Grasas y Aceites
Vol. 54. Fasc. 2 (2003), 180-187

Modelación matemática del proceso de tratamiento con hidróxido sódico de aceitunas verdes de mesa

Por **M.B. Maldonado** y **C.A. Zuritz***

Facultad de Ciencias Agrarias - Universidad Nacional de Cuyo, Alte. Brown 500, (5505) Chacras de Coria, Mendoza, Argentina

RESUMEN

Modelación matemática del proceso de tratamiento con hidróxido sódico de aceitunas verdes de mesa.

Un modelo de cilindro hueco semi-infinito con pared compuesta por la epidermis y la pulpa, con coeficientes de difusión efectivos constantes, D_S y D_L respectivamente, se ajustó a los datos experimentales durante el tratamiento con hidróxido sódico de aceitunas verdes de la variedad *Arauco* o *Criolla*, con concentraciones de lejía de 1,50%, 2,25% y 3,00%, a temperaturas de 15°C, 20°C y 25°C. Los valores de D_L variaron entre $7{,}18 \times 10^{-11}$ y $1{,}18 \times 10^{-09}$ m^2/s, y aumentaron con la temperatura y la concentración de lejía. Los valores de D_S, entre $4{,}30 \times 10^{-12}$ y $9{,}32 \times 10^{-12}$ m^2/s, fueron por lo menos dos órdenes de magnitud inferior a los coeficientes D_L, y también se incrementaron en función de la temperatura y la concentración de lejía. La energía de activación para la difusión de sodio, para la pulpa fue de 85,48; 77,03 y 71,90 kJ/mol y de 30,24; 29,38 y 22,88 kJ/mol para la epidermis, para concentraciones de NaOH de 1,50%; 2,25% y 3.00% respectivamente.

PALABRAS-CLAVE: Aceitunas verdes - Difusión - Sodio - Tratamiento con hidróxido sódico - Variedad Arauco/Criolla.

SUMMARY

Mathematical modelling of the process of the lye treatment of table green olives.

A diffusion model for a composite-wall, hollow semi-infinite cylinder, consisting of a thin skin and a thicker flesh, with constant flesh and skin effective diffusion coefficients, D_L and D_S, respectively, was successfully adjusted to the experimental data obtained during the debittering of green olives variety *Arauco* or *Criolla* at 15°C, 20°C and 25°C and lye concentrations of 1.50%, 2.25% and 3.00% of NaOH. The D_L values ranged between 7.18×10^{-11} and 1.18×10^{-09} m^2/s, and increased with increasing temperature and lye concentration. The D_S values were almost two order of magnitude less than the D_L values, and also increased with increasing lye concentration and temperature. They ranged between 4.30×10^{-12} y 9.32×10^{-12} m^2/s. Activation energies of diffusion of sodium were respectively for the pulp, 85.48, 77.03 and 71.90 kJ/mol, and 30.24; 29.38 and 22.88 kJ/mol for the skin, for lye concentrations of 1.50%, 2.25% and 3.00%.

KEY-WORDS: Alkali - Debittering - Diffusion - Green olives - Sodium –Variety Arauco/Criolla.

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento con hidróxido sódico es una de las operaciones más importantes en el procesamiento de aceitunas de mesa (verdes en salmuera y negras tipo californianas).Tiene por objetivos la eliminación del sabor amargo, conferido por el glucósido "oleoeuropeína", y aumentar la permeabilidad en el fruto.

Se ha demostrado que el tratamiento con hidróxido sódico determina modificaciones químicas y físicas en las aceitunas, por ejemplo, Sciancalepore y Longone (1984), hallaron que el aumento de la temperatura incrementaba el ablandamiento, disminuía los contenidos de azúcares, de lejía residual y acortaba los tiempos de tratamiento. Por otro lado, a temperaturas bajas, se utilizan concentraciones de lejías más elevadas, dando valores de acidez combinados más altos, lo cual presenta serios inconvenientes en la fermentación y la conservación (Rodriguez de la Borbolla y Alcalá, y Rejano, 1978).

La acción de la lejía sobre el fruto es uniforme y se puede diferenciar en las aceitunas tratadas, una frontera formada por células dañadas donde puede distinguirse el cambio del color y de textura del tejido y la rotura del núcleo dentro del citoplasma (Marsilio y col., 1996). Estas observaciones, como también las que realizaron Floros y col. (1987) en pimientos tratados con hidróxido de sodio, hacen pensar que la misma, así como otros compuestos químicos, (Price, 1982) penetran la cutícula y la pulpa de los tejidos vegetales por difusión.

