al roce.
Poliésteres	A este grupo pertenece el polietileno tereftalato (PET) que es el poliéster más utilizado en alimentos. Excelente propiedades mecánicas y transparencia, baja permeabilidad a gases y resiste altas temperaturas. Muy utilizado en botellas de bebidas carbonatadas. La combinación PVDC-PET es muy utilizada en empaques recalentables esterilizables.
Policarbonatos	Excelentes propiedades mecánicas, muy resistente a la tensión e impactos. Resiste altas temperaturas (140-150°C). Muy costoso, poco resistente al roce y al agua, la cual se absorbe y deteriora sus propiedades. Como barrera es pobre.
Poliamidas	Nylon. Excelentes propiedades mecánicas. Baja permeabilidad al oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, pero permite una elevada WVTR. La humedad deteriora sus propiedades mecánicas. Se usa laminado como PE. Permite temperaturas de cocción y esterilización. Algunos co-polímeros permiten la obtención de nylon amorfo, el cual es transparente y sus propiedades son poco sensibles a la humedad.
Resinas epóxicas	Son poliésteres, se usan como enlazantes en metales y otros materiales, como recubrimiento, y como estabilizadores del PVC. Sus propiedades mecánicas y resistencia a agentes químicos son superiores al PVC, pero es más costoso. En empaques se usa como adhesivo y recubrimiento.
Poliuretanos	Se presentan en diferentes formas: fibras, expandidos, recubrimientos y adhesivos, siendo las dos últimas las de mayor aplicación en alimentos (formando parte de multicapas laminadas). Es flexible y resistente a impactos.
Celofán	Celulosa regenerada. Elevada resistencia a la tensión. Es una barrera frente a oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, pero es muy permeable al vapor de agua.

5.4 Migración

Los empaques, aun cuando tienen sus objetivos el proteger los alimentos aislándolos del entorno, pueden convertirse ellos mismos en fuentes de contaminación por efecto de la migración de sustancias de bajo peso molecular desde el material de empaque hacia el alimento. Una evidencia practica de ello, es la observación que a veces hacen los consumidores en relación al sabor u olor a “plástico” de un alimento empackado o envasado (IFT, 1988).

Existen una serie de componentes, usualmente en concentraciones por debajo de 1% que son agregados expresamente durante la fabricación de los polímeros y que pueden migrar al alimento (solventes orgánicos en tintas, adhesivos y recubrimientos, catalizadores, emulsificantes, estabilizantes, antioxidantes, lubricantes, antiestáticos, plastificantes). Otros componentes que también pueden migrar son: restos de monómeros no integrados a las cadenas poliméricas, oligómeros y polímeros de menos peso molecular, productos de la termo-oxidación o foto-oxidación de los polímeros, e impurezas de los ingredientes utilizados en la fabricación.

La cantidad de una sustancia migrada hacia el alimento se puede calcular suponiendo que la transferencia de masa responde a un proceso de difusión fickiano. Las soluciones de la segunda ley de Fick, considerando una geometría laminar, con concentración uniforme y constante del migrante en el empaque, son las siguientes:

Para tiempos cortos ($\frac{M_t}{M_\infty} < 0,6$)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi e^2} \right)^{0,5} \quad (5.1.4)$$

Para tiempos largos ($\frac{M_t}{M_\infty} > 0,6$)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{p^2} \right) \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{e^2} \right) \quad (5.1.5)$$

Donde:

M_t : Cantidad del migrante desorbido al tiempo t (μg).

M_∞ : Cantidad del migrante desorbido al alcanzar el equilibrio (μg).

D : Coeficiente efectivo de difusividad (cm^2/seg).

e : Espesor del material de empaque (m).

t : Tiempo (seg).

La forma experimental más utilizada para conocer la difusividad efectiva es considerar en la ecuación (5.1.6.) el tiempo medio ($t_{1/2}$) necesario para alcanzar una concentración (m_t/M_∞) igual a 0,5, de donde:

$$D = 0,049e^2/t_{1/2} \quad (5.1.6)$$

Debido a que los estudios de migración son difíciles de realizar con los alimentos reales, dependiendo del tipo de alimento se suele utilizar compuestos simulantes tales como agua destilada, soluciones de ácido acético o etanol, heptano, aceites vegetales.

5.5 Modelado Basado en la Transferencia de Masa a Través de Empaques y Envases Permeables

Para el caso de productos empacados en materiales permeables como plásticos, papel y cartón, y cuya vida útil puede ser definida de acuerdo a la concentración en el alimento de algún componente transferible a través de barrera del empaque, se puede aplicar el siguiente método basado en las leyes de Fick y Henry (Labuza, 1982). Para el caso específico de la transferencia de agua desde el ambiente hacia el alimento a través del empaque, se cumple que el cambio de contenido de humedad a una temperatura de almacenamiento constante, es proporcional a la

diferencia de presión de vapor de agua entre el ambiente y el alimento (ecuación 5.1.7):

$$\pm \frac{dm}{dt} = \left(\frac{kA_e}{eW_s} \right) (P_a - P_i) \quad (5.1.7)$$

Una expresión semejante puede ser planteada para la transferencia de otros componentes (oxígeno, dióxido de carbono, etc.) a través de la barrera que significa el empaque. La ecuación (5.1.7) se refiere al caso en el cual el ambiente presenta una actividad de agua superior a la del producto empacado, por lo que el producto gana humedad durante el almacenamiento. Si la presión de vapor en el alimento fuese mayor que la del ambiente, el potencial de presiones simplemente se expresaría ($P_i - P_a$) y en esta situación ocurriría una reducción del contenido de humedad en el alimento empacado o envasado.

Para calcular el tiempo de vida útil a partir de la ecuación (5.1.7), es necesaria su integración, para lo cual usualmente se plantean las siguientes condiciones:

1. El proceso de almacenamiento ocurre a una temperatura constante.
2. La humedad relativa (%HR) del ambiente se supone constante ($P_a = \%HR \times P_0$).
3. La transferencia de masa a través del empaque no causa variación en sus propiedades. Esto junto con las suposiciones de temperatura y humedad relativa constantes, permite considerar que la permeabilidad K es una constante.
4. Por definición la presión de vapor del agua en el alimento P_i , es igual a la actividad de agua del mismo multiplicada por la presión de vapor del agua pura, siendo la actividad de agua dependiente del contenido de humedad del alimento. Debido a esto, se requiere ajustar la isoterma de sorción del producto a alguno de los muchos modelos reportados con tal fin en la bibliografía con el objeto de conocer la actividad de agua como función de m [$a_w = f(m)$].

Todas estas suposiciones, permiten la integración de la ecuación (5.1.7), obteniéndose la ecuación (5.1.8) con la cual se puede estimar la vida útil conociendo las propiedades de sorción de agua del alimento (Tubert e Iglesias, 1986).

$$\theta_s = \left[\left(\frac{eW_s}{KA_e} \right) \int_{m_i}^{m_f} \frac{1}{(P_a - P_i a_w)} \right] dm \quad (5.1.8)$$

Para el caso específico en que la isoterma de sorción puede ser modelada mediante una línea recta de pendiente b (es decir, $m = b + a_w C_1$), la ecuación (5.1.8) tiene una solución analítica simple (Labuza, 1982):

Cuando el alimento gana humedad del ambiente:

$$\theta_s = \frac{\left(\ln \left[\frac{(m_e - m_i)}{m_e - m_f} \right] \right)}{\frac{KA_e P_o}{eW_s b}} \quad (5.1.9)$$

Cuando el alimento pierde humedad:

$$\theta_s = \frac{\left(\ln \left[\frac{(m_i - m_e)}{m_f - m_e} \right] \right)}{\frac{KA_e P_o}{eW_s b}} \quad (5.1.10)$$

El valor de humedad crítico (m_f), el cual define la objetabilidad del alimento y determina la vida útil del mismo, debe ser establecido para cada alimento en específico. En el Cuadro 5.3 se muestran algunas indicaciones de valores críticos de actividad de agua, que sirven de guía para establecer la humedad m_f a partir de la correspondiente isoterma de sorción.

Cuadro 5.3. Valores críticos de actividad de agua en alimentos.

Criterio	a_w
Crecimiento de bacterias, patógenos	0,70-0,85
Crecimiento de mohos, levaduras	0,60-0,70
Perdida de condición crujiente	0,35-0,50
Aglomeramiento de polvos	0,35-0,50
Endurecimiento de productos horneados	0,50-0,80
Fragilidad de pastas a base de trigo	0,40-0,50

5.6 Aplicación de la actividad de agua en la selección del empaque

Cuando los materiales alimenticios son empacados en membranas semi-permeables, el alimento absorberá (a) humedad si su actividad de agua es menor que la humedad relativa externa del aire ó (b) perderá humedad si la actividad de agua es mayor que la humedad relativa. La isoterma de sorción es necesaria para predecir la velocidad de transferencia de humedad a través de la película o cobertura comestible del empaque, de tal manera de poder predecir la vida útil del alimento (Rahman y Labuza, 1999).

Rahman y Labuza (1999) describieron los puntos marcados en la isoterma de sorción que pueden ser usados en el empackado y almacenado de materiales alimenticios. Estos puntos marcados se muestran en la figura 5.1.1. el punto inicial 1 y el punto final 4 pueden ser fácilmente determinados de las condiciones de proceso y almacenamiento, mientras que el punto crítico (2) debe ser determinado en forma separada para cada producto. El punto 3 oscila en un rango de 0,15 – 0,25 para la mayoría de los alimentos (Rahman y Labuza, 1999). En este rango los alimentos son estables con respecto a la oxidación de lípidos, reacciones de Maillard y deterioro enzimático. En el punto crítico del contenido de humedad y del equilibrio normal de humedad relativa, algunos cambios químicos, físicos o microbiológicos son tan rápidos que el alimento se deteriora antes de alcanzar el punto final del tiempo deseado de almacenamiento. Dependiendo del tipo de alimentos y de la reacción de

deterioro, los criterios son muy diferentes, es decir aparece primero el deterioro organolépticamente durante el almacenamiento.

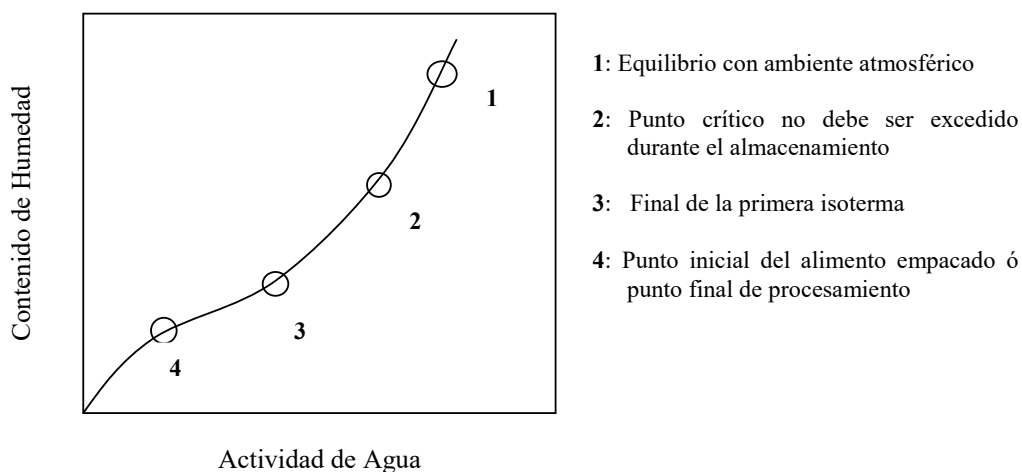


Figura 5.1.1. Diagrama de curva de sorción con puntos marcados típicos. Adaptado de Rahman y Labuza, 1999.

La relación entre el contenido de humedad y la actividad de agua es compleja, dado que un incremento en la actividad de agua va acompañado de un aumento en el contenido de humedad, pero en una forma no lineal. Esta relación entre la actividad de agua y el contenido de humedad, a una temperatura dada, se conoce como la isoterma de sorción de humedad (Figura 5.1.1.). Estas curvas son determinadas experimentalmente y constituyen la huella de un sistema alimentario (Ghimire, 2017, p.68).

CAPÍTULO 6

MÉTODOS NOVEDOSOS PARA ESTIMACIÓN DE VIDA ÚTIL

INTRODUCCIÓN

6.1 Redes Neuronales

Las redes neuronales como su nombre lo indica pretenden imitar a pequeñísima escala la forma de funcionamiento de las neuronas que forman el cerebro humano. Todo el desarrollo de las redes neuronales tiene mucho que ver con la neurofisiología, no en vano se trata de imitar a una neurona humana con la mayor exactitud posible. Entre los pioneros en el modelado de neuronas se encuentra Warren McCulloch y Walter Pitts (1943). Estos dos investigadores propusieron un modelo matemático de neurona. En este modelo cada neurona estaba dotada de un conjunto de entradas y salidas. Cada entrada está afectada por un peso. La activación de la neurona se calcula mediante la suma de los productos de cada entrada y la salida es una función de esta activación. La principal clave de este sistema se encuentra en los pesos de las diferentes entradas. Como se ha visto, las entradas son modificadas por el peso y las salidas son función de estas modificaciones. Esto nos lleva a concluir que los pesos influyen de forma decisiva en la salida y por lo tanto pueden ser utilizados para controlar la salida que se desea.

En realidad, cuando se tienen interconectadas muchas de estas neuronas artificiales lo que se hace inicialmente es entrenar el sistema. El entrenamiento consiste en aplicar unas entradas determinadas a la red y observar la salida que produce. Si la salida que produce no se adecua a la que se esperaba, se ajustan los pesos de cada neurona para interactivamente ir obteniendo las respuestas adecuadas

del sistema. A la red se les somete a varios ejemplos representativos, de forma que mediante la modificación de los pesos de cada neurona, la red va "aprendiendo".

6.1.1 La neurona biológica

A finales del siglo XIX se logró una mayor claridad sobre el trabajo del cerebro debido a los trabajos de Ramón y Cajal en España y Sherrington en Inglaterra. El primero trabajó en la anatomía de las neuronas y el segundo en los puntos de conexión de las mismas o *sinapsis*. Se estima que en cada milímetro del cerebro hay cerca de 50.000 neuronas, conteniendo en total más de cien mil millones de neuronas y sinapsis en el sistema nervioso humano. La estructura de una neurona se muestra en la figura 6.1.

