

Dispersión de aditivos en alimentos: un modelo de convección - difusión resuelto por diferencias finitas

Dima, Jimena Berndette

Facultad de Ingeniería-UNPSJB, IBIOMAR-CONICET.

<https://orcid.org/0000-0001-5255-4417>

jimenabdima@gmail.com

Ferrari, Mariano

Facultad de Ingeniería-UNPSJB, CESIMAR-CONICET.

<https://www.orcid.org/0009-0006-3319-6208>

mferrari7@gmail.com

Fiedorowicz Kowal, Martina

IBIOMAR-CONICET.

<https://orcid.org/0009-0000-0827-2316>

martinafkowal@gmail.com

Mandelman, Ivan

Facultad de Ingeniería-UNPSJB.

<https://www.orcid.org/0009-0007-3613-6216>

ivan_mandelman@hotmail.com

Resumen

El tratamiento con aditivos sintéticos es un procedimiento habitual en la industria para preservar los alimentos. Debido a su toxicidad, biopolímeros naturales como el quitosano, con propiedades antibacterianas y antiparodeantes, están siendo utilizados como soportes para disminuir el uso de los mismos. La dispersión del aditivo en el alimento es un fenómeno de transferencia de materia que debe ser estudiado y modelado adecuadamente a los efectos de optimizar el proceso. En este trabajo se propone un modelo de convección-difusión que puede reducirse a una dimensión espacial para geometrías regulares. El modelo fue planteado en variables adimensionales y resuelto por el método de diferencias finitas a través de funciones programadas en Python. Finalmente, el modelo fue validado experimentalmente para describir la dispersión de metabisulfito de sodio, en soluciones de agua y quitosano, al interior de langostinos sin cáscara. El modelo propuesto proporciona

información sobre la difusión de aditivos en diferentes soluciones soporte, en particular sobre el uso de quitosano como una alternativa sostenible para reducir los aditivos convencionales.

Palabras claves: Difusión aditivos, Soluciones numéricas, Melanosis, Biopolímeros.

Dispersion of additives in food: a convection-diffusion model solved by finite differences

Abstract

The use of additives is a common method in the food industry to preserve products. However, due to the toxicity of some synthetic additives, natural biopolymers such as chitosan, with antibacterial and anti-browning properties, are being employed as film supports (coatings) to reduce their use. The dispersion of the additive in the food is a mass transfer phenomenon that must be adequately studied and modeled to optimize the process. This work proposes a convection-diffusion model that can be reduced to a spatial dimension for regular geometries. The model was formulated in dimensionless variables and solved using the finite difference method through functions programmed in Python. Finally, the model was experimentally validated to characterize the dispersion of sodium metabisulfite in peeled shrimp, using both aqueous and chitosan based solutions. The proposed model provides information on the diffusion of additives in different support solutions, particularly on the use of chitosan as a sustainable alternative to reduce conventional additives.

Keywords: Additive diffusion, Numerical solutions, Melanosis, Biopolymers.

1. Introducción

El langostino patagónico (*P. muelleri*) es uno de los recursos pesqueros más importantes de nuestro país y uno de los más importantes de la Provincia del Chubut, representando varios millones de dólares anuales en exportaciones (SAGyP, 2024). En la industrialización del langostino, los ejemplares son tratados (sumergidos) en una solución con metabisulfito de sodio (MB), ya que inmediatamente después de su muerte aparecen manchas negras en la cabeza y cola, conocidas como melanosis. Dicho pardeamiento produce un impacto negativo en su valor comercial, volviéndolo inutilizable (Ávila y cols., 2010). Si bien el MB es efectivo en el retardo de melanosis, se ha probado que este aditivo presenta grados de toxicidad con consecuencias en la salud humana. Actualmente existen barreras sanitarias para la exportación de langostino con exceso o presencia de MB lo que limita sus exportaciones. Esta situación ha originado que se impulse el estudio de alternativas para

la prevención de la melanosis. Biopolímeros naturales no tóxicos, como el quitosano (QS), poseen propiedades antibacterianas y antipardeantes, y se podrían aprovechar como soluciones soporte y disminuir parcialmente los aditivos sintéticos (Fiedorowicz Kowal y cols., 2023; Varlik y cols., 2014). El mismo fue propuesto como recubrimiento para inhibir el pardeamiento de las frutas y hortalizas como una alternativa a los sulfitos (Younes y Rinaudo, 2015; Pulido y Beristain, 2010). En los casos de recubrimientos usados como soporte de aditivos, existe escasa información con referencia a la actividad y difusividad del aditivo soportado.

Determinar la factibilidad del uso de diferentes soluciones conteniendo MB presenta el desafío de estudiar un fenómeno de transferencia de materia, ya que implica el estudio de la dispersión que se produce del soporte conteniendo el aditivo (MB disuelto en QS o agua) hacia el alimento que recubre. El tratamiento de los alimentos con aditivos químicos es un procedimiento usual en la industria de alimentos. En estos procesos es importante conocer el mecanismo de dispersión y describir los perfiles de concentración del aditivo en el interior del alimento (Giannuzzi y cols., 1995).