Drusas y col. (1988) cuantificaron la difusividad de cloruro de sodio durante el tratamiento con salmuera de aceitunas verdes variedad Konservolea. El autor midió la difusividad de salmueras de distintas concentraciones, a temperatura ambiente (20°C) y consideró estabilizada la salmuera a los cincuenta días de tratamiento. En uno de sus ensayos colocó las aceitunas previo tratamiento con hidróxido sódico con solución de lejía al 1,8 % durante 6 horas, encontrando que el tratamiento alcalino aumentaba la velocidad de difusión del cloruro de sodio respecto de las muestras sin tratar. Dicho autor calculó los coeficientes de difusión molecular, resolviendo las ecuaciones de difusión en coordenadas esféricas, asumiendo una geometría de esfera hueca. Este trabajo es uno de los pocos antecedentes sobre el estudio de los fenómenos de difusión que tienen lugar durante el procesamiento de aceitunas en conserva.

No obstante, existen muchos antecedentes sobre el estudio de la difusividad de especies reactivas en otros tipos de alimentos u en otros sistemas asumiendo distintos modelos. Por ejemplo, la difusión del cloruro de sodio en encurtidos (Pflugs y col ,1967; Bomben y col, 1974, Desai 1977), la difusividad del cloruro de sodio en cortes de carnes de cerdo (Drussap y Gross, 1980; Wood, 1966; Kormendy y Gantner,1958, etc).

Lombardi y Zaritzky (1997) establecieron un modelo matemático de la difusión de ácido cítrico y ácido ascórbico en tejidos vegetales e indicaron que la difusión de una sustancia desde la superficie hasta el centro de un tejido vegetal puede ocurrir a través del espacio extracelular o mediante el intercambio producido a través de la membrana celular. También es posible la combinación de ambos mecanismos.

La difusividad del hidróxido de sodio y consecuentemente la del sodio juega un papel clave durante el procesamiento de las aceitunas fermentadas. Sin embargo, no hay disponibles en la literatura una cuantificación del fenómeno de difusión de sodio ni de hidróxido de sodio, durante el tratamiento con hidróxido sódico de aceitunas.

Debido a la importancia del fenómeno de difusión durante el procesamiento de las aceitunas de mesa, en especial durante el tratamiento con hidróxido sódico, por su influencia sobre la textura y la calidad del producto final, se ha encarado una investigación de todos los fenómenos de difusión que gobiernan las distintas etapas, a fin de establecer criterios cuantitativos para controlar mejor el proceso. El presente trabajo tiene por objetivo establecer la cinética de difusión de sodio durante el proceso de tratamiento con lejía en aceitunas de la variedad Arauco/Criolla, a distintas temperaturas y concentraciones de hidróxido de sodio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Toma de muestras

Se utilizaron aceitunas de la variedad “Criolla” o Arauco (variedad que representa un 80 a 90 % de la aceituna industrializada en Mendoza), cosechadas en el estado de madurez óptima. Se conformó una muestra de 15 Kg de tamaño uniforme cuyas dimensiones fueron: peso=5,89g, σ=0,59 g, diámetro ecuatorial=1,90cm, σ=0,08 cm, longitud=2,83cm, σ=0,20 cm.

De la misma se separaron bloques de 50 aceitunas cada uno, los que se introdujeron en nueve bidones plásticos conteniendo 7 litros de soluciones de hidróxido de sodio, con concentraciones de 1,50%; 2,25%; y 3,00% (p/v). Debido a la pequeña relación de volumen entre las aceitunas y las soluciones, las concentraciones de NaOH se mantuvieron constantes durante los experimentos. Esto fue verificado por titulaciones periódicas con HCl 1N. Los bidones, uno de cada concentración, se colocaron en cámara a distintas temperaturas (15^{o}C, 20^{o}C y 25^{o}C). Las temperaturas se mantuvieron constantes durante el proceso de tratamiento con hidróxido sódico. Luego de agregadas las aceitunas, las soluciones se mantuvieron en permanente agitación. El punto final del tratamiento se consideró cuando el hidróxido sódico penetró hasta ¾ de la pulpa, determinado visualmente por reacción colorimétrica con fenolftaleína.

Para obtener las muestras para análisis se extrajeron cinco (5) aceitunas (quintuplicado) en cada intervalo de tiempo para cada tratamiento. A tal efecto, se introdujo en cada aceituna un tubo de vidrio de 0,5 cm de diámetro interno, esmerilado en la punta, en forma perpendicular al eje longitudinal de la misma, y se separó la porción de pulpa cortando a nivel del hueso. Luego se obtuvieron las muestras cortando cada cilindro extraído en cuatro (4) secciones de 1,16 mm de espesor promedio (medido con calibre 1:20 mm), con una cuchilla fina.

El número total de muestras analizadas (1300) fueron tomadas en distintos intervalos de tiempo que dependieron de la duración de cada tratamiento.