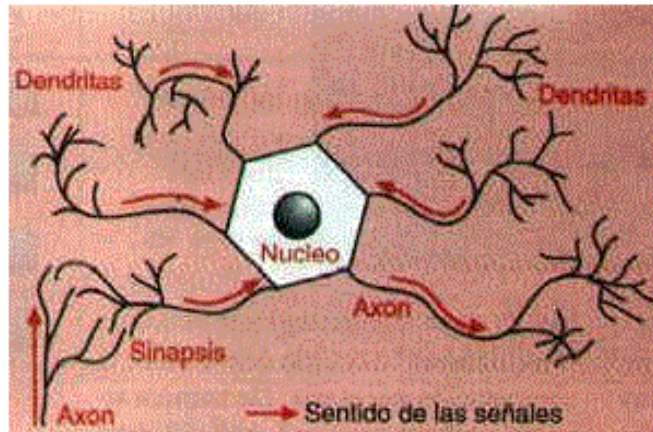


Figura 6.1.1. La Neurona

El tamaño y la forma de las neuronas es variable, pero con las mismas subdivisiones que muestra la figura. Subdividiéndose así en tres partes:

6.1.1.1 El cuerpo de la neurona

6.1.1.2 Ramas de extensión llamadas dendritas para recibir las entradas, y

6.1.1.3 Un axón que lleva la salida de la neurona a las dendritas de otras neuronas.

El *cuerpo* de la neurona o *Soma* contiene el *núcleo*. Se encarga de todas las actividades metabólicas de la neurona y recibe la información de otras neuronas

vecinas a través de las conexiones sinápticas (algunas neuronas se comunican solo con las cercanas, mientras que otras se conectan con miles).

Las dendritas, parten del soma y tienen ramificaciones. Se encargan de la recepción de señales de las otras células a través de conexiones llamadas *sinápticas*. Si pensamos, desde ahora, en términos electrónicos podemos decir que las dendritas son las conexiones de entrada de la neurona. Por su parte el *axón* es la "salida" de la neurona y se utiliza para enviar impulsos o señales a otras células nerviosas. Cuando el axón está cerca de sus células destino se divide en muchas ramificaciones que forman sinapsis con el soma o axones de otras células. Esta unión puede ser "inhibidora" o "excitadora" según el transmisor que las libere. Cada neurona recibe de 10.000 a 100.000 sinapsis y el axón realiza una cantidad de conexiones similar.

La transmisión de una señal de una célula a otra por medio de la sinapsis es un proceso químico. En el se liberan sustancias transmisoras en el lado del emisor de la unión. El efecto es elevar o disminuir el potencial eléctrico dentro del cuerpo de la célula receptora. Si su potencial alcanza el umbral se envía un pulso o potencial de acción por el axón. Se dice, entonces, que la célula se disparó. Este pulso alcanza otras neuronas a través de las distribuciones de los axones.

Una neurona se puede comparar con una caja negra compuesta por varias entradas y una salida. La relación de activación entre la salida y la entrada, o en términos circuitales o de teoría de control, la función de transferencia se encuentra en la Figura 6.1.2.

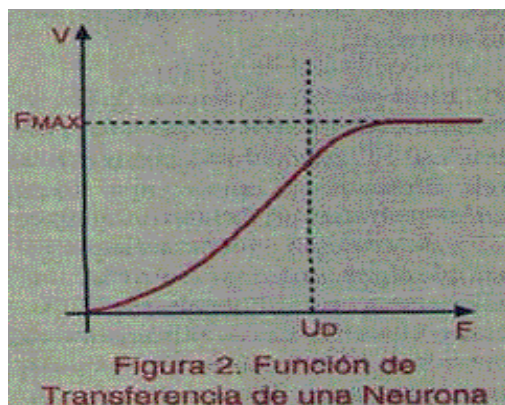


Figura 6.1.2. Función de Transferencia de una neurona.

La variable f es la frecuencia de activación o emisión de potenciales y u es la intensidad del estímulo del soma.

6.1.2 La Neurona Artificial

Un circuito eléctrico que realice la suma ponderada de las diferentes señales que recibe de otras unidades iguales y produzca en la salida un **uno** o un **cero** según el resultado de la suma con relación al umbral o nivel de disparo, conforma una buena representación de lo que es una *neurona artificial*. La función de transferencia para la activación o disparo de la neurona puede ser de *umbral lógico* (Figura 6.1.3^a) o de *limitación dura* (Figura 6.1.3b) o de *función sigmoideal (tipo s)* (Figura 6.1.3c). W representa el peso o ponderación de la conexión a través de una entrada.

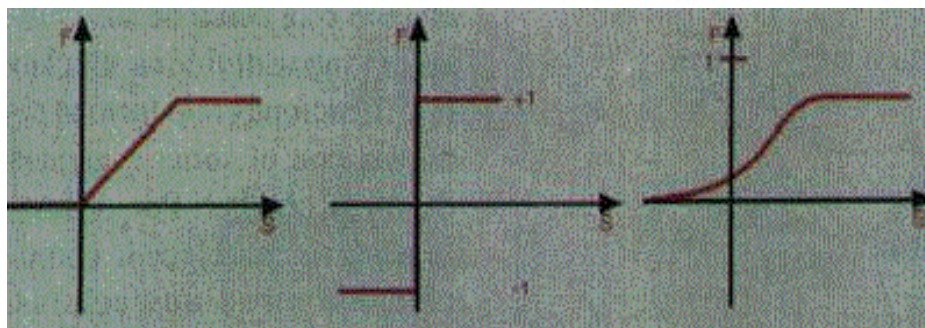


Figura 6.1.3. Funciones de transferencia o activación de una neurona artificial.

En particular, la función *sigmoidal* se define así:

$$f(u_i) = \frac{1}{1 + e^{-u_i/\sigma}} \quad (6.1)$$

La neurona artificial es un dispositivo eléctrico que responde a señales eléctricas. La respuesta la produce el circuito activo o función de transferencia que forma parte del cuerpo de la neurona. Las "dendritas" llevan las señales eléctricas al cuerpo de la misma. Estas señales provienen de sensores o son salidas de neuronas vecinas. Las señales por las dendritas pueden ser voltajes positivos o negativos; los voltajes positivos contribuyen a la excitación del cuerpo y los voltajes negativos contribuyen a inhibir la respuesta de la neurona (Figura 6.1.4).

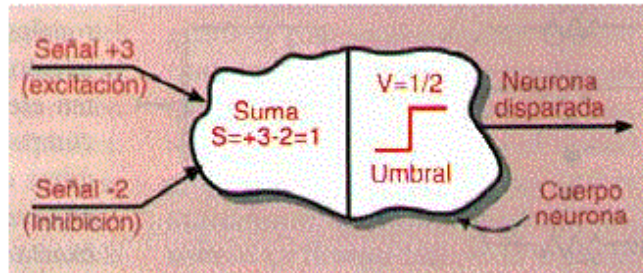


Figura 6.1.4. Excitación, inhibición, disparo.

6.2 REDES NEURONALES

6.2.1 La Red Neuronal Biológica

El sistema de neuronas biológicas está compuesto por neuronas de entrada (sensores) conectados a una compleja red de neuronas "calculadoras" (neuronas ocultas), las cuales, a su vez, están conectadas a las neuronas de salidas que controlan, por ejemplo, los músculos. La Figura 6.1.5 muestra un esquema conceptual.

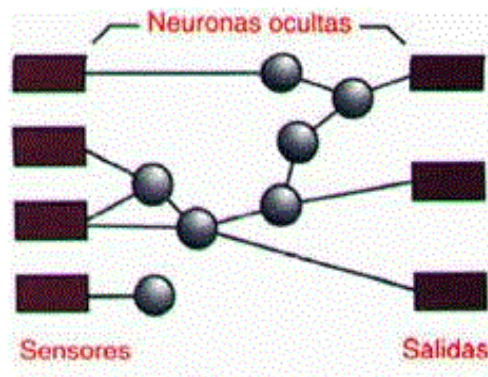


Figura 6.1.5. Estructura neuronal.

Los sensores pueden ser señales de los oídos, ojos, etc. Las respuestas de las neuronas de salida activan los músculos correspondientes. En el cerebro hay una gigantesca red de neuronas "calculadoras" u ocultas que realizan la computación necesaria. De esta manera similar, una red neuronal artificial debe ser compuesta por sensores del tipo mecánico o eléctrico.

6.3 Redes neuronales artificiales (Artificial Neural Networks (ANN))

Supervisado. - mediante este tipo se introduce a la red una serie de patrones de entrada y salida. La red es capaz de ajustar los pesos con el fin de memorizar la salida deseada

No supervisado. - aquí la red responde clasificando los patrones de entrada en función de las características más adecuadas de cada uno

Auto supervisado. - en este tipo la propia red corrige los errores en la interpretación a través de una realimentación.

El entrenamiento de la red es muy importante ya que servirá para que posteriormente la respuesta del sistema sea la adecuada. Si nos fijamos un poco eso tiene mucho que ver con el aprendizaje humano. Cuando a un niño se le ordena coger un vaso, empieza moviendo el brazo de forma cuasi-aleatoria hasta que choca con el

vaso y lo presiona con sus dedos. La próxima vez que se le ordene al niño, éste alcanzará el vaso con mayor soltura y precisión. Este mismo modelo se ha ensayado en redes neuronales de características similares a las del niño. Una vez que el brazo mecánico choca con la pieza y memoriza la secuencia, en posteriores ocasiones al brazo le cuesta menos realizar la misma operación se dice entonces que el sistema adquirió experiencia.

En conclusión, las redes neuronales se orientan a desarrollar máquinas o sistemas inteligentes capaces de simular, desarrollar y optimizar muchas de las funciones de un ser humano, así como también la investigación científica ya que pueden hacer cosas que el hombre por sus limitaciones físicas no puede realizar.

6.4 Clasificación de las ANN

Teniendo en cuenta estos ocho componentes básicas de toda red neuronal, los distintos modelos de red neuronal pueden clasificarse de acuerdo con cuatro criterios básicos (Hilera y Martínez, 1995): (1) la *naturaleza* de las señales de entrada y salida, (2) la *topología* de la red, (3) el *mecanismo de aprendizaje* que utilizan y (4) el *tipo de asociación* de las señales de entrada y salida y la forma de representar estas señales. Las distintas posibilidades de presentarse estos aspectos junto con las distintas funciones de activación y transferencia nos permiten la clasificación de los distintos modelos.

6.4.1 De acuerdo con su naturaleza

De acuerdo con la *naturaleza* de las señales de entrada y de salida podemos clasificar las redes neuronales en *analógicas*, *discretas* (generalmente, binarias) e *híbridas*:

Las *redes analógicas* procesan datos de entrada de naturaleza analógica, valores reales continuos, habitualmente acotados y usualmente en el compacto $[-1,1]$ o en el $[0,1]$, para dar respuestas también continuas. Las redes analógicas suelen presentar funciones de activación continuas, habitualmente lineales o sigmoidales. Entre estas redes neuronales destacan las redes de Backpropagation, la red continua de Hopfield, la de Contrapropagación, la Memoria Lineal Asociativa, la Brain-State-

in-Box, y los modelos de Kohonen (mapas auto-organizados (S.O.M.) y Learning Vector Quantizer, (L.V.Q.).

Las *redes discretas* (binarias) procesan datos de naturaleza discreta, habitualmente $\{0,1\}$, para acabar emitiendo una respuesta discreta. Entre las redes binarias destacan la Máquina de Boltzman, la Máquina de Cauchy, la red discreta de Hopfield, el Cognitrón y el Neogognitrón.

Las *redes híbridas*, procesan entradas analógicas para dar respuestas binarias, entre ellas destacan el Perceptrón, la red Adaline y la Madaline.

6.4.2 De acuerdo con su topología

Por lo que hace a la *topología* de la red, las redes pueden clasificarse de acuerdo con el número de capas o niveles de neuronas, el número de neuronas por capa y el grado y tipo de conectividad entre las mismas. La primera distinción a establecer es entre las redes *Monocapa* y las *Multicapa*.

Las *redes Monocapa* sólo cuentan con una capa de neuronas, que intercambian señales con el exterior y que constituyen a un tiempo la entrada y salida del sistema. En las redes Monocapa (red de Hopfield o red Brain-State-in-Box, máquina de Boltzman, máquina de Cauchy), se establecen conexiones laterales entre las neuronas, pudiendo existir, también conexiones autorrecurrentes (la salida de una neurona se conecta con su propia entrada), como en el caso del modelo Brain-State-in Box.

Las *redes Multicapa* disponen de conjuntos de neuronas jerarquizadas en distintos niveles o capas, con al menos una capa de entrada y otra de salida, y, eventualmente una o varias capas intermedias (ocultas).

Normalmente todas las neuronas de una capa reciben señales de otra capa anterior y envían señales a la capa posterior (en el sentido Entrada - Salida). A estas conexiones se les conoce como conexiones hacia delante o feedforward. Si una red sólo dispone de conexiones de este tipo se la conoce como red feedforward. Sin embargo, puede haber redes en las que algunas de sus neuronas presenten conexiones

con neuronas de capas anteriores, conexiones hacia atrás o *feedback*. En tal caso hablaremos de una red *feedback* o *interactiva*. Entre las primeras destacan los distintos modelos de Kohonen, aunque presentan conexiones laterales y autorrecurrentes, el Perceptrón (multicapa) o M.L.P., las redes Adaline y Madaline, la Memoria Lineal Adaptativa y las Backpropagation.

Entre las segundas debemos mencionar el Cognitrón y el Neocognitrón, junto con los modelos de Resonancia y las máquinas multicapa de Boltzman y Cauchy.