El objetivo de este trabajo es plantear un modelo matemático unidimensional del proceso de transferencia de un aditivo disuelto en una solución hacia un alimento, que pueda resolverse numéricamente y aplicarse para describir el proceso de dispersión de metabisulfito disuelto en agua (tratamiento actual) o en quitosano hacia el interior de los langostinos tratados. La descripción matemática del proceso, junto con la estimación efectiva de los parámetros involucrados y la validación del modelo, resultará útil para conocer las características del tratamiento con aditivos y proyectar su uso bajo diferentes condiciones operativas.

La formulación del proceso de dispersión-difusión suele plantearse matemáticamente a través de las leyes de Fick y los sistemas de ecuaciones relacionados, que varían de acuerdo a la geometría involucrada y las condiciones iniciales y de borde consideradas (Crank, 1979). El planteo de los modelos matemáticos, su resolución e implementación, sigue siendo central en los estudios de difusión en alimentos. Los modelos pueden plantearse con un grado de complejidad muy amplio, dependiendo del detalle pretendido en la descripción del proceso así como de los datos disponibles, y requieren en general de herramientas computacionales para su implementación y simulación (Ünal y cols., 2004; Welsh y cols., 2021). En este trabajo proponemos un modelo simple que asume homogeneidad y aproxima la geometría del alimento por una geometría regular, de modo que el problema pueda plantearse en una dimensión y resolverse por un método numérico clásico como es el de las diferencias finitas.

2. Modelo de convección difusión en geometrías regulares

Consideremos un trozo de alimento sólido sumergido en una solución líquida que contiene la sustancia que actúa como aditivo (Figura 1). Una vez que el aditivo ingresó al alimento podemos

caracterizar su dispersión a través del mismo como un proceso difusivo. De acuerdo a la primera Ley de Fick la tasa de transferencia, por unidad de área, de una sustancia que difunde a través de una sección, que llamaremos flujo difusivo $F_d[mg.l^{-1}.cm.s^{-1}]$, es proporcional al gradiente de la concentración medido en la dirección normal de la sección. Esto es:

$$F_d = -D \frac{\partial c}{\partial n}$$

donde $c[mg.l^{-1}]$ es la concentración de la sustancia que difunde, $n[cm]$ la coordenada espacial en la dirección normal y $D[cm^2.s^{-1}]$ el coeficiente de difusión.

Por otro lado, en la superficie del sólido, una sustancia que se encuentra en el medio exterior debe ingresar a través de un proceso de transporte convectivo. Este flujo convectivo por unidad de área $F_c[mg.l^{-1}.cm.s^{-1}]$ puede representarse como proporcional a un gradiente de concentraciones:

$$F_c = k_c(c_e - c)$$

donde $k_c[cm.s^{-1}]$ es el coeficiente convectivo y $c_e[mg.l^{-1}]$ es la concentración de equilibrio. Ésta última se relaciona con la concentración de la sustancia en el medio exterior $c_l[mg.l^{-1}]$ y suele expresarse como $c_e = \frac{c_l}{K}$, siendo K el coeficiente de equilibrio.

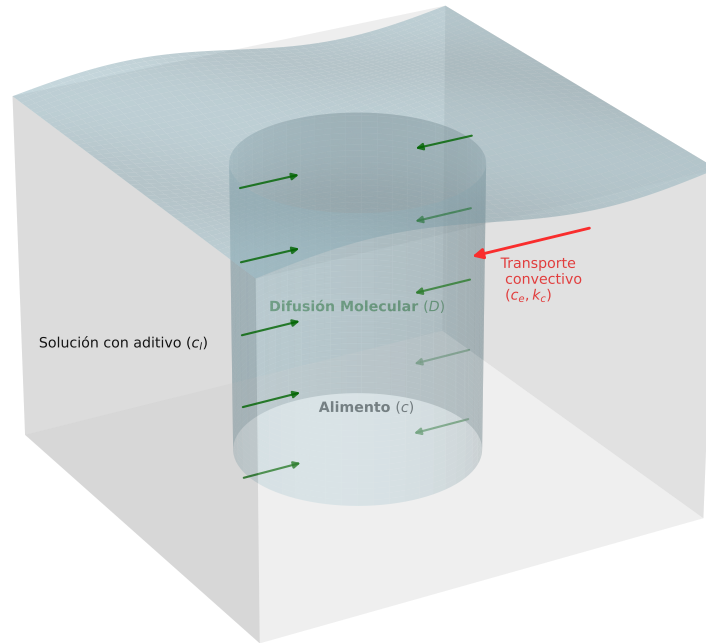


Figura 1: Esquema del proceso de convección difusión

Consideremos en principio el flujo en la dirección x . En un segmento $[x, x + \Delta x]$ al interior del alimento la variación temporal de la concentración $\Delta x \frac{\partial c}{\partial t}$, por unidad de área normal a la dirección x , está dada por la diferencia de flujo:

$$\Delta x \frac{\partial c}{\partial t} = F_d(x) - F_d(x + \Delta x).$$

Teniendo en cuenta la primera ley de Fick y la aproximación lineal $F_d(x + \Delta x) = F_d(x) + \Delta x \frac{\partial F_d}{\partial x}$ vemos que

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial F_d}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Considerando de igual modo el flujo en la direcciones y, z resulta que

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = \nabla^2 c,$$

que es la segunda ley de Fick o ecuación de difusión y es válida en todo el interior del alimento sólido.