Las redes neuronales se clasifican según su arquitectura:

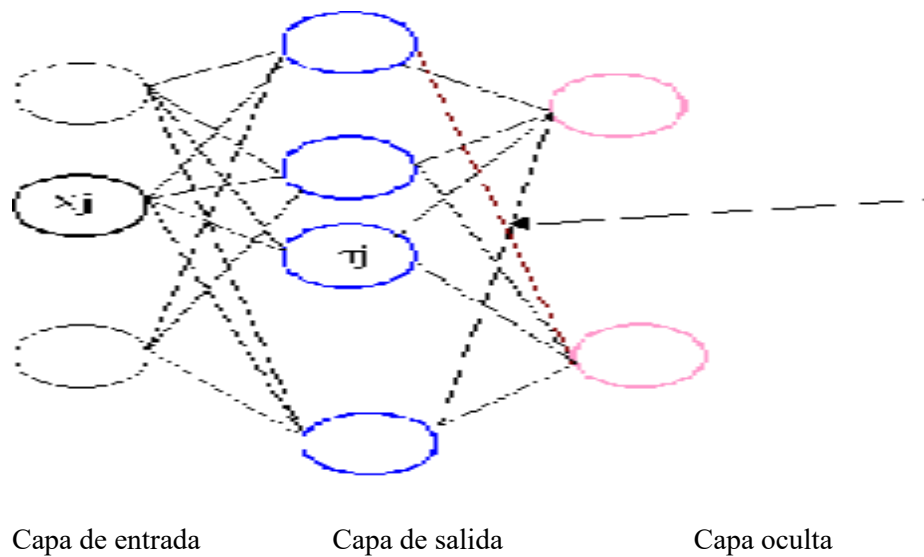


Figura 6.4. 2. Arquitectura RBF.

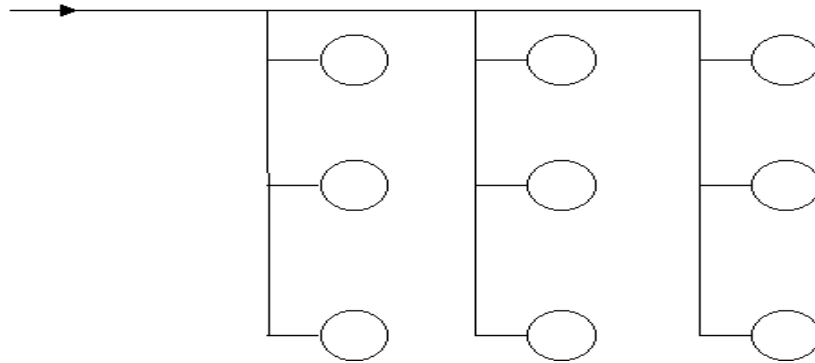
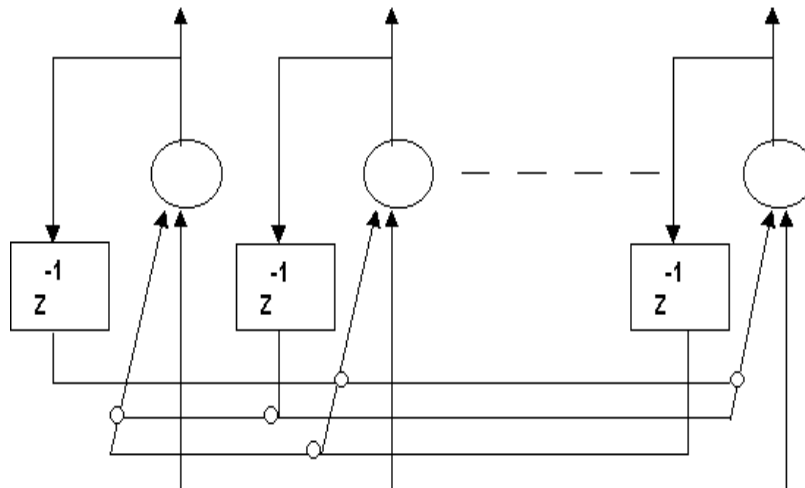


Figura 6.4.3. Arquitectura **KOHONEN**.

Entrada de patrones



Entradas

Figura 6.4.4. Arquitectura **HOPFIELD**.

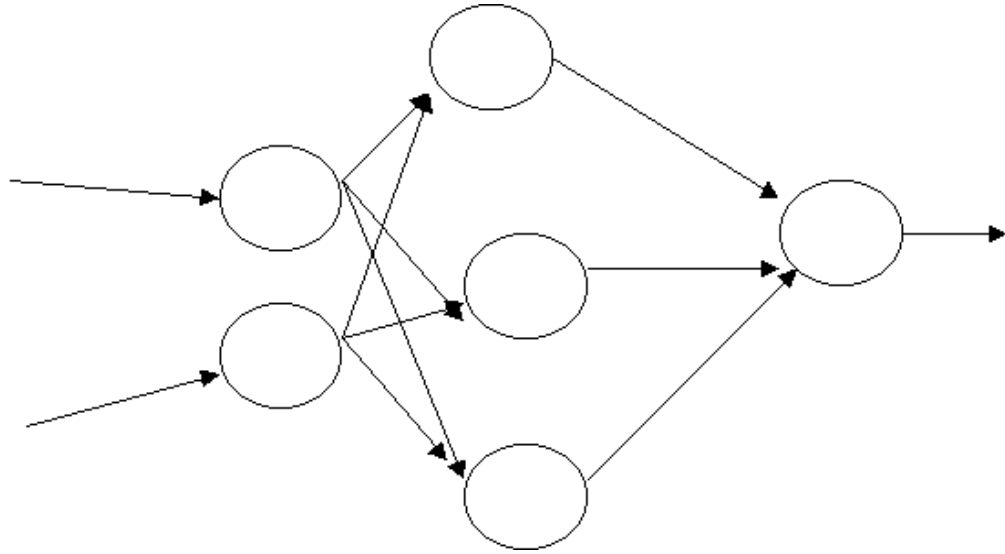


Figura 6.4.5. Arquitectura **FEEDFORWARD**.

Frecuentemente se habla en la arquitectura de lo que son las capas ocultas, las definiremos como las capas intermedias entre a la capa de salida y la capa de entrada; recuerde que el toolbox de matlab trabaja solo con capas ocultas.

6.5 Neurona Artificial

La neurona artificial se caracteriza por tratar de asimilar ciertas características y propiedades de la neurona biológica.

A continuación, se muestra un diagrama de una neurona artificial

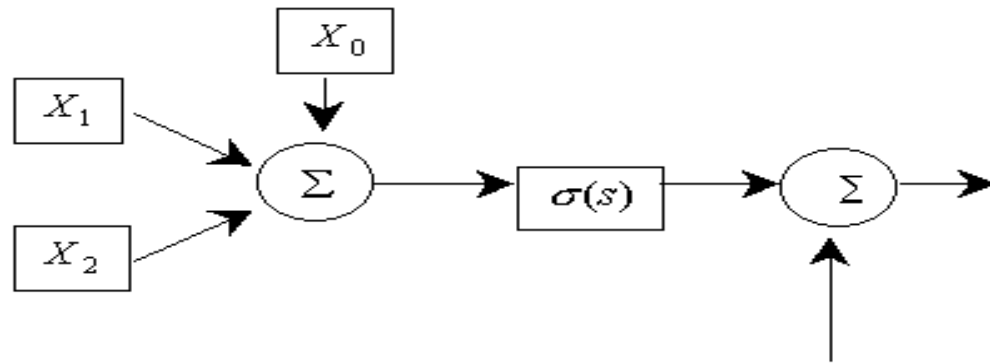


Figura 6.5.1. Diagrama de una Neurona Artificial.

$W_1 W_0$

S Y e

W_{2d}

La regla de aprendizaje esta dada por:

$$W_n^{k+1} = W_n^K + \alpha \cdot e^K \cdot X_n^K$$

Donde $e^K = D - Y$

$$S^K = \sum_{i=0}^{\infty} X_i \cdot W_i$$

✓ W Pesos

e Error

α Rata de aprendizaje $Y = \sigma(S^K)$

X Entradas

$$D \text{ Salida deseada } \sigma \begin{cases} S > 0 \Rightarrow Y = 1 \\ S < 0 \Rightarrow Y = 0 \end{cases}$$

σ Funcion de activacion

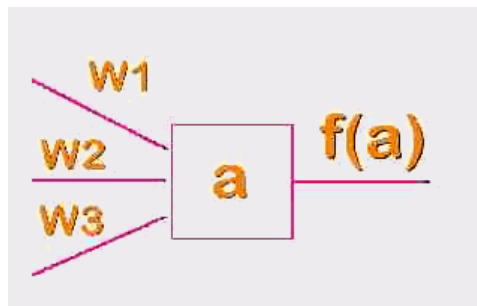
Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

$\sum$ Valor ponderado de las entradas por los pesos

El Perceptron fue propuesto por Rosenblatt en 1963 en su obra "Principles of Neurodynamics". Los Perceptrones son redes de propagación hacia adelante basados en unidades binarias. En una forma sencilla, el Perceptrón consta de una capa de entrada de n elementos, dichas entradas, se propagarán a una capa de m unidades actuadoras y de estas a una sola unidad de salida. El objetivo de esta operación es aprender a dar una transformación dada usando muestras de aprendizaje, con entrada x y su correspondiente salida y . En la definición original la actividad de las unidades actuadoras puede ser cualquier función f de la capa de entrada, pero el procedimiento de aprendizaje sólo ajusta las conexiones de la unidad de salida. La razón para esto es que no hay una fórmula para encontrar el ajuste de conexiones entre la capa de entrada y la función f . La unidad de salida de un Perceptron es un elemento lineal o elemento de umbral, el cual se adecua a la siguiente regla:

Perceptrón con dos entradas, cada entrada es multiplicada por el peso W correspondiente, y los resultados son sumados, siendo evaluados contra el valor de umbral, si el resultado es mayor al mismo, el perceptrón se activa.

La función se puede expresar:



$$a = x_1w_1 + x_2w_2 + \dots + x_nw_n$$

$$b = \text{umbral}$$

$$y = F(a)$$

$$\text{Si } a \geq b, y = 1$$

Si $a < b$, $y = 0$

El perceptrón es capaz tan sólo de resolver funciones definidas por un hiperplano que corte un espacio de dimensión N . Un ejemplo de una función que no puede ser resuelta es el operador lógico XOR.

El vector de pesos $[w_1 w_2 \dots w_n]$ es perpendicular al hiperplano.

El hiperplano divide en dos zonas un plano de 2 dimensiones, note que el vector de pesos ($w_1=1$ y $w_2=1$, con $b=0$,) es perpendicular al hiperplano.

El entrenamiento de un perceptrón es por medio de la regla de aprendizaje delta:

Para cada peso W se realiza un ajuste dW según la regla:

$$dW = LR (T - Y) X$$

Donde LR es la razón de aprendizaje, T el valor deseado, Y el valor obtenido, y X la entrada aplicada al perceptrón.

Rosenblatt probó un teorema sobre el aprendizaje del perceptrón y dado esto, en los 60's los Perceptrones crearon un gran interés en la comunidad científica sobre las Redes Neuronales.

La euforia inicial se convirtió en desilusión cuando Minsky y Paper publicaron su libro "Perceptrons: An Introduction to Computational Geometry" en 1969, en el cual ellos mostraban las deficiencias de los modelos del Perceptrón, con lo cual frenaron el desarrollo de las Redes Neuronales. Por un tiempo sólo algunos investigadores continuaron trabajando, los más notables fueron Teuvo Kohonen, Stephen Grossberg, James Anderson y Kunihiko Fukushima.

6.5.1 Adaline

El "Elemento Lineal Adaptable", también llamado Adaline (primeramente, conocido como Neurona Lineal Adaptable), fue sugerido por Widrow y Hoff en su

obra "Adaptive switching circuits". En una simple implementación física, la cual es Ejemplo de aplicación a una compuerta logica OR

1. inicialmente la neurona toma los siguientes pesos

$$W_n = \begin{bmatrix} 1.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix}$$

Y tomando una función de activación en escalón de un solo polo {0 1}

- a. iniciamos calculando el valor ponderado de la suma de las entradas por los pesos en la iteración 1 (k=1)

$$S^1 = \sum_{i=0}^{\infty} X_i \bullet W_i \Rightarrow S^1 = 0 * 1.5 + 0 * 0.5 + 1 * 1.5 = 1.5$$

- b. Luego se compara el valor con la función de activación

$$\sigma \begin{cases} S > 0 \Rightarrow Y = 1 \\ S < 0 \Rightarrow Y = 0 \Leftrightarrow Y = 1 \end{cases}$$

- c. Calculando el error

$$e^K = D - Y \text{ tenemos que } e^K = 0 - 1 = -1$$

Los nuevos pesos quedan

$$W_n^{1+1} = \begin{bmatrix} W_0^1 \\ W_1^1 \\ W_2^1 \end{bmatrix} + \alpha \bullet e^K \bullet \begin{bmatrix} X_0^1 \\ X_1^1 \\ X_2^1 \end{bmatrix}$$

$$W_n^2 = \begin{bmatrix} 1.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix} + 1 \bullet -1 \bullet \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix}$$

1. a. Se inicia una nueva iteración (k=2), hallamos de nuevo S

$$S^2 = 1*0.5 + 0*0.5 + 1*1.5 = 2.5$$

- b. La comparación con la función de activación

$$\sigma \begin{cases} S > 0 \Rightarrow Y = 1 \\ S < 0 \Rightarrow Y = 0 \Leftrightarrow Y = 1 \end{cases}$$

- c. El error es

$$e^K = D - Y \text{ tenemos que } e^K = 1 - 1 = 0$$

- d. El nuevo calculo de los pesos no se ve alterado por e = 0

$$W_n^{2+1} = \begin{bmatrix} W_0^2 \\ W_1^2 \\ W_2^2 \end{bmatrix} + \alpha \bullet e^{\hat{K}} \bullet \begin{bmatrix} X_0^2 \\ X_1^2 \\ X_2^2 \end{bmatrix}$$

$$W_n^3 = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix} + 0 = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix}$$

3. a. Se inicia una nueva iteración (k = 3)

$$S^3 = 1*0.5 + 1*0.5 + 0*1.5 = 1$$

- b. La comparación con la función de activación

$$\sigma \begin{cases} S > 0 \Rightarrow Y = 1 \\ S < 0 \Rightarrow Y = 0 \Leftrightarrow Y = 1 \end{cases}$$

- c. El error es

$$e^K = D - Y \text{ tenemos que } e^K = 1 - 1 = 0$$

d. El nuevo cálculo de los pesos no se ve alterado por $e = 0$

$$W_n^{3+1} = \begin{bmatrix} W_0^3 \\ W_1^3 \\ W_2^3 \end{bmatrix} + \alpha \bullet e^K \bullet \begin{bmatrix} X_0^3 \\ X_1^3 \\ X_2^3 \end{bmatrix}$$

$$W_n^4 = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix} + 0 = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix}$$

4. a. Iteración con $k = 4$

$$S^4 = 1 * 0.5 + 1 * 0.5 + 1 * 1.5 = 2.5$$

b. La comparación con la función de activación

$$\sigma \begin{cases} S > 0 \Rightarrow Y = 1 \\ S < 0 \Rightarrow Y = 0 \Leftrightarrow Y = 1 \end{cases}$$

c. El error es

$$e^K = D - Y \text{ tenemos que } e^K = 1 - 1 = 0$$

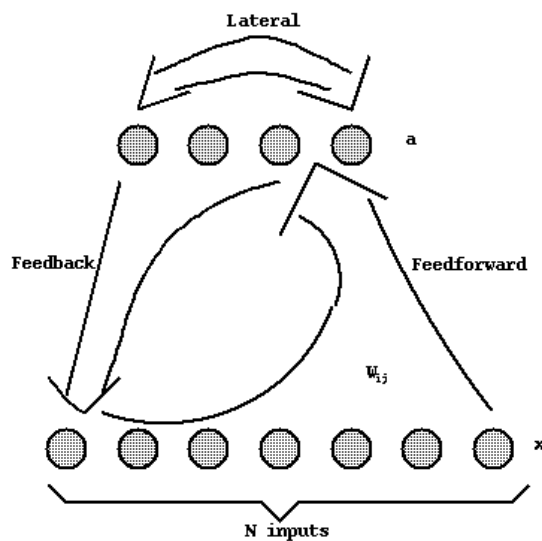
d. El nuevo cálculo de los pesos no se ve alterado por $e = 0$

$$W_n^{4+1} = \begin{bmatrix} W_0^4 \\ W_1^4 \\ W_2^4 \end{bmatrix} + \alpha \cdot e^{\hat{x}} \cdot \begin{bmatrix} X_0^4 \\ X_1^4 \\ X_2^4 \end{bmatrix}$$

$$W_n^5 = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix} + 0 = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1.5 \end{bmatrix}$$

Después de llegar hasta la novena iteración (k=0) y ver que el e=0 decimos que la neurona aprendió después de haber pasado un ciclo, es decir $dwi/dt = 0$.

BACKPROPAGATION (Retropropagación)



6.6 Antecedentes Históricos

6.6.1 La neurona formal

El primer desarrollo es presentado por McCulloch y Pitts en 1943 en su trabajo "A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity". En este trabajo, las neuronas fueron presentadas como modelos de las neuronas biológicas y

como componentes conceptuales de los circuitos que pueden desarrollar eventos computacionales.

6.6.2 Aprendizaje de Hebb

Hebb señaló en 1949 en su trabajo "The Organization of Behavior" que si dos neuronas que están interconectadas entre sí, se activan al mismo tiempo esto indica que existe un incremento en la fuerza sináptica. Así mismo, la forma de corrección que emplea esta regla, es incrementar la magnitud de los pesos si ambas neuronas están inactivas al mismo tiempo.

6.6.3 Aplicaciones de las redes neuronales

Las RNA han sido aplicadas a un número en aumento de problemas en la vida real y de considerable complejidad, donde su mayor ventaja es en la solución de problemas que son bastante complejos para la tecnología actual, tratándose de problemas que no tienen una solución algorítmica cuya solución algorítmica es demasiado compleja para ser encontrada.

En general, debido a que son parecidas a las del cerebro humano, las RNA son bien nombradas ya que son buenas para resolver problemas que el humano puede resolver pero las computadoras no. Estos problemas incluyen el reconocimiento de patrones y la predicción del tiempo. De cualquier forma, el humano tiene capacidad para el reconocimiento de patrones, pero la capacidad de las redes neuronales no se ve afectada por la fatiga, condiciones de trabajo, estado emocional, y compensaciones.

6.6.4 CASO DE APLICACIÓN DE REDES NEURONALES PARA LA ESTIMACION DE VIDA ÚTIL

Siripatrawan and Jantawat (2007), publicaron recientemente la aplicación de redes neuronales como un método novedoso para la predicción de vida útil. La red neural artificial (ANN) utilizada fue el de perceptrons del multilayer (MLP) con

algoritmo de la propagación para predecir la vida útil de snacks de arroz empaquetados y almacenados a 30°C y 75% RH, 30°C y 85% RH y 40°C y 75% RH y los compararon con las condiciones del almacenamiento tropicales. El MLP predijo y comparó el tiempo de vida útil con las condiciones de vida útil del estante real. El algoritmo de MLP usando factores múltiples puede incorporarse en el modelo incluyendo las características del alimento, propiedades del empaque, y condiciones del almacenamiento. La red neural de MLP está constituida de una capa de entrada, una capa oculta y una capa del rendimiento. El algoritmo específico utilizado en la red fue Lavenberg-Marquardt (LM). La actuación de una red neural de MLP fue el coeficiente de la regresión moderado (R^2) y la media cuadrado del error (MSE). El algoritmo de MLP estableció un R^2 de 0,98, y MSE de 0,12. El MLP ofrece ventajas en comparación con los cómputos digitales convencionales, incluye rapidez para procesar la información, habilidad de aprender sobre el fenómeno, tolerancia de la falta, y habilidad del multi-rendimiento.

6.6.5 INTRODUCCIÓN

La determinación de la vida útil de un producto envasado bajo las condiciones de almacenamiento típicas es costosa y conlleva tiempo calcularla. Por consiguiente, un rápido y eficaz método que modele o simule la vida útil del alimento es necesario. En la determinación de vida del útil en alimentos se ha usado modelos basados en la deterioración del alimento, en función de la temperatura del almacenamiento (Iglesias *et al.*, 1979 y Kwolek y Bookwalter, 1971). Sólo algunos trabajos han determinado la vida útil considerando la humedad en alimentos sensibles a ésta, en función de más de un factor medioambiental. Cardoso y Labuza (1983) usaron la relación de Arrhenius basándose en modelaciones matemáticas para predecir vida útil en alimentos en función de la temperatura y la humedad. Pieglovanni *et al.* (1995) desarrollaron un modelo matemático más general basado en la actividad de agua del producto y propiedades de la barrera del empaque a diferentes temperaturas y humedades.

Las simulaciones usadas para indicar la vida útil en alimentos sensibles a la humedad se basan en la relación entre la actividad de agua del alimento y la propiedad de la barrera del material del empaque (Azanha and Faria, 2005). Estos acercamientos convencionales son útiles. Sin embargo, éstos no son muy exactos cuando se aplican a alimentos con composiciones complejas y su aplicación disminuye considerablemente cuando el alimento ha sido procesado a diferentes condiciones, empaques con características diferentes, y sistemas del almacenamiento distintos. Además de la actividad de agua del alimento y la propiedad de la barrera del material de empaque, otros factores pueden afectar significativamente la vida útil del alimento. Las numerosas variables deben ser consideradas en el diseño del experimento para obtener un resultado más confiable de la vida útil a predecir. La incorporación de varios factores incluyendo, las composiciones del alimento, propiedades del envase o empaque, y datos de condición de almacenamiento, complican la utilización de métodos convencionales, cediendo el paso a la utilización de una red neural artificial (ANN) con su algoritmo.

Una red neural artificial (ANN) puede ser llamado un neurocomputer con los procesadores distribuidos en paralelo. ANN es un modelo matemático cuya estructura y función está inspirada por la organización y función del cerebro humano (Bila *et al.*, 1999). *Las redes neurales tienen la ventaja que ellas pueden operar con datos no lineales y pueden ser más tolerantes al ruido del sistema, y tienden a producir los más bajos errores de la predicción (Coulibaly et al., 2001, Terra y Tinós, 2001, Siripatrawan y Harte, 2007 y Siripatrawan et al., 2004).* El elemento primario de una red neural son las neuronas. Estas neuronas se ubican en la entrada y las capas del rendimiento de uno o las capas del proceso más ocultas. El acercamiento de la red neural más común utilizada para regresión son los perceptrons del multilayer (MLP) (Devabhaktuni, Yagoub, el Colmillo, Xu, & Zhang, 2001). Para MLP, la red incluye una entrada, capas ocultas, y una capa del rendimiento. Las entradas a una neurona incluyen su prejuicio y la suma de su entrada pesada. El rendimiento de una neurona depende de las entradas de la neurona y en su función del traslado (Kimura y Nakano, 2000, el Siripatrawan et al., 2006 y Watanabe et al., 2001).

El objetivo de este ejemplo es establecer la vida útil de un alimento mediante un modelo eficaz basado en la red neural de perceptron de multilayer con algoritmo de la propagación que incorpora la información de las características del producto, las propiedades del empaque, y el almacenamiento de un snack sensible a la humedad.

6.6.6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.6.6.1 Determinación de la vida útil real

La evaluación sensorial se llevó a cabo con 10 panelistas especializadas para determinar la calidad del producto. Se determinó la calidad organoléptica de las muestras y la humedad de aceptación del producto. La actividad de agua crítica de las muestras se determinó usando un Aqua Lab, Decágon, Inc, EE.UU. Los volúmenes de humedad críticos (CMC) de cada muestra fueron entonces determinados a la actividad de agua crítica específica.

Se envasaron aproximadamente 20 g de productos en los materiales de empaque seleccionados (PE y PP) se formó en $10 \times 15 \text{ cm}^2$ el empaque y se selló con calor. Los productos se almacenaron a 30°C y 75% RH, 30°C y 85% RH y 40°C y 75% RH. Los productos se examinaron periódicamente para los cambios en la textura (el atributo crítico) hasta que se determinaba la inaceptabilidad del producto.

6.6.6.2 MLP para la predicción de vida útil

La red neural artificial fue utilizada para predecir la vida útil de las muestras de snack envasado. Los datos de composiciones del alimento, las características del envase, y las condiciones del almacenamiento, fueron los datos usados como entrada para calcular la ANN. Un total de 120 muestras fueron utilizadas. Los datos se dividieron en tres subconjuntos: un grupo de entrenamiento (un grupo de muestras usado ajustó la red pesa), un grupo de aprobación (un grupo de muestras ponía a punto los parámetros), y un grupo de la prueba (un grupo de muestras sólo usó para evaluar la actuación a las nuevas, inadvertidas observaciones). La actuación de la red

neural fue medida y confirmada por un tercer grupo independiente de datos los cuales se llamó un grupo de prueba. La ANN seleccionó los parámetros usando los datos específicos y se validó con los datos independientes.

6.6.7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.6.7.1 Determinación de la vida útil real

En este estudio, el atributo crítico fue la textura del alimento (snack de arroz) que se vuelve inaceptable por la absorción de humedad. El análisis de punto de descanso fue dirigido para identificar la actividad de agua en la calidad del producto se vuelve inaceptable desde un punto de vista del organoléptico. Los resultados sugirieron que el nivel de humedad crítico de las muestras fuese 6,83% g/g en base seca. Esto fue usado para indicar la vida útil.

Las muestras envasadas se almacenaron a 30 °C y 75% RH, 30 °C y 85% RH y 40 °C y 75% RH y periódicamente se examinaron hasta alcanzar el valor de la humedad crítica. La escogencia de las temperaturas de 30 y 40 °C se justificó ya que son temperaturas similares a las condiciones ambientales tropicales. En la tabla 3 se muestra las temperaturas, la humedad relativa, el tipo de material del empaque (PE y PP) y la estimación de la vida útil.

La vida útil de las muestras envasadas varió por efecto del tipo de material del empaque y las condiciones de almacenamiento. El snack envasado en bolsas de PP presentó mayor vida de anaquel que los empacados en las bolsas de PE debido al mayor coeficiente de permeabilidad al vapor de agua. La vida útil del alimento disminuyó con un aumento en la temperatura de almacenamiento. La razón es que cuando la temperatura fue aumentada, la presión de vapor de agua de la humedad dentro del snack aumentó y aceleró el traslado de humedad que estaba dentro del

snack aire circundante y penetró a través del material de empaque (Kapsalis, 1987). La humedad relativa de almacenamiento ligeramente afectó la vida útil del producto. Hernández y Giacín (1997) manifestaron que alimentos con a_w bajas empaquetados en recipientes plásticos están sujeto a ganancia de humedad que depende de la humedad relativa de almacenamiento, las características de sorción de un alimento envasado, el gradiente de la actividad que está relacionada a la atmósfera de almacenamiento, y la permeabilidad de vapor de agua de los materiales del empaque.

6.6.7.2. MLP para la predicción de vida de anaquel

Una red neural de MLP basada en propagación hacia atrás (backward) fue usada para predecir la vida útil de los productos envasados, incorporando la información de características del producto, propiedades del empaque y condiciones de almacenamiento. Un total de 120 muestras fueron usadas. Para la red neural, se completaron tres pasos, incluyendo el objeto de la red, entrenamiento de la red, validando y probando la red.

El número de neuronas en la capa oculta, y en menor grado, el número de capas ocultas fue variado para buscar la arquitectura de la red óptima. Específicamente, el número de neuronas en una capa oculta fue variado para examinar la influencia de las capas ocultas en la actuación de la red neural. Los resultados sugirieron cinco neuronas como óptimas en la capa oculta y por consiguiente fueron seleccionadas para entrenar las redes. Semejantemente, la red neural con dos capas ocultas fue considerada pero no mostró mejora significativa en la actuación de la red neural con una sola capa oculta.