Por otro lado para un punto en la frontera, no hay variación de la concentración y el flujo difusivo debe ser igual al flujo convectivo:

$$-D \frac{\partial c}{\partial n} = k_c(c_e - c).$$

Vamos a considerar tres casos de geometrías regulares simples dónde, asumiendo un medio homogéneo, la convección-difusión puede describirse en una dimensión espacial (Figura 2). Los casos a considerar corresponden a una *lámina plana*, un prisma dónde una dimensión es mucho más fina que las otras y podemos asumir que la convección-difusión se da sólo en esa dirección, despreciando el ingreso por los bordes; un *cilindro alargado* dónde podemos suponer que la convección-difusión se da sólo en la dirección radial despreciando el ingreso por las tapas; y una *esfera* dónde podemos suponer que la convección-difusión se da sólo en la dirección radial.

El caso de la lámina plana se plantea directamente en coordenadas cartesianas, mientras que para los otros es conveniente usar coordenadas cilíndricas y esféricas respectivamente. A continuación plantearemos los modelos para cada una de estas geometrías expresando las correspondientes versiones adimensionales.

2.1. Lámina plana

Sea $R > 0$ y consideremos una lámina plana de espesor $2R$:

$$L = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 : -R \leq x \leq R\}.$$

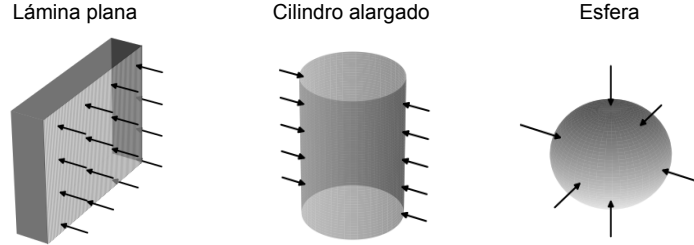


Figura 2: Geometrías regulares. Las flechas indican la dirección del flujo: cartesiana en el caso de la lámina, radial en el caso del cilindro y la esfera

Para describir la evolución temporal de la concentración en el interior de la lámina de una sustancia que ingresa desde el exterior, $c(x, t)$ para $t \geq 0$, asumiremos que ambos medios son homogéneos y que la concentración en el exterior (y por lo tanto en la frontera de la lámina) se mantiene constante. Asumiremos además una concentración inicial uniforme en el interior, $c(0, x) = c_0$. Observemos primero que, por el planteo del problema, la función concentración es simétrica en la coordenada x , esto es $c(-x, t) = c(x, t)$ y por lo tanto el problema puede plantearse en la mitad de la lámina considerando $0 \leq x \leq R$ y $\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0$. Planteando finalmente el transporte difusivo en el interior y la convección en la frontera $x = R$ obtenemos el siguiente sistema con condiciones iniciales y de frontera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{para } x \in (0, R); t > 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= 0 \quad \text{para } x = 0; t \geq 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{k_c}{D}(c_e - c) \quad \text{para } x = R; t > 0 \\ c &= c_0 \quad \text{para } x \in [0, R]; t = 0 \end{aligned} \tag{1}$$

Aplicando el cambio de variable:

$$r = \frac{x}{R}, \quad s = \frac{D}{R^2}t, \quad u = \frac{c - c_0}{c_e - c_0}$$

y considerando $\alpha = \frac{Rk_c}{D}$ se obtiene el siguiente sistema adimensional para $r \in [0, 1]$, $s \geq 0$ con un

único parámetro α :

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial s} &= \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad \text{para } r \in (0, 1); s > 0 \\ \frac{\partial u}{\partial r} &= 0 \quad \text{para } r = 0; s \geq 0 \\ \frac{\partial u}{\partial r} &= \alpha(1 - u) \quad \text{para } r = 1; s > 0 \\ u &= 0 \quad \text{para } r \in [0, 1]; s = 0\end{aligned}\tag{2}$$

Una vez calculada la solución $u(r, s)$, la concentración total en el sistema adimensional viene dada por la integral

$$u_T(s) = \int_0^1 u(r, s) dr.\tag{3}$$

En consecuencia, volviendo a las variables originales, la concentración total $c_T(t)$ en la lámina plana de espesor $2R$ en el tiempo t es:

$$c_T(t) = (c_e - c_0)u_T\left(\frac{D}{R^2}t\right) + c_0 = \frac{1}{R} \int_0^R c(x, t) dx.\tag{4}$$