La arquitectura de la red creada para la vida útil incluye una capa de la entrada, una capa oculta de neuronas, y una capa del rendimiento. Las entradas a una neurona incluyen su prejuicio y la suma de su entrada ponderada. El rendimiento de una neurona depende de las entradas de la neurona y en su función del traslado. Los índices j , k , y l se refieren a los signos de la entrada ($j = 1, \dots, m$) en la capa de la entrada, las neuronas ($k = 1, \dots, p$) en la capa oculta, y la neurona ($l = 1, \dots, q$) en la capa del rendimiento, respectivamente. Había cinco neuronas ($m = 5$) en la capa de la entrada, cinco neuronas ($p = 5$) en la capa oculta, y una neurona ($q = 1$) en la capa

del rendimiento. La función del traslado, en la capa oculta fue la tangente hiperbólica y función lineal se usó en la capa del rendimiento. El no lineal como la función de la tangente hiperbólica puede calcularse como sigue:

La ANN uso un algoritmo especializado de Lavenberg-Marquardt (LM). Los entrenamientos empezaron con ponderación al azar, y se perfeccionó durante entrenamiento. La función de la actuación realizada durante el entrenamiento de las redes neurales del feedforward fue la suma de cuadrados de los errores de la red (MSE).

La diferencia entre el valor del blanco y el rendimiento neural real se estableció a través de la red a la entrada. El proceso de aprendizaje descrito fue el del error-corrección. La minimización del error generalmente lleva a una regla de aprendizaje llamada regla del delta.

La red se juzgó cuando la prueba realizó el error más bajo. Los entrenamientos se detuvieron cuando la red convergió, y esto ocurrió a las 16 iteraciones. En este estudio, la red estaba especializada para 16 épocas, para poder obtener los errores del rendimiento aceptables. El error en el grupo de aprobación se supervisó durante el proceso de entrenamiento. El error de aprobación normalmente disminuye durante la fase inicial de entrenamiento. Se inspeccionaron las actuaciones de la red en el grupo de la prueba. El error del grupo de la prueba también se supervisó durante la fase de entrenamiento. La actuación de la red especializada se evaluó midiendo los errores en los grupos de la prueba. Los resultados muestran que MLP con algoritmo de la propagación proporcionó los errores de la predicción bajos (0,12) y dió los coeficientes de determinación (R^2) altos.

El análisis de la Regresión se realizó entre el rendimiento de la red (predicción de la vida de anaquel) y los blancos correspondientes (la vida de anaqueles real). El coeficiente de la correlación entre el rendimientos y blancos fue de $R^2 = 0,98$, indicando una buena estimación real y predicción de los datos.

El estudio demostró que MLP proporciona una herramienta que puede usarse para determinar la vida útil del alimento correctamente. Además, las ANN ofrecen

varias ventajas para la determinación de vida útil real, porque la velocidad de información para procesar es más rápida que los métodos convencionales, aprendiendo habilidad, tolerancia de la falta, y habilidad del multi-rendimiento.

6.6.8 CONSIDERACIONES FINALES

Una red neural de MLP basada en el algoritmo de propagación hacia atrás (backward) fue desarrollada para predecir la vida útil del producto, incorporando la información de características del producto, propiedades del empaque y condiciones del almacenamiento. La función del traslado en la capa oculta fue una tangente hiperbólica y se usó en la capa de rendimiento una función lineal. La ANN utilizó el algoritmo especializado de Lavenberg-Marquardt. Los resultados mostraron que la ANN proporcionó un error de la predicción bajo ($MSE = 0,12$) y proporcionó el coeficiente de determinación alto ($R^2 = 0.98$), indicando una relación excelente entre la vida de anaquel real y lo que predijo el método sobre la vida útil. ANN ofrece varias ventajas por encima de los cómputos digitales tradicionales, incluyendo mayor velocidad de procesar la información, aprendiendo habilidad, tolerancia de la falta, y habilidad del multi-rendimiento. El beneficio adicional de ANN es que habilita una determinación simultánea de todos los factores relacionados con la vida de anaquel.

El éxito de esta investigación proporcionará un método alternativo a las industrias de alimentos para la determinación de vida útil de alimentos sensibles a la humedad, así como, la optimización del producto/envase. Este método no se limita a la aplicación mencionada. El sistema puede aplicarse a otros productos de alimentos empacados en las industrias de alimentos.

6.6.9 Técnicas de co-optimización Multirespuesta y Estimación de Vida Útil

6.6.9.1 INTRODUCCIÓN

En general los estudios de vida útil se le realiza a un producto ya desarrollado, donde solo la temperatura se varia para conocer la cinética de deterioro en el tiempo de algún cambio importante en el producto (físico, químico,

microbiológico y/o sensorial), sin embargo, durante el desarrollo de un nuevo producto o mejora de uno ya existente, es importante determinar las interacciones entre los factores experimentales (barreras), la influencia de estos sobre las múltiples respuestas y la interacción entre las respuestas.

De lo anteriormente expuesto nace la necesidad de incluir además como factores experimentales, las temperaturas y tiempo a evaluar de almacenamiento del producto ya que, de esta manera se puede co-optimizar y estimar conjuntamente la vida útil del producto.

Esta metodología propuesta requiere que la investigación sea ejecutada bajo diseño estadístico, recomendándose para ello los diseños compuestos centrales y los análisis ejecutarlos con la metodología de superficie de respuesta mejorada (DASRM).

La plataforma más asequible de DASRM está disponible en el software JMP, el cual contiene dos técnicas gráficas mejoradas para la optimización multirepuesta y multifactores experimentales:

1. Perfiles de respuestas dinámicos, con funciones de deseabilidad para ponderación del control de los niveles deseables, de cada respuesta y total.
2. Perfiles de contornos con modelos separados dinámicos, con opciones de control de los límites deseados de las respuestas bajo estudio.

En ambas técnicas las gráficas son dinámicas, las cuales permiten mover manualmente los valores de cualquier respuesta y de cualquier factor experimental hasta valores u óptimo operativo, de la calidad del producto y de la vida útil.

El objetivo de la propuesta aquí planteada y mostrada con un ejemplo es, introducir a los participantes en el uso de la plataforma de la metodología de superficie de respuesta, potenciada con técnicas gráficas mejoradas; implementadas en el software JMP; así como aprender a manipular la secuencia de eventos en el software, para el análisis de datos obtenidos bajo diseño estadístico (diseños compuestos centrales ortogonales), con el objeto de co-optimizar y estimar la vida útil en forma conjunta, durante el desarrollo o mejora de un producto.

6.6.9.2 Técnicas gráficas mejoradas comunes

Aproximación convencional. Existen muchas vías convencionales de optimización, la clásica es la teoría de máximos y mínimos (método analítico), métodos numéricos y programación dinámica (Hancock, 1960; Wilde, 1964; Carnahan y col, 1969). Muchas técnicas sofisticadas son aplicadas conjuntamente con diseño y análisis de superficie de respuesta (DASR), entre ellos análisis canónico, regresión ridge y análisis de cascada ascendente o descendente (Draper, 1963; Myers et al., 1989). La desventaja de estos métodos convencionales es que algunas veces la solución real no es obtenida, particularmente cuando son sistemas biológicos o bioquímicas; más cuando se desea optimizar muchas variables respuestas con muchos factores experimentales simultáneamente, ya que se requiere construir varios modelos matemáticos complejos y la utilización de un buen software estadístico-matemático-gráfico. Por otro lado, estas técnicas convencionales de máximos y mínimos matemáticos como valores de optimización; tiene el inconveniente de que, si estos valores están fuera del rango operativo, la predicción no es segura, ya que la metodología de superficie de respuesta no debe ser usada para extrapolar. En consecuencia, se deben utilizar métodos de optimización que permita encontrar óptimos operativos, pero dentro de la región experimental.

Aproximación gráfica. Aquí los modelos predictivos son usados para crear superficies tridimensionales y bidimensionales de contornos dentro de la región experimental. Estas gráficas presentan información de dos factores experimentales y una respuesta, para otra respuesta se requiere otro modelo y otras gráficas. Este método es razonablemente seguro, dependiendo de la bondad de ajuste del modelo, las zonas de respuestas óptimas en las superficies de contornos, son juzgadas visualmente. Este método reduce la posibilidad de obtener soluciones no realistas, ya que solo se inspecciona dentro de la región experimental. Este método permite optimización simultánea (co-optimizar), por simple superposición de las gráficas de contornos. La literatura al respecto de optimización gráfica en el área de alimentos tenemos: Henselman *et al.*, 1974; Motycka, 1984; Oh *et al.*, 1985; Floros y Chinnan, 1987; Lenth, 2009.

Esta aproximación, aunque muy buena, presenta el inconveniente, si hay más de dos factores experimentales y varias respuestas, esto porque se necesitan muchas gráficas.

Aproximación gráfica mejorada. Lo básico de esta aproximación se origina con una idea que presentó Box, 1954 y fue discutida más ampliamente por Box y Youle, 1955. La idea consistió en representar tres factores experimentales en vez de dos, y una respuesta en una sola gráfica tridimensional, y examinar el comportamiento de la respuesta, cuando los tres factores varían simultáneamente. Los trabajos iniciales se observan que tienen gran laboriosidad, sin embargo, con el avance de la tecnología computarizada, puede ser simplificada, utilizando software estadísticos-matemáticos-gráficos.

Las bondades graficas de estas plataformas, se magnifican al utilizar el artificio matemáticos anterior; por ejemplo, se tiene una función o modelo poblacional $pH = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$; al representar esta función tendremos una sábana donde en el eje Z se mostrará la respuesta pH, en el eje X el factor experimental X_1 , en el eje Y, el factor experimental X_2 , el tercer y más factores se fijan en un valor dentro del rango experimental. La sabana ajustada (modelo) representa la variabilidad de la respuesta pH, dentro de los límites experimentales de X_1 , X_2 y X_3 y X_4 , para valores fijos de los demás factores experimentales ($X_5, X_6, \dots, X_n$); sin embargo sí hacemos un re arreglo de la función, y seleccionamos un factor experimental clave en el proceso como por ejemplo X_1 ; así $X_1 = f(pH, X_2, X_3, X_4)$; y si fijamos un valor deseado de respuesta pH, y hacemos esto para otros valores de pH, tendremos varios modelos, uno para cada valor de pH deseado. Si se “montan” las grafica de superficie de respuesta o sabanas en una sola grafica tridimensional, esto representará la variabilidad conjunta de los factores experimentales, donde cualquier punto en una sábana se corresponde con un valor de respuesta fijo; entonces podemos optimizar los factores experimentales para respuestas deseadas específicas. Esto puede hacerse conjuntamente para otras respuestas, de tal forma que al obtener las isocuantas y sobre imponerlas, podemos co-optimizar.

Para determinar los valores o combinación de los factores experimentales, para un valor dado de respuestas específicas, se proyectan las superficies de

contornos (isocuantas), por ejemplo, de X_1 (eje Z), para un valor fijo de respuesta y; cualquier punto dentro de ella se corresponde con la combinación de los factores X_2 y X_3 , sabiendo que el resto de factores experimentales están fijados en valores deseados.

Aplicando el artificio anterior propuesto, podemos explorar mejor la naturaleza de nuestro modelo poblacional y co-optimizar el proceso bajo estudio, para un valor fijo de una o varias respuestas.

Las técnicas graficas mejoradas puede realizarse en forma cómoda con el software statgraphics y JMP. El software JMP industrial (www.jmpdiscoverycustomer.com, 2006), es un apéndice estructural del sistema SAS, pero muy especializado para el área de control y co-optimización industrial. Posee plataforma de diseño y análisis de MSR, control de calidad, control de procesos, grafico, y; de especial interés es la plataforma de co-optimización como son los gráficos dinámicos de perfiles multi respuesta y funciones de deseabilidad, que permiten simular el proceso, así también dispone de un sistema de graficación de modelos, proyectados en superficies de contornos multi respuesta multifactorial que permite simular y co-optimizar.

Como puede observarse de la revisión anterior, ningún software es perfecto; por lo que para realizar adecuadamente un análisis de datos con el objeto de co-optimizar, hay que utilizar las bondades presentadas por cada paquete; como efectivamente se aplicó en esta investigación.

Generalmente, los softwares estadísticos son gráficos, sin embargo, cada uno se especializa en producir tipos o especialidades específicas. En lo que respecta a graficas de utilidad en problemas de co-optimización, los softwares y la MSR tradicional solo permite generar sabanas o superficies de respuestas, así como su proyección en el plano bidimensional, llamado graficas de contornos, constituidas por curvas de niveles que representan un valor constante de la respuesta (isocuantas). Las superficies de respuestas (modelo) son importantes porque permite visualizar la variabilidad de la respuesta en el rango de experimentación; en cambio su proyección (isocuantas) permite seleccionar combinaciones de factores experimentales que optimicen una respuesta dada.

Con la incorporación en el software statgraphics bajo dos, la plataforma de gráficas mejoradas, como es la de representar en una misma grafica hasta 5 sabanas (modelos); significando esto que podemos entonces obtener hasta 5 superficies de contornos superpuestas, de donde una vez impresas, podemos manualmente seleccionar valores que optimicen una respuesta. El software JMP, aunque no permite montar múltiples sabanas en una sola grafica tridimensional, mejora las bondades graficas anteriores del statgraphics, ya que permite proyectar las superficies de respuestas, generando múltiples graficas de contornos dinámicas, una para cada modelo, lo dinámico de estas permite simular, modificando y ajustando valores de múltiples respuestas deseadas y múltiples factores experimentales simultáneamente, pudiendo realizarse una co-optimización en forma continua e inmediata, de allí lo interesante del software JMP.

6.6.9.3 Aproximaciones avanzadas

Cuando co-optimizamos durante el desarrollo o mejoramiento de un producto o proceso; se requiere aplicar técnicas de mejoramiento continuo, “control de calidad dentro y fuera de línea”. En estos casos se requieren hacer co-optimizaciones continuas, de respuestas y mejoras “instantáneas”; para ello las investigaciones han continuado cada día. Al respecto, la literatura, presenta técnicas alternativas de co-optimización de mejora de calidad; distinta a los métodos de regresión múltiples ajustados (Myers 1971) y a las funciones de deseabilidad “(Del Castillo, 1996) y a otros métodos tales como Redes neuronales Artificiales-RNA denominadas popularmente redes neuronales (Neuronal Network) y Lógica difusa, estas metodologías disponible en el algunos software, resuelve también problemas de co-optimización y estimación de vida en anaquel; que para investigadores actuales que publican en el área de gestión y producción industrial (jceval@terra.com.pe, 2006), proponen que esta metodología realiza el trabajo de resolver problemas multirespuestas “más fácil”, lo cual permite su uso en la mejora de la calidad de manera más continua, ya que “no se requiere de profundos conocimientos estadísticos”, “pero si de redes neuronales”. El autor presupone una apertura amplia en este campo de estudios de investigación en lo que se refiere a la co-optimización

usando redes neuronales, sobre todo en lo que respecta a características de calidad cualitativas, donde se piensa que las redes neuronales que se tienen que utilizar son distintas a las disponibles hasta ahora por los softwares estadísticos comerciales. En consecuencia, de esto último planteado, el DASRM, se estima sea potenciado aún más cuando la técnica de redes neuronales se incorpore conjunta y formalmente al sistema actual de software estadísticos comerciales y; que sea parte de la plataforma del MSR tradicional (Lee-Ing y Kun-Lin. 2001; Del Castillo, 1996).

6.6.9.4 Utilización de las técnicas DASRM en co-optimización y estimación de vida útil durante el desarrollo o mejora de un producto, utilizando un diseño compuesto central ortogonal, con el software JMP.

6.6.9.4.1 Planteamiento:

El estudio consistió en co-optimizar y estimar la vida útil en una pulpa de cambur, variando cuatro factores experimentales: X_1 = Concentración de sulfito (mg/Kg.); X_2 = Tiempo de almacenamiento (Días); X_3 = Ácido Cítrico (%) y X_4 = Temperatura de escaldado ($^{\circ}$ C). Evaluando las siguientes respuestas: Y_1 = Color “b” (amarillo). Y_2 = ufc de bacterias ácido lácticas/ g de pulpa. Y_3 = Aceptabilidad del color (Sensorial) y Y_4 = ufc de mohos y levaduras/ g de pulpa.

¿Qué se desea?

Obtener la combinación óptima operativa de bajo costo, y que las respuestas de deterioración se alcancen el mayor tiempo posible.

¿Esto que significa?

Minimizar o mantener bajo un rango deseable los valores de los factores experimentales de composición del producto y del proceso, y maximizar la vida útil del producto (X_2 = Tiempo de almacenamiento).

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

La matriz de diseño “D” de tratamientos con las respuestas se muestra en el siguiente cuadro 6.1.

Cuadro 6.1. Matriz “D” de diseño.

Trat.	Factores experimentales				Respuestas			
	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3	Y4
1	224	13,8	0,432	61,8	20	4,65	4	4,88
2	224	13,8	0,168	61,8	17,5	4,65	6	4,87
3	224	9,2	0,432	68,3	21,8	3,3	7	3,47
4	126	13,8	0,168	68,3	18	4,75	6	4,99
5	224	9,2	0,168	68,3	18,2	3,32	6	3,49
6	126	9,2	0,432	61,8	19,9	3,4	7	3,6
7	126	13,8	0,432	68,3	19,5	4,78	7	5,02
8	126	9,2	0,168	61,8	21,2	3,45	8	3,62
9	100	11,5	0,3	65	21,4	3,73	5	3,92
10	250	11,5	0,3	65	21,5	3,72	7	3,91
11	175	8	0,3	65	22,5	3,11	8	3,27
12	175	15	0,3	65	20	5,3	7	5,57
13	175	11,5	0,1	65	19	3,32	6	3,49
14	175	11,5	0,5	65	19	3,33	6	3,5
15	175	11,5	0,3	60	18	3,5	6	3,68
16	175	11,5	0,3	70	21,5	3,4	5	3,57
17	175	11,5	0,3	65	21,8	3,72	7	3,91
17	175	11,5	0,3	65	20,5	3,7	7	3,89
17	175	11,5	0,3	65	20,5	3,71	7	3,9
17	175	11,5	0,3	65	20,8	3,7	7	3,89

Fuente: Cálculos propios

El modelo poblacional a ajustar en el estudio, para los 4 factores experimentales X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y cada respuesta Y_i , que se genera con la plataforma

de diseño y análisis de superficie de respuesta es: Un modelo lineal múltiple cuadrático con interacciones de primer orden.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4. \quad (6.2)$$

Secuencia de pasos a seguir en software JMP, para realizar el procedimiento de co-optimización y vida útil, con la plataforma de superficie de respuesta mejorado.

6.6.9.5 Co-optimización y estimación de la vida útil, utilizando la técnica de perfiles de respuesta y funciones de deseabilidad.

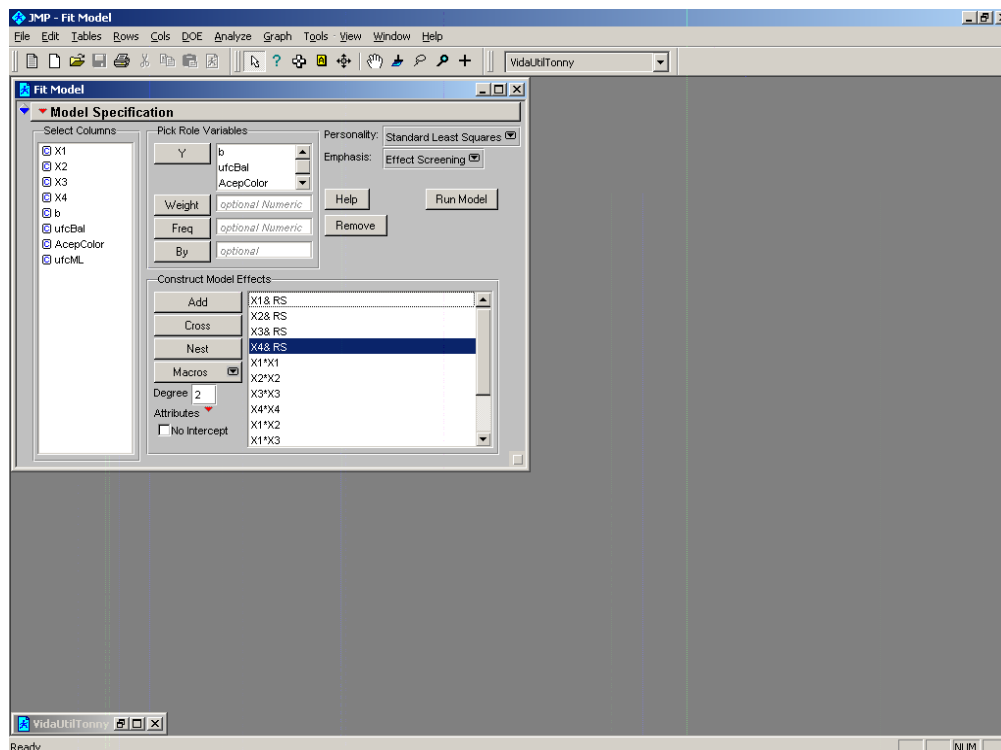
6.6.9.5.1 Seleccionando en las pestañas principales la opción analyze, aparece la sub opción fit model, que al pulsarla abre la caja de dialogo que se muestra en la siguiente figura.

Se selecciona del campo select columns variables respuestas y son añadidas al campo Y (pick role variables). Igualmente se seleccionan los factores experimentales y son añadidos en el campo construct model effects, donde se le indica el modelo poblacional a ajustar, observe que en dicho campo se muestran tres grupos de variables: 4 de primer orden ($X_1 X_2 X_3 X_4$), 4 términos cuadráticos ($X_1^2 X_2^2 X_3^2 X_4^2$) y 6 términos de interacción ($X_1 X_2 X_1 X_3 X_1 X_4 X_2 X_3 X_3 X_4 X_1 X_4$).

6.6.9.5.2 En la parte inferior en la opción macros_al hacer click se selecciona la opción Response Surface effects.

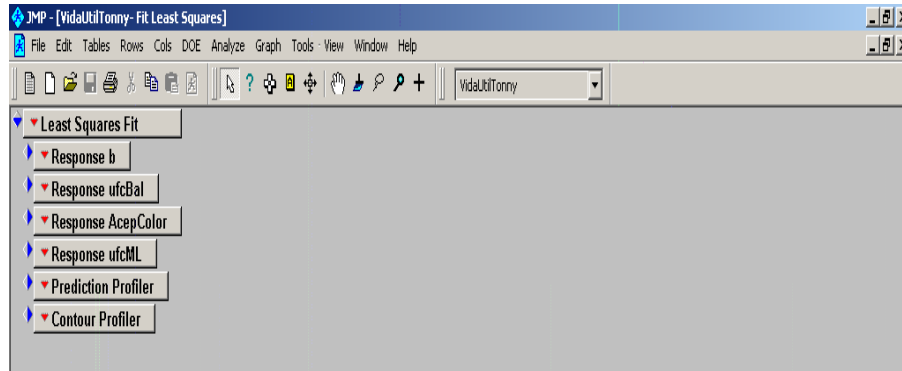
6.6.9.5.3 Observe que los términos de primer orden tienen adjuntados la abreviatura &RS, indicando que estos son los factores experimentales y que los demás son el complemento del modelo, esto se indica en las opciones que se muestran cuando pulsamos la flecha roja que está en la parte inferior, al lado de la palabra atributo.

6.6.9.5.4 Automáticamente en la opción personality aparece Standard_least squares (mínimos cuadrados estándar), si todas las variables respuestas son numéricas y continuas.



6.6.9.5.5 Al hacer click en run models, se ejecuta el programa pre-establecido en la plataforma JMP, y nos muestra un conjunto de resultados, por cada variable respuesta, pudiéndose desplegar cada una. Incluyendo una pestaña para los perfiles de predicción y de contornos, siempre y cuando se lo solicitemos a la opción Least Squares Fit → profilers → profiler y contour profiler respectivamente.

Nota. Los rombos azul-gris son para desplegar o cerrar resultados, y los rojos son para solicitar, eliminar, mostrar, guardar o indicar otros análisis o resultados.



6.6.9.5.6 Antes de iniciar el proceso de co-optimización y estimación de la vida útil, debemos chequear la bondad de ajuste de cada uno de los modelos generados: Los supuestos básicos de la regresión y del anavar, Gráfica de actual vs. predichos, anavar, R^2 entre otros.

6.6.9.5.7 Una vez que se demuestran que los modelos son buenos predictores, se procede al proceso de co-optimización y estimación de la vida útil. Abrimos Prediction Profiler y obtenemos la siguiente gráfica dinámica.

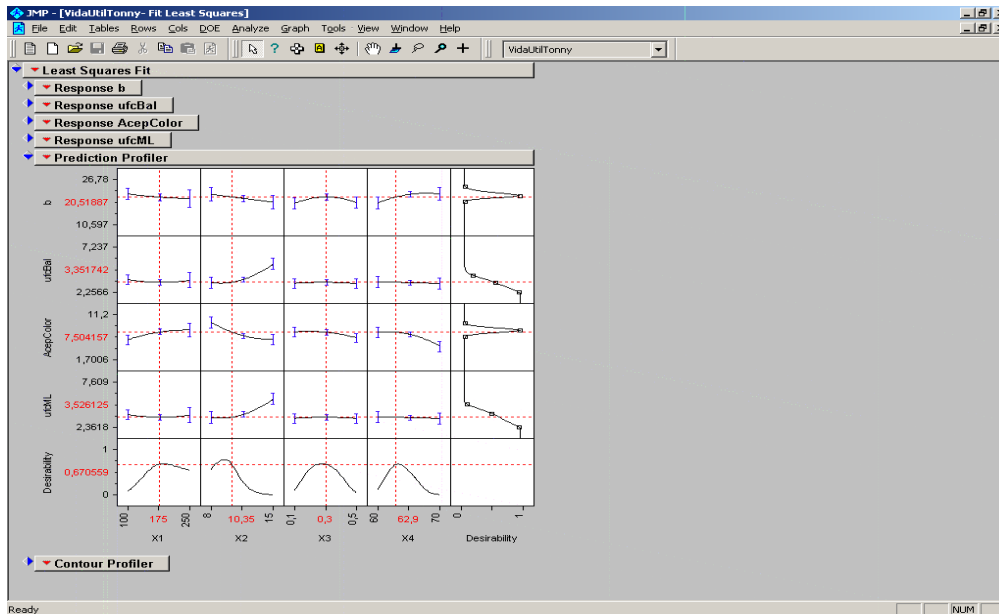


Figura 6.6.1. Gráfica dinámica de co-

optimización de pulpa de cambur.

6.6.9.5.8 Una vez mostrada la gráfica de perfiles de respuesta, se ajustan los valores del eje Y de las respuestas (reset Y scale), de acuerdo a los máximos y mínimos experimentales obtenidos. luego solicitamos en Prediction Profiler que nos muestre la función de deseabilidad (desirability), donde a estas graficas de control se les da la forma de deseabilidad requerida para cada valor o rango crítico de las respuestas, tal como lo propuso Derriger y Suich, 1980.

6.6.9.5.9 Para el ejercicio los valores o rangos críticos para cada una de las respuestas fueron:

Respuesta:

** $21 < b < 24$

** $ufcBal < 10^4$

** $7 < AcpCol < 9$

** $ufcML < 10^5$

Considerando que es un estudio de vida, se desea obtener las combinaciones óptimas de los factores experimentales que satisfagan conjuntamente todos los criterios y permita una la mayor vida o mayor tiempo de anaquel, entonces es la variable tiempo (X_2) la que debemos ajustar en el máximo valor posible. Como la gráfica es dinámica, basta con hacer click dentro de ella (en X_2), secuencialmente de manera de ir aumentando el valor del tiempo lo máximo posible, pero sin que ninguna respuesta esté fuera de los rangos críticos establecidos.

Resultado: La estimación de la vida útil (X_2) para la pulpa de cambur mínimamente procesada fue entonces de: 10 días con 8 horas como se puede observar en la figura anterior. Además, los factores independientes a su vez se co-optimizaron en valores de: $X_1 = 175$ mg de sulfito/Kg. de pulpa; $X_3 = 0,3$ % de ácido cítrico y $X_4 = 62,9$ °C de temperatura para el escaldado de la pulpa. Con estas condiciones se logró estimar las respuestas dentro de los rangos críticos fijados por la investigación.