2.2. Cilindro alargado

Consideremos ahora un cilindro de radio R , asumiendo medios homogéneos, concentración exterior constante y concentración inicial uniforme, el problema de difusión de la sustancia que ingresa, con convección en la frontera, queda planteado a través del siguiente sistema:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial c}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 c}{\partial \rho^2}\right) \quad \text{para } \rho \in (0, R); t > 0 \\ \frac{\partial c}{\partial \rho} &= \frac{k_c}{D}(c_e - c) \quad \text{para } \rho = R; t > 0 \\ c &= c_0 \quad \text{para } \rho \in (0, R); t = 0\end{aligned}\tag{5}$$

Dónde ρ es a la coordenada radial en un sistema de coordenadas cilíndricas. De este modo la parte derecha de la primera ecuación corresponde al término radial del laplaciano $\nabla^2 c$ en coordenadas cilíndricas (los otros términos son nulos debido a la homogeneidad y la geometría regular supuestas). La segunda ecuación corresponde a la convección en la frontera del cilindro, que se da en la dirección radial.

Aplicando nuevamente el cambio de variable y definiendo el parámetro α :

$$r = \frac{\rho}{R}, \quad s = \frac{D}{R^2}t, \quad u = \frac{c - c_0}{c_e - c_0}, \quad \alpha = \frac{Rk_c}{D}\tag{6}$$

se obtiene el sistema adimensional para $r \in (0, 1]$, $s \geq 0$ con un único parámetro:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial s} &= \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) \text{ para } r \in (0, 1); s > 0 \\ \frac{\partial u}{\partial r} &= \alpha(1 - u) \text{ para } r = 1; s > 0 \\ u &= 0 \text{ para } r \in (0, 1); s = 0\end{aligned}\tag{7}$$

En este caso la concentración total en el sistema adimensional viene dada por la integral

$$u_T(s) = 2 \int_0^1 u(r, s) r \, dr, \tag{8}$$

y nuevamente la concentración total en el cilindro de radio R en el tiempo t es:

$$c_T(t) = (c_e - c_0)u_T\left(\frac{D}{R^2}t\right) + c_0. \tag{9}$$

2.3. Esfera

Considerando una esfera homogénea de radio R el problema puede plantearse de manera similar en coordenadas esféricas siendo ρ nuevamente la coordenada radial. Luego de aplicar el cambio de variable (6) el correspondiente sistema adimensional con un único parámetro queda expresado como:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial s} &= \left(\frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) \text{ para } r \in (0, 1); s > 0 \\ \frac{\partial u}{\partial r} &= \alpha(1 - u) \text{ para } r = 1; s > 0 \\ u &= 0 \text{ para } r \in (0, 1); s = 0\end{aligned}\tag{10}$$

La concentración total en el sistema adimensional es

$$u_T(s) = 3 \int_0^1 u(r, s) r^2 \, dr, \tag{11}$$

y la concentración total en la esfera de radio R en el tiempo t puede calcularse nuevamente con la ecuación (9).

En todos los casos el valor del parámetro α cuantifica la relación entre la velocidad de ingreso del aditivo y su difusión hacia el interior del alimento, dada por el cociente entre la convección en la frontera y la difusión. Cuando α tiende a ∞ , el modelo corresponde a un sistema con concentración

constante en la frontera. Por ejemplo, para el caso del cilindro, el sistema correspondiente resulta:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial s} &= \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\right) \text{ para } r \in (0, 1); s > 0 \\ u &= 1 \text{ para } r = 1; s > 0 \\ u &= 0 \text{ para } r \in (0, 1); s = 0\end{aligned}\tag{12}$$

3. Resolución por diferencias finitas

Los sistemas planteados en las ecuaciones (2),(7) y (10) admiten soluciones analíticas que pueden expresarse a través de series oscilantes e involucran la aproximación numérica de ecuaciones trigonométricas (Crank, 1979). Una alternativa consiste en resolver numéricamente los sistemas de ecuaciones y obtener así soluciones aproximadas para $(r, s) \in (0, 1] \times [0, S]$, es decir en el intervalo $(0, 1]$ dónde están planteados los problemas adimensionales y para un intervalo adecuado en la variable s , dependiendo del problema.