Dados los resultados y visto la facilidad del análisis, se recomienda utilizar estas técnicas en la estimación de la vida útil en alimentos. Es importante considerar en próximos estudios la inclusión de la temperatura de anaquel como

factor experimental en el diseño estadístico de tratamientos, ya que esto podría estimar la condición óptima de almacén y mejorar la estimación de la vida.

6.6.10 Co-optimización y estimación de la vida útil, utilizando la técnica de perfiles de contornos

Haciendo click en Contour Profiler, se muestra la gráfica de los perfiles de contornos para cada respuesta, en la parte izquierda se muestra donde se instrucción las variables experimentales a graficar, aquí se escogió el tiempo (X_2) en el eje de las equis y X_1 en el eje de la y. En el lado derecho, en Lo limit Hi limit, se especifican los límites inferior y superior (rangos críticos) para cada respuesta. Así la plataforma con el sistema de ecuaciones (modelo poblacional) hace dinámica la gráfica, y monta las gráficas bidimensionales de contornos y realiza una operación de intersección de áreas comunes, que satisfacen conjuntamente todos los límites críticos; esto se observa en la gráfica como una zona de fondo blanca.

Para seleccionar el mayor tiempo de almacenamiento (X_2) de vida útil, se hace click dentro de la zona blanca, pero lo más alejado posible, para maximizar el tiempo. Los resultados de co-optimización se muestran automáticamente en la parte superior, debajo de Current X.

Resultados:

El tiempo máximo de vida útil se estimó en un valor cercano a 12 días, con una combinación de los demás factores experimentales de:

$X_1 = 207,63$ mg de sulfito/Kg. de pulpa; $X_3 = 0,273$ % de ácido cítrico y $X_4 = 65,66$ °C de temperatura para el escaldado de la pulpa. Con estas condiciones se logró estimar las respuestas dentro de los rangos críticos fijados por la investigación.

El resumen de los resultados del ejemplo anterior se muestra en la gráfica arrojada por el software JMP (Figura 6.6.2).

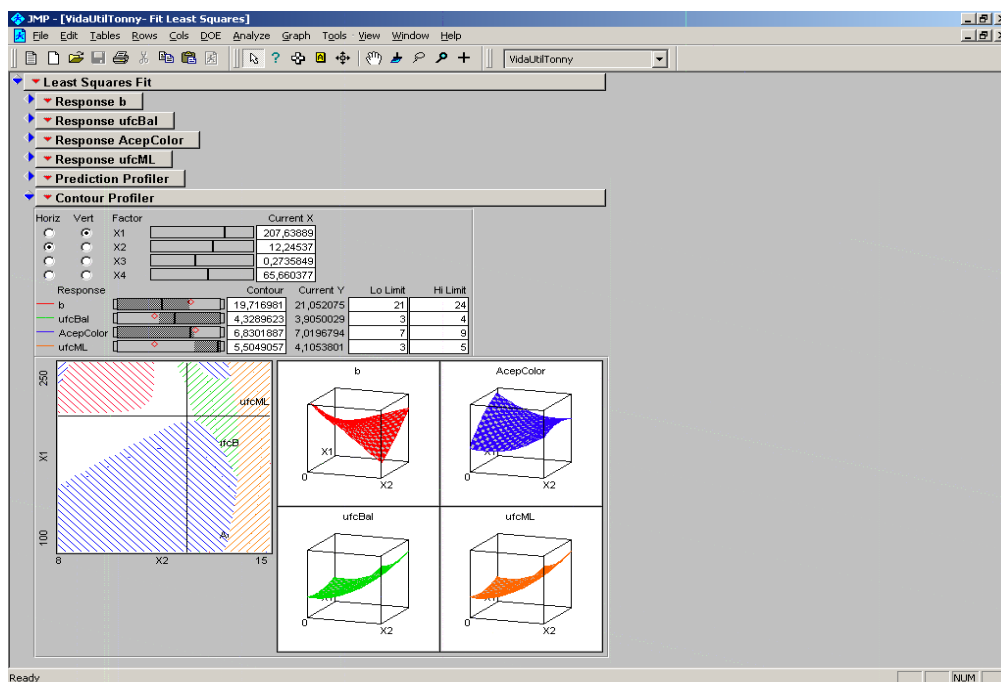


Figura 6.6.2. Resultados del estudio de co-optimización de pulpa de cambur.

REFERENCIAS

- AOAC, 1990. AOAC, Official methods of analysis (13th ed.), Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA.
- ASTM, 1999. ASTM, Designation D 895-79: standard test method for water vapor permeability of packages, *Annual book of ASTM standards*, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA (1999).
- Ávila, E., y García- Rujano, T. 2008. Técnicas de co-optimización multirespuesta y estimación de vida útil. I Diplomado en Ciencia e Ingeniería Agroindustrial. Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Barquisimeto – Venezuela. 40 pp.

- Ávila, E. y García – Rujano, T. 2007. Tiempo hasta que ocurre un suceso (falla). Análisis de supervivencia. Guía de estimación de vida útil. UNELLEZ, San Carlos – Venezuela. 1- 26 pp.
- Azanha and J.A.F. Faria. 2005. Use of mathematical models for estimating the shelf-life of cornflakes in flexible packaging, *Packaging Technology and Science* 18: 171–178.
- Baker, J.M. y Griffith, M.W. 1993. Predictive modeling of *psychotropic Bacillus cereus*. *Journal of Food Protection*, 56(8): 684-688.
- Barreiro, J.A. 1995. Concepto de Vida de Anaquel. Reacciones de Deterioro. III Taller Iberoamericano sobre Envases y Embalajes para Alimentos. Vida Útil de Alimentos Envasados. Valencia. Venezuela.
- Badui, S. 1981. Química de los Alimentos. Alambra mexicana. México.
- Bell, L.N. y Labuza, T.P. 1994. Influence of the low moisture state on pH and its implications for reaction kinetics. *Journal of Food Science*, 22(2):291.
- Belitz, H.D. y Grosch, W. 1992. Química de los Alimentos. 4ª ed. W.B. Editorial Acirbia, Zaragoza. Pp 1086.
- Box, G. E. P., 1954. “The Exploration and Exploitation of Response Surfaces: Some General Considerations and Examples,” *Biometrics*, **10**: 16.
- Box, G. E. P., and P. V. Youle, 1955. “The Exploration and Exploitation of Response Surfaces: An Example of the Link Between the Fitted Surface and the Basic Mechanism of the System,” *Biometrics*, 11: 287.
- Cabes, L.J. 1985. Plastic packaging used in retort processing: Control of key parameters. *Food Technology*, 39(12):57.

- Cardelli, C., Labuza; T.P. 2001. Application of Weibull hazard analysis to the determination of the shelf life of roasted and ground coffee. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie* . 34:273-278.
- Carnahan y col. 1969. *Applied Numerical Analysis*. John Wiley & Son, N.Y.
- Castillo, J.A., Fernández, C.M., De Villavicencio, M.N. 1994. Durabilidad de los alimentos. Métodos de estimación. Instituto de investigaciones para la industria alimentaria. Ciudad de la Habana – Cuba. Pp. 146.
- Cheftel, J.C., Cheftel, H., Besancon, P. 1977. *Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos*. Editorial Acribia, Zaragoza. V.2.
- Chi-Bin C (2004) Process optimization by soft computing and its application to a wire bonding problem. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* 2: 59-71.
- Chuaqui S. P., Wittig de Penna, E., Villarroel, T. M. 2004. Método de Taguchi para Optimizar Calidad de Postres Funcionales Destinados al Adulto Mayor y Estudio de Prefactibilidad Técnico - Económico. *Rev. chil. nutr.* [revista en la Internet]. 2004 Ago [citado 2009 Dic 17] ; 31(2): 118-127. Recuperado de http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-75182004000200006&lng=es. doi: 10.4067/S0717-75182004000200006.
- CITA. 1993. *Determinación por Métodos Acelerados de la Vida Útil de Alimentos Procesados*. Centro de Investigaciones en Tecnología de Alimentos, Universidad de Costa Rica, San José Costa Rica.
- Curia, A., Aguerri, M., Langohr, K., y Hough, G. 2005. Survival analysis applied to sensory shelf-life of yogurts: I. Argentine formulations. *Journal Food Science*, 70 (7): S442 – S445
- Davey, K.R. and Daughtry, B.J. 1995. Validation of a model for predicting the combined effect of three environmental factors on both exponential and lag phases of bacterial growth: temperature, salt concentration and pH. *Food Research International*, 28(3):233.

- Del Castillo, E., Montgomery, D.C y McCarville, D.R. 1996. Modified desirability functions for multiresponse optimización. *Journal of Quality Technology*. 28 (3): 337 – 345.
- Derringer, G., & Suich, R. (1980). Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12: 214-219.
- Devabhaktuni et al., 2001. V. Devabhaktuni, M.C.E. Yagoub, Y. Fang, J. Xu and Q. Zhang, Neural networks for microwave modeling: model development issues and nonlinear modeling techniques, *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering* 11 (2001): 4–21.
- Draper, N.R. 1963. Ridge Analysis of Response Surface. *Technometrics*. 5(4):469-479.
- Draper, N.R., Smith, H. 1963. Fitting a straight line by least squares. En *Applied Regression Analysis*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Driscoll, R.H. y Paterson, J.L. 1999. Packaging and food Preservation, *Handbook of Food Preservation* (M. Shafiu Rahman eds.), Marcel Dekker, Inc., New York. pp. 687-733.
- Eskin, N.A.M., Robinson, D.S. 2000. Food shelf life stability, chemical, biochemical, and microbiological changes. Boca Raton (California): CRC Press.
- Fellows, P. 1988. Food Processing Technology. Ellis Howood Ltd., England.
- Fermín W, Corzo, O. 2005. Optimization of vacuum pulse osmotic dehydration of cantaloupe using response surface methodology. *J. Food Process. Preserv.*, 29: 20-32.
- Fernández-Molina, J., García-Rujano, T., Martínez, R. 2007. Evaluación de la vida útil de los alimentos. IX congreso latinoamericano de microbiología e higiene de los alimentos y IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Isla de Margarita – Venezuela. 67 pág.

- Floros, J. y Chinan; M. 1988. Computer Graphics Assisted Optimization For Product and Process Development. Food Technol., 42 (2): 72-78,84.
- Freitas, M. A. y Costa, J.A. 2006. Shelf life determination using sensory evaluation scores. A general Weibull modeling approach. Computers & Industrial Engineering, 51: 652–670
- Freitas, M.A., Borges, W., y Ho, L.L. 2003. A statistical model for shelf-life estimation using sensory evaluations scores. Communications in statistics theory methods, 32 (2): 1559 – 1589.
- Gacula, M.C. 1975. The design of experiments for shelf life study. Journal of Food Science, 40 (2): 399-403.
- Gacula, M.C., Kubala,J. 1975. Statistical model for shelf life failures. Journal of Food Science, 40 (2): 404-409.
- Gacula. M.C., y Singh, J. 1984. Statistical methods in food and consumer research. New York: Academic Press.
- Gámez J, García-Rujano, T. 2009. Evaluación del efecto de la temperatura de pasteurización y tiempo de retención sobre la vida útil de un néctar a base de parcha real almacenado bajo refrigeración. Trabajo de grado, Maestría en Ingeniería Agroindustrial. Sin publicar. UNELLEZ- San Carlos. Venezuela. 102 pp.
- García-Rujano, T. 2007. Métodos probabilísticos aplicados a la estimación de vida útil. Utilizando software estadístico. Material de apoyo curso pre congreso. Nueva Esparta – Venezuela: 1- 8 pp.
- García-Rujano, T. 2005. Optimización de la maduración del cambur cv Manzano (Musa sp. (L) AAB) para uso industrial. Bioagro, 17 (1): 45 – 57.
- Ghimire, A. 2017. Basic Principle of Engineering. First Edition. Recuperado de <https://books.google.co.ve/books?id=UPg6DwAAQBAJ&pg=PA67&lpg=PA67&dq=Rahman+y+Labuza,+1999&source=bl&ots=CCw4jtTTK7&sig=>

ACfU3U1sLn8-
ghOQC_grssbHeFZnZg6hXg&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjTuv_MIKLo
AhUpPhOAKHXadAJMQ6AEwAnoECAGQAQ#v=onepage&q=Rahman%
20y%20Labuza%2C%201999&f=false Gilbert, S.G. 1985. Food package
compatibility. Food Technology, 39(12):54.

Giménez, A., Valera, P., Salvador, A., Ares, G., Friszman, S., Borges, W. 2005.
Shelf-life estimation of Brown pan bread: A consumer approach. Food
Quality and Preference.

Grundschober, F. y Stofberg, J. 1986. Priority setting for the safety evaluation of
flavouring substances. En: The Shelf Life of Food Beverages.
Charalambous. G. Ed. Elsevier Science Publishers, Ámsterdam.

Guerzoni, M.E., Gardini, F. y Duan, J. 1990. Interactions between inhibition factor
son microbial stability of fruit-based systems. International Journal of Food
Microbiology, 10(1):1.

Guidance Note No. 18, 2005. Determination of Products Shelf-Life. Published by
Food Safety Authority of Ireland. Abbey Court, Dublin. 93 p.

Haralampu, S.G. y Karel, M. 1983. Kinetic models for moisture dependence of
ascorbic acid in a dehydrated food system. Journal of Food Science,
48(6):1872.

Hancock, H. 1960. Theory of maxima and minima. New York: Dover. Reprint of
1917 edition published by Ginn-Blaisdell.

Henselman y col, 1974. Use of response surface methodology in the development of
high protein bread. Journal of Food Science 39(5):943 – 946. DOI:
10.1111/j.1365-2621.1974.tb07282.x

Hilera-González, J.R. y Martínez-Hernando, V.J. 1995. Redes Neuronales
Artificiales, Fundamentos, modelos y aplicaciones. Edit. Ra-Ma, España.
Recuperado de

file:///E:/Libro%20Vida%20Util%20de%20Los%20Alimentos/RedesNeurales1995.pdf

- Hough G. 2002. Workshop summary: Sensory shelf-life testing. *Food Quality and Preference*, 17: 640 – 645.
- Hough, G., Garitta, L. y Gómez, G. 2006. Sensory shelf-life predictions by survival analysis accelerated storage models. *Food Quality and Preference* 17: 468 – 473.
- Hough, G., Langhor, K., Gómez, G., y Curia, A. 2003. Survival analysis applied to sensory shelf-life of foods. *Journal of Food Science*, 68,359–362.
- Hough, G., Luz Calle, M., Serrat, C., Curia, A. 2007. Number of consumers necessary for shelf-life estimations based on survival analysis statistics. *Food Quality and Preference*. In press.
- Ibarz, A., Casero, T., Miguel sanz, R. y Pagan, J. 1989. Efecto de la temperatura en la cinética de pardeamiento no enzimático en zumos clarificados de pera con diferente contenido de sólidos solubles. *Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 29(4):530.
- IFT. 1975. Shelf life of foods. A scientific status summary by the Institute of Food Technologist' expert panel on food safety and nutrition. *Journal of Food Technology*, 39:1-4.
- IFT. 1988. Migration of toxicants, flavors, and odor-active substances from flexible packaging materials to food. A scientific status summary by the Institute of Food Technologist expert panel on food safety and nutrition. *Journal of Food Technology*, 42(7):95.
- Iglesias et al., 1979. H.A. Iglesias, P. Viollaz and J. Chirife, A technique for predicting moisture transfer in mixtures of packaged dehydrated foods, *Journal of Food Science* 14 (1979), pp. 89–92.

- Kaanane, A. y Labuza, T.P. 1985. Change in available lysine loss reaction rate in fish flour due to an a_w change induced by temperature shift. *Journal of Food Science*, 50(3):582.
- Koper, G. 1994. Como determinar la Vida Util de un Alimento. Centro Nacional de Ciencias y Tecnología de Alimentos. San José, Costa Rica.
- Labuza T.P. 1980. Enthalpy/entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, 34(2):67.
- Labuza T.P. 1982a. Moisture gain and loss in packaged foods. *Food Technology*, 36(4):92.
- Labuza, T.P. 1982b. Shelf Life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, INC. Westport, Connecticut, USA. 487p.
- Labuza, T.P. y Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology*, 36(10):66.
- Labuza, T.P. y Schmidl, M.K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technology*, 39(9):57-62, 64,134.
- Labuza, T.P. 1979. A theoretical comparison of losses of foods under fluctuating temperature sequences. *Journal of Food science*, 44(2):389.
- Labuza, T.P. 1972. Nutrient losses during drying and storage of dehydrated foods. *Food Technology*, 26(2):217.
- Labuza T.P y Schmidl M.K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technol.* 39 (9): 57 -62, 64, 134.
- Lee-Ing Tong y Kun-Lin Hsieh. 2001. A Novel Means of aplying Neural Networks to Optimize the Multiresponse Problem. *Quality Engineering*, 13 (1): 11-18.

- Lenth, R.V. 2009. Response-Surface Methods in R, Using rsm. Journal of Statistical Software. October, 2009. 32(7). Recuperado de <file:///C:/Users/jferm/AppData/Local/Temp/v32i07.pdf>
- MacCulloch, S. W. y Pitts, W.H. 1943. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. Bulletin of Mathematics of Biophysics. 5: 115-133. Recuperado de <file:///E:/Libro%20Vida%20Util%20de%20Los%20Alimentos/Modelaje%20matematico.pdf>
- Marsh, k. y Bugusu, B. 2007. Food packaging, roles, materials and environmental issues. IFT. Scientific Status Summary. Journal of Food Science, 72(3):39-54.
- Medina, V., García-Rujano, T. 2007. Evaluación del efecto de escaldado y agentes químicos sobre el pardeamiento enzimático en pulpa de cambur cv Manzano (*Musa Sp (L) AAB*) refrigerada. Trabajo de grado, Maestría en Ingeniería Agroindustrial. Sin publicar. UNELLEZ- San Carlos. Venezuela. 115 pp.
- Meeker, W.K y Escobar, L. A. 1998. Statistical Methods for Reliability Data. New York: Jhon Wiley & Sons.
- Myers RH, Khuri AI, Carter WH. 1989. Response surface methodology: 1966-1988, 31: 137-157.
- Miltz, J. 1992. Food packaging. En: Handbook of Food Engineering. Heldman, D.R. and Lund, D.B. eds. Marcel Dekker, INC. New York, USA.
- Minsky, M. y Papert, S. 1969. An Introduction to Computational Geometry. Recuperado de <https://www.semanticscholar.org/paper/Perceptrons-an-introduction-to-computational-Minsky-Papert/f74ded11f72099d16591a1191d72262ae6b5f14a>

- Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1983. Dynamic optimization of dehydration processes: Minimizing browning in dehydration of potatoes. *Journal of Food Science*, 48(6):1617.
- Mishkin, M., Saguy, I. y Karel, M. 1984. A dynamic test for kinetics models of chemicals changes during processing: Ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes. *Journal of Food Science*, 49(5):1267.
- Mizrahi, S. y Karel, M. 1978. Evaluation of kinetic models for reactions in moisture sensitive products using dynamic storage conditions. *Journal of Food Science*, 43(3):750.
- Motycka, R.R. Devor, R.E. y Betchtel. 1984. Response Surface Methodology Approach to the Optimization of Boneless Ham Yield. *Journal of Food Science*. 49(5). September 1984. Wiley On Line. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1984.tb14996.x>
- Myers, R 1971. *Response Surface Methodology*. Allyn and Bacon, Inc. Boston. 296 p.
- Nelson, W. 1970. Theory and applications of hazard plotting for censored failure data. *Technometrics*. 1: 945 – 966.
- Nelson, W. 1982. *Applied life data analysis*. Jhon Wiley and Sons, New York.
- Nelson, K.A. y Labuza, T.P. 1994. Water activity and food polymer science: Implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life. *Journal of Food Engineering*, 22(2):271.
- O'Mahony, M. 1986. *Sensory Evaluation of Food. Statistical Methods and Procedures*. Marcel Dekker, Inc., New York. pp. 416-417.
- Phimolsiripol, Y. 2009. Shelf Life Determination of Frozen Bread Dough Stored under Fluctuating Temperature Conditions. *Kasetsart J. Nat. Sci.*: 43(1): 187 – 197.

- Pieglovanni et al., 1995. A mathematical model for the prediction of water vapor transmission rate at different temperature and relative humidity, *Packaging Technology and Science* 8: 73–78.
- Rahman, M.S. y Labuza, T.P. 1999. Water activity and food preservation, Handbook of Food Preservation (M. Shafiur Rahman eds.), Marcel Dekker, Inc., New York. pp. 339-382.
- Reyes M, G., Corzo, O., Bracho, N. 2008. Optimización de la Deshidratación Osmótica con Pulso de Vacío de Láminas de Sardinas. *Rev. Cient. (Maracaibo)*, 18(3): 320-328.
- Roa, V. 1999. Taller, “Estimación de la vida útil de alimentos envasados. Universidad Simón Bolívar Venezuela. 34 pp.
- Rosenblatt, F.F. 1963. Principles of Neurodynamic. Perceptions and the Theory of Brain Mechanisms. Recuperado de <https://www.semanticscholar.org/paper/PRINCIPLES-OF-NEURODYNAMICS.-PERCEPTRONS-AND-THE-OF-Rosenblatt/9b486c647916df9f8be0f8d4fc5c94c493bfaa80>
- Salvador, A., Fiszman, S. M., Curia, A., y Hugh, G. 2005. Survival analysis applied to sensory shelf life of yogurts II: Spanish formulations. *Journal of Food Science*, 70 (7), 442–445.
- Sewald, M. y Devris, J. 2003a. Shelf life testing. *Analytical Progress. Medallion Laboratories*, 21(1):1-4.
- Sewald, M. y Devris, J. 2003b. Food product shelf life. How long before it’s gone? *Analytical Progress. Medallion Laboratories*, 21(2):1-8.

- Siripatrawan and Harte, 2007 U. Siripatrawan and B.R. Harte, Solid phase microextraction/gas chromatograph/mass spectrometer coupled with discriminant factor analysis and multilayer perceptron neural network for detection of *Escherichia coli*, *Analytica Chimica Acta* 581 (2007), pp. 63–70.
- Slade, L. y Levine, H. 1991. Beyond water activity: recent advances based on alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 30(2-3): 115-360.
- Taoukis, P y Labuza, T.P. 2000. Resumen: Integración conceptual. En introducción a la química de los alimentos (Fennema O.R). Capítulo 17. Nueva York: Marcel Dekker, Inc. 1201 – 1233 pp.
- Taoukis, P.S. y Labuza, T.P. 1989. Applicability of time-temperature indicators and shelf life monitors of food products. *Journal of Food Science*, 54(4):783.
- Terra and Tinós, 2001 M.H. Terra and R. Tinós, Fault detection and isolation in robotic manipulators via neural networks: a comparison among three architectures for residual analysis, *Journal of Robotic Systems* 18 (2001), pp. 357–374.
- Tuber, A.H. e Iglesias, H.A. 1986. Water sorption isotherms and prediction of moisture gain during storage of packaged cereal crackers. *Lbensm. Wiss. Technol.*, 19: 365-368.
- Varela, J.L, Fermin, J.S. y Albornoz, Y.J. 2008. Comparación de técnicas de optimización de multirespuesta en la industria de los alimentos basado en la sensibilidad de la selección de parámetros. *INCI*, nov. 2008, vol.33, no.11, p.810-816.
- Villarroel, M., Reyes, C., Hazbun, J. 2007. Optimización de una formulación de queques (cakes) con características funcionales a partir de almidones resistentes, *Sphagnum magellanicum* y harina desgrasada de avellana (Gevuina avellana Mol). *ALAN*, mar. 2007, vol.57, no.1, p.56-63.

- Waletzko, P. y Labuza, T.P. 1976. Accelerate shelf-life testing of an intermediate moisture food in air and in oxygen-free atmosphere. *Journal of Food Science*, 41: 1338-1344.
- Wilde, D.J. 1964. *Optimum Seeking Methods*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y.
- Wanninger, L.A. 1972. Mathematical models predict stability of ascorbic acid in food products, *Food Technology*, 26(6):42.
- Wittig de Penna, E.W., Curia, A., Calderón, S., López, L., Fuenzalida, R., Hough, G. 2005. Un estudio transcultural de yogurt batido de fresa: aceptabilidad con consumidores versus calidad sensorial con paneles entrenados. *Arch. Latinoamer. Nutri.*, 55(1): 77-85

APENDICE

NOMENCLATURA UTILIZADA EN EL TEXTO

- a: Amplitud de la fluctuación en una historia de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).
- a_w : Actividad de agua del alimento (adimensional).
- A_e : Área superficial de un empaque (cm^2).
- b: Pendiente de la isoterma de sorción ($\Delta m/\Delta A_w$), entre m_l y m_c ($\text{g H}_2\text{O/g Sólido Secos}$).
- B_N : Concentración de sólidos solubles ($^{\circ}\text{Brix}$).
- $C_{1,2,3\dots}$: Constantes de modelos de regresión.
- e: Espesor del material de empaque (cm).
- E_a : Energía de activación (Kcal/mol o cal/mol).
- G: Porcentaje de glucosa (g/100 g).
- h: Constante de Planck ($6,6 \times 10^{-27} \text{ erg seg}$).
- I: Concentración o medida de cualquier indicador de deterioro de la calidad de un alimento almacenado.
- I_f : Concentración o medida critica de cualquier indicador de la calidad de un alimento almacenado.
- I_t : Concentración o medida, luego de un tiempo de almacenamiento t, de cualquier indicador de la calidad de un alimento almacenado.
- I_o : Concentración o medida inicial de cualquier indicador de la calidad de un alimento almacenado.
- K_n : Factor de frecuencia (Unidades: $[I]^{n-1}/[t]$).
- K_p : Constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/}^{\circ}\text{K}$).
- K_m : Constante cinética a una temperatura T_m (Unidades $[I]^{n-1}/[t]$).
- K_{ref} : Constante cinética a una temperatura T_{ref} (Unidades $[I]^{n-1}/[t]$).
- K_T : Constante cinética de la reacción de deterioro a una temperatura T constante (Unidades $[I]^{n-1}/[t]$).
- K: Permeabilidad al vapor de agua del material de empaque ($\text{g agua cm/ cm}^2 \text{ mmHg día}$).

Predicción de la Vida Útil de los Alimentos

- L: Porcentaje de lípidos (g /100 g).
- m: Contenido de humedad (g agua/ g sólidos secos).
- m_c : Contenido de humedad al alcanzar el equilibrio entre el alimento y el ambiente de almacenamiento (g agua/ g sólidos secos).
- m_f : Contenido de humedad crítico, en el cual se considera agotada la vida útil de un alimento empacado (g agua / g sólidos secos).
- m_i : Contenido de humedad inicial del alimento empacado (g agua / g sólidos secos).
- n: Orden de la cinética de deterioro.
- P: Porcentaje de proteína (g /100 g).
- P_i : Presión de vapor generada por el alimento empacado (mm Hg).
- P_a : Presión de vapor del ambiente de almacenamiento (mm Hg).
- P_o : Presión de vapor del agua pura (mm Hg).
- Q_{10} : Factor de aceleración (adimensional).
- R: constante universal de los gases (1,987 Kcal/mol °K).
- S: Porcentaje de sal (g/100g).
- t: Tiempo de almacenamiento en días.
- t_i : Tiempo de fase de latencia en el crecimiento de microorganismos (hr).
- T: Temperatura del alimento (°C).
- T_m : Valor promedio de una historia de temperatura fluctuante (°C).
- T_{ref} : Temperatura de referencia (°C).
- W_s : Peso empacado de producto seco (g).
- ΔH : Entalpía de formación del complejo activado (Kcal/mol).
- ΔS : Entropía de formación del complejo activado (Kcal/mol °K).
- Θ_s : Tiempo de vida útil (días)
- Γ_s : Factor de corrección de constante cinética cuando la temperatura de almacenamiento es fluctuante (adimensional).