En este trabajo proponemos una resolución por el método de diferencias finitas. Consideremos por ejemplo el sistema correspondiente al cilindro alargado (7) que será aplicado en el estudio experimental. Se propone utilizar una aproximación por diferencias finitas centradas para las derivadas respecto de r , es decir, se aproxima:

$$\frac{\partial u}{\partial r}(r, s) \approx \frac{u(r_{i+1}, s) - u(r_{i-1}, s)}{2\Delta r}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}(r, s) \approx \frac{u(r_{i+1}, s) - 2u(r_i, s) + u(r_{i-1}, s))}{(\Delta r)^2}, \quad i = 0, 1, \dots, N_r.$$

donde $\{r_i\}_{i=0}^{N_r}$ es una discretización equiespaciada con distancia Δr del intervalo $(0, 1]$. De manera similar se discretiza el intervalo $[0, S]$ con $\{s_j\}_{j=0}^{N_s}$, y se utiliza la diferencia finita hacia adelante para la derivada respecto a s . Por lo tanto, para la primer ecuación de (7), se obtiene:

$$\begin{aligned}\frac{u(r_i, s_{j+1}) - u(r_i, s_j)}{\Delta s} &= \frac{1}{r_i} \frac{u(r_{i+1}, s_{j+1}) - u(r_{i-1}, s_{j+1})}{2\Delta r} \\ &\quad + \frac{u(r_{i+1}, s_{j+1}) - 2u(r_i, s_{j+1}) + u(r_{i-1}, s_{j+1}))}{(\Delta r)^2}.\end{aligned}$$

Notar que se eligió el enfoque implícito, esto es, en las derivadas con respecto a r , se toma el tiempo nuevo (s_{j+1}) . Luego, se puede reescribir la ecuación como

$$\begin{aligned}u(r_i, s_{j+1}) - \frac{\Delta s}{2\Delta r} \frac{1}{r_i} (u(r_{i+1}, s_{j+1}) - u(r_{i-1}, s_{j+1})) \\ - \frac{\Delta s}{(\Delta r)^2} (u(r_{i+1}, s_{j+1}) - 2u(r_i, s_{j+1}) + u(r_{i-1}, s_{j+1})) \\ = u(r_i, s_j),\end{aligned}\tag{13}$$

donde $i = 1, \dots, N_r - 1$. Para $i = 0$ utilizamos diferencias finitas hacia adelante en las derivadas respecto a r :

$$\frac{\partial u}{\partial r}(r, s) \approx \frac{u(r_{i+1}, s) - u(r_i, s)}{\Delta r}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}(r, s) \approx \frac{u(r_{i+2}, s) - 2u(r_{i+1}, s) + u(r_i, s)}{(\Delta r)^2}, \quad i = 0.$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \frac{u(r_i, s_{j+1}) - u(r_i, s_j)}{\Delta s} &= \frac{1}{r_i} \frac{u(r_{i+1}, s_{j+1}) - u(r_i, s_{j+1})}{\Delta r} \\ &+ \frac{u(r_{i+2}, s_{j+1}) - 2u(r_{i+1}, s_{j+1}) + u(r_i, s_{j+1})}{(\Delta r)^2}, \end{aligned}$$

y luego

$$\begin{aligned} u(r_i, s_{j+1}) &- \frac{\Delta s}{\Delta r} \frac{1}{r_i} (u(r_{i+1}, s_{j+1}) - u(r_i, s_{j+1})) \\ &- \frac{\Delta s}{(\Delta r)^2} (u(r_{i+2}, s_{j+1}) - 2u(r_{i+1}, s_{j+1}) + u(r_i, s_{j+1})) \\ &= u(r_i, s_j), \quad i = 0. \end{aligned}$$

Para $i = N_r$ se utilizará en la matriz la identidad en la última fila, es decir, $e_{N_r}^T$. Aplicaremos luego la condición de frontera.

Por lo tanto, la primera ecuación en (7) se puede escribir de forma matricial de la siguiente manera:

$$Au^{s+1} = u^s, \quad (14)$$

donde u^s es el vector $(u(r_0, s), u(r_1, s), \dots, u(r_{N_r}, s))^T$, $\gamma = \frac{\Delta s}{2\Delta r}$, $\delta = \frac{\Delta s}{(\Delta r)^2}$ y

$$A = \begin{pmatrix} 1 + 2\frac{\gamma}{r_0} - \delta & 2\left(\delta - \frac{\gamma}{r_0}\right) & -\delta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \frac{\gamma}{r_1} - \delta & 1 + 2\delta & -\frac{\gamma}{r_1} - \delta & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\gamma}{r_2} - \delta & 1 + 2\delta & -\frac{\gamma}{r_2} - \delta & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\gamma}{r_{N_r-1}} - \delta & 1 + 2\delta & -\frac{\gamma}{r_{N_r-1}} - \delta \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ahora, la condición de frontera, segunda ecuación de (7), se aproxima:

$$\begin{aligned}\frac{u(r_{N_r}, s_{j+1}) - u(r_{N_r-1}, s_{j+1})}{\Delta r} &= \alpha(1 - u(r_{N_r}, s_{j+1})) \\ u(r_{N_r}, s_{j+1}) - u(r_{N_r-1}, s_{j+1}) &= \Delta r \alpha - \Delta r \alpha u(r_{N_r}, s_{j+1}) \\ u(r_{N_r}, s_{j+1})(1 + \Delta r \alpha) - u(r_{N_r-1}, s_{j+1}) &= \Delta r \alpha \\ u(r_{N_r}, s_{j+1}) &= \frac{u(r_{N_r-1}, s_{j+1}) + \Delta r \alpha}{1 + \Delta r \alpha}.\end{aligned}$$

Esta condición debe aplicarse en cada paso de tiempo luego de resolver el sistema (14).

3.1. Perfiles de concentración y concentración total

El método de diferencias finitas propuesto fue implementado en Python (Python Software Foundation, 2024) y permitió obtener soluciones numéricas aproximadas para los sistemas planteados: (2),(7) y (10).

En la Figura 3 se observa la distribución de concentración $u(r, s)$, en el caso del cilindro adimensional, para diferentes valores de la variable s . Se consideró $S = 100$ como extremo superior y una discretización equiespaciada de 500 puntos en cada variable ($N_r = N_s = 500$). Los valores del parámetro α utilizados corresponden a valores estimados experimentalmente en el caso de estudio.

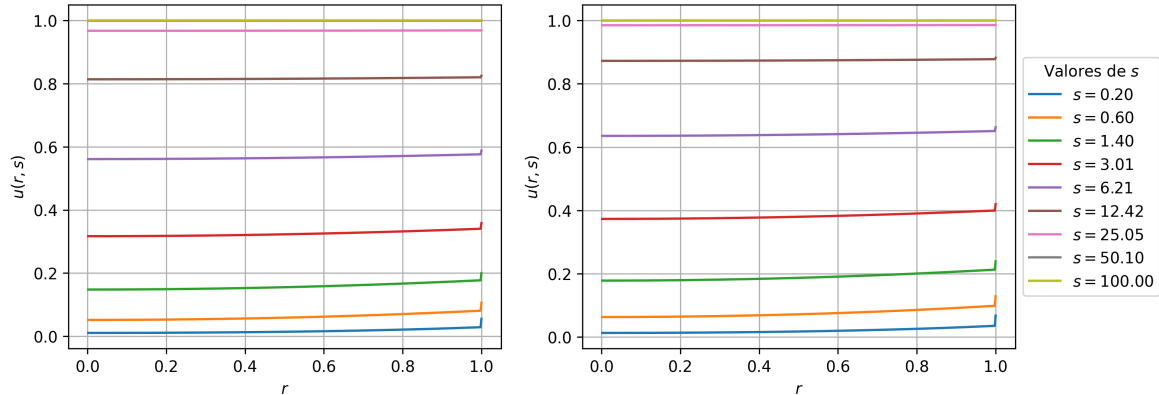


Figura 3: Perfiles de la variación de la concentración en función del radio r , en el cilindro de variables adimensionales, considerando dos valores del parámetro (Izq.: $\alpha = 14,06$, Der.: $\alpha = 17,28$)

Por otro lado, en la Figura 4 se grafica la evolución de la concentración total en el cilindro adimensional $u_T(s)$ para distintos valores del parámetro α . Se destacan nuevamente los valores estimados en el estudio experimental y se presenta también la curva correspondiente al caso de concentración constante en la frontera ($\alpha = \infty$) obtenida como solución del sistema (12).

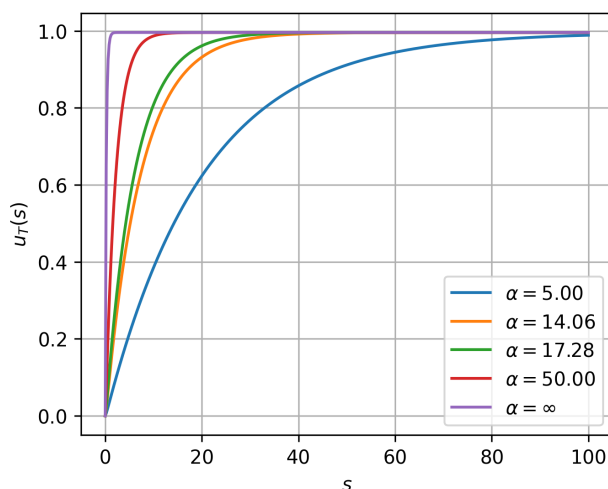


Figura 4: Variación de la concentración total, en el cilindro de variables adimensionales, para distintos valores del parámetro α

En el material suplementario se describen las funciones, programadas en Python, que aplican la resolución por el método de diferencias finitas propuesto a los sistemas (2), (7) y (10). Se presentan también los perfiles de concentración y variación de la concentración total para las otras geometrías regulares consideradas.

4. Estudio experimental

Se estudió la dispersión del aditivo Metabisulfito de Sodio (MB) en langostinos. Para ello se trabajó con langostinos sin cáscara. Se prepararon soluciones acuosas con MB al 0,25 % (como se utiliza en planta), y soluciones de QS con MB al 0,25 % (más viscosas). Los langostinos sin cáscara se sumergieron a diferentes intervalos de tiempo en las soluciones mencionadas. Luego de cada intervalo de sumersión se les determinó el contenido de MB en carne según el método de Monier-Williams optimizado (AOAC 990.28). Se obtuvieron finalmente curvas experimentales de MB en carne de langostino vs tiempo de sumersión del mismo, para las dos soluciones propuestas.

5. Ajuste de parámetros y validación del modelo

El modelo planteado fue aplicado para describir la dispersión de metabisulfito de sodio en langostinos sumergidos en soluciones de este aditivo en agua y quitosano.

Asumimos que el langostino tiene una forma cilíndrica con un radio promedio $R = 0,75 \text{ cm}$ y

que la concentración inicial en su interior es nula: $c_0 = 0$. Para aplicar el modelo (5), correspondiente al cilindro alargado, necesitamos estimar los parámetros c_e , D y k_c . Podemos observar, sin embargo, que el coeficiente de difusión D y el coeficiente convectivo k_c no podrán estimarse independientemente, ya que el único parámetro del modelo adimensional es $\alpha = \frac{Rk_c}{D}$, que involucra el cociente entre ambos. Fijaremos entonces el valor $D = 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión y obtenemos un modelo de la concentración total en el interior del langostino c_T , correspondiente a la ecuación (9), que involucra únicamente dos parámetros: c_e y α , dado por

$$c_T(t|c_e, \alpha) = c_e u_T\left(\frac{t}{R^2}\right), \quad (15)$$

donde u_T corresponde a la ecuación (8) del modelo adimensional (7) y fue calculada numéricamente a partir de la resolución por diferencias finitas propuesta: se consideró $S = 100$ como extremo superior de la variable s y una discretización equiespaciada de 500 puntos en cada variable ($N_r = N_s = 500$).

Dadas las concentraciones obtenidas experimentalmente $\{c_T^*(t_i)\}$ en los correspondientes tiempos $\{t_i\}$ para $i = 1..N$, los valores óptimos de los parámetros c_e y α se obtuvieron minimizando la diferencia de cuadrados entre las proyecciones del modelo y las observaciones:

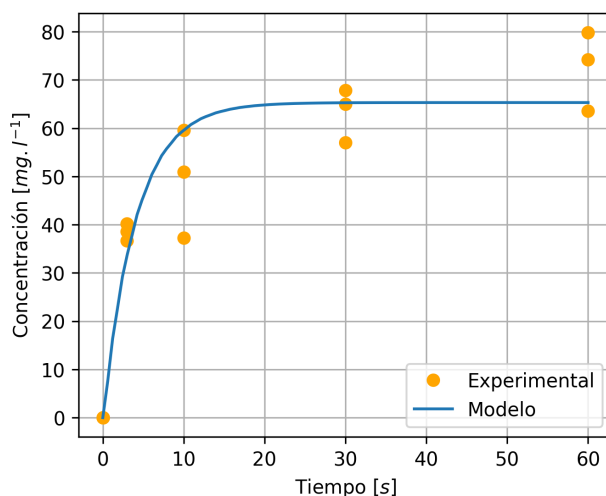
$$\sum_{i=1}^N (c_T(t_i|c_e, \alpha) - c_T^*(t_i))^2.$$

La optimización se realizó utilizando la función `least_squares` de `scipy.optimize` en Python.

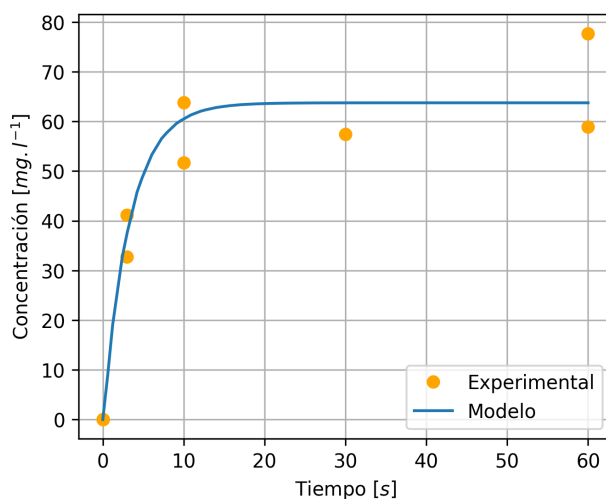
5.1. Resultados y discusión

En la Figura 5, se observa la evolución de la concentración total proyectada por el modelo, junto con las mediciones experimentales, mientras que en el Cuadro 1 se muestran los valores óptimos estimados para los parámetros que describen la dispersión del aditivo en las dos soluciones estudiadas, junto con una medida del ajuste del modelo dada por la raíz del error cuadrático medio.

Puede observarse que hay una variabilidad propia de los datos y la heterogeneidad del objeto de estudio (Figura 5), ya que la técnica experimental requiere mediciones repetidas en el mismo intervalo de tiempo, efectuadas sobre individuos distintos. Teniendo en cuenta esto y las simplificaciones realizadas, en cuanto a la forma y composición del alimento, el modelo logra un ajuste aceptable y aporta información sobre el proceso de dispersión estudiado. Para incorporar la complejidad geométrica del alimento y su composición será necesario plantear el problema en dos o tres dimensiones espaciales, lo que requeriría herramientas numéricas acordes para encontrar la solución y mayor tiempo de cálculo. El modelo unidimensional propuesto, como una primera aproximación, resulta simple de implementar e interpretar.



(a) MB en solución de agua.



(b) MB en solución de QS.

Figura 5: Evolución de la concentración total de MB en los langostinos sin cáscara

Los parámetros estimados muestran una concentración de equilibrio menor en el caso de la solución de quitosano, lo que indicaría que ingresa menos aditivo al alimento, si bien la diferencia está dentro del error asociado a la técnica experimental, mientras que el valor de α , que cuantifica el cociente entre la velocidad de ingreso y la difusión, es mayor para la solución de quitosano. Esta diferencia en el parámetro α puede atribuirse a un menor coeficiente difusivo de la solución de quitosano e indicaría que, al menos en el caso de los langostinos sin cáscara, la viscosidad del

quitosano no sería un inconveniente para su ingreso al alimento pero sí retardaría la difusión a través del mismo. Hay que destacar que los tratamientos en planta se realizan en general sobre los langostinos con cáscara, por lo que resulta necesario ampliar este estudio para estudiar los efectos de la cáscara sobre la dispersión al interior del langostino con ambas soluciones.

Cuadro 1: Estimación de parámetros y ajuste del modelo

	$c_e[mg.l^{-1}]$	$\alpha = Rk_c/D$	RECM
MB en agua	65.57	14.06	9.19
MB en QS	64.01	17.28	7.39

Por otro lado, como fue observado previamente, la Figura 3 muestra los perfiles de concentración en el cilindro adimensional para los valores estimados de α . Puede observarse un perfil achatado en ambos casos, con una concentración casi homogénea en el interior del alimento desde el comienzo de la simulación (primeros valores de s). Esto indicaría un valor de α relativamente bajo ya que en general, para mayores valores de α , mayor es la variación de la concentración entre la frontera y el centro del alimento al comienzo de la simulación (Ver material suplementario).

6. Conclusiones

El modelo propuesto describe adecuadamente la dispersión del aditivo hacia el alimento, siendo consistente con las observaciones experimentales. Para este estudio se asumió una geometría regular y homogénea que no siempre es acorde a la matriz del alimento a estudiar. Asimismo, el modelo propuesto aporta información a través de sus parámetros que ayudan a comprender el proceso de difusión del MB en diferentes soluciones, y puede extenderse al estudio de otros aditivos y matrices de trabajo.

El método de diferencias finitas fue adecuado para resolver los sistemas propuestos siendo un método sencillo de implementar. El modelado matemático, junto con la estimación de los parámetros involucrados y la validación de los mismos, resulta importante para describir las características del tratamiento de alimentos con aditivos y proyectar su uso bajo diferentes condiciones operativas.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con el soporte del proyecto de investigación PI:1721, Cyt-UNPSJB.

Referencias

- Ávila, A., Costamagna, V., Barrientos, E., Pucci, G., Sánchez, E., y Strumia, M. (2010). Películas de quitosano con sorbato de potasio unido física y covalentemente. estudios de aplicación. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 11(2), 73–87.
- Crank, J. (1979). *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press.
- Fiedorowicz Kowal, M., Ortiz, N., y Dima, J. B. (2023). Inhibition of melanosis of Patagonian shrimp using chitosan coatings. En *Proceedings of 11th world congress of chemical engineering*. Buenos Aires: Asociación Argentina de Ingenieros Químicos.
- Giannuzzi, L., Lombardi, A. M., y Ezaritzky, N. (1995). Diffusion of citric and ascorbic acids in pre-peeled potatoes and their influence on microbial growth during refrigerated storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 68(3), 311–317. doi: 10.1002/jsfa.2740680309
- Pulido, A., y Beristain, C. (2010). Spray dried encapsulation of ascorbic acid using chitosan as wall material. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(2), 189–195.
- Python Software Foundation. (2024). Python language reference [Manual de software informático]. Descargado de <http://www.python.org>
- SAGyP. (2024). *Desembarques de capturas marítimas totales*. https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/pesca_maritima/desembarques/. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca.
- Varlik, C., Bostan, K., y Bingol, E. B. (2014). Effects of treatment with chitosan and antimelanogenesis agents on discoloration of chilled and frozen stored shrimp. *Medycyna Weterynaryjna*, 70(6), 357–361.
- Welsh, Z. G., Khan, M. I. H., y Karim, M. (2021). Multiscale modeling for food drying: A homogenized diffusion approach. *Journal of Food Engineering*, 292, 110252. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110252
- Younes, I., y Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. structure, properties and applications. *Marine drugs*, 13(3), 1133–1174.
- Ünal, S., Erdoğan, F., Ekiz, H., y Özdemir, Y. (2004). Experimental theory, fundamentals and mathematical evaluation of phosphate diffusion in meats. *Journal of Food Engineering*, 65(2), 263–272. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.01.024