Los tratamientos con hidróxido sódico al 1,50 % duraron 30,00; 18,00; y 8,25 horas, a temperaturas de 15^{o}C, 20^{o}C y 25^{o}C, respectivamente. En tanto que los tratamientos con hidróxido sódico al 2,25 y 3,00% duraron respectivamente 23,00; 8,00; 7,00 y 7,00; 6,00 y 5,00 horas, para las temperaturas indicadas.

2.2. Técnica Analítica

Se pesaron las muestras con una precisión de 0,0001g y se colocaron en crisol de porcelana con tapa.

Las muestras se secaron en estufa a 100^o ± 5^{o}C durante 24 horas y se calcinaron en mufla a 550^o ± 25^{o}C hasta cenizas totalmente blancas.

Las cenizas se recogieron cuantitativamente con 2 ml de solución de ClH 1+1 (libre de sodio) y 10 ml de agua desionizada en un tubo de ensayo.

El contenido de sodio se midió en un fotómetro de llama Metrolab 315, previa calibración del aparato con solución patrón estándar de ClNa.

Se determinó el contenido inicial de sodio en las aceitunas usando la misma técnica.

2.3. Modelo matemático

La variedad de aceitunas empleadas: “Arauco” o Criolla presenta un fruto de base ancha, forma ovoide-cilíndrica con punta y ápice acuminado. Poseen un 88 a 89% de pulpa y 11 a 12 % de hueso, también cilíndrico, que posee un ápice muy afilado y surcos muy profundos (Marsisco, 1955).

El proceso de difusión del sodio a través de la pulpa de la aceituna, desde una solución de hidróxido de sodio de concentración constante y agitación permanente, se modeló considerando lo siguiente:

1. La pulpa de la aceituna es un cilindro hueco semi-infinito de radio interno r_i y radio externo r_o, rodeada por una epidermis de radio interno r_o y radio externo r_s.
2. La pulpa de la aceituna es homogénea e isotrópica con concentración inicial (c_i) uniforme.
3. El espesor de la epidermis es mucho menor que el de la pulpa por lo que se puede despreciar la variación de área superficial y considerar el mismo como la diferencia entre r_p-r_o.
4. La acumulación de sodio en la epidermis es despreciable.
5. El hueso es un cilindro sólido semi-infinito concéntrico, impermeable a la difusión de la hidróxido sódico.
6. La difusión del sodio es unidireccional.
7. Si bien es sabido que la epidermis de las aceitunas presenta bastante resistencia al efecto de la lejía (Barret y Bidón, 1964) y que requiere un tiempo en ser traspasada, como una primera simplificación se evaluarán los coeficientes de difusión en la piel y la pulpa como coeficientes efectivos "promediados en el tiempo de tratamiento" por lo que se los trata matemáticamente como constantes.
8. La superficie de la epidermis ($r= r_s$) alcanza la concentración de sodio (c_s) de la solución de tratamiento en el momento de la inmersión en la misma.

En tanto que el espesor de la epidermis sea mucho menor que el de la pulpa, la acumulación de sodio en la piel puede ser despreciada y se puede asumir un proceso de difusión "quasi"-estacionario en ésta.

Marsilio y col. (1996), midieron el espesor de la epidermis en aceitunas verdes y hallaron el mismo en un rango de 1,2 a 4,7x10^{-5} m. En el presente trabajo el espesor de la piel fue medido con un calibre Palmer Helios (1:50 mm) encontrándose un valor de 4,0x10^{-5} m. Comparando estos valores con un espesor promedio de la pulpa, medido en el presente caso, de 4,64x10^{-3} m, justifica el modelo asumido.

El proceso de difusión en la pulpa está gobernado por la siguiente ecuación (Crank, 1957), escrita en forma adimensional:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial C}{\partial R} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \qquad (1)$$

Sujeta a las siguientes condiciones inicial (CI) y de frontera (CF):

CI: $C = 1$; en $a < R < 1$; a $\theta=0$ (2a)

CF1: $\partial C/\partial R = 0$; en $R = a$; a $\theta>0$ (2b)

CF2; $\partial C/\partial R = \left[-\frac{D_S/(r_p - r_o)}{D_L/r_o}\right] C$; en $R = 1$; a $\theta>0$ (2c)

donde $C = (c-c_s)/(c_i- c_s)$; $R = r/r_o$; $a = r_i/r_o$; $\theta=D_L t/r_o^2$

La solución de la ecuación (1) sujeta a las condiciones expresadas como ecuaciones (2a-c) ha sido presentada para condiciones convectivas de transferencia de calor en la superficie de un cilindro hueco semi-infinito (Carslaw y Jaeger, 1959), que para el presente caso toma la siguiente forma:

$$C = -\pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{F_{(\alpha_n)}} \left\{ k_1' \alpha_n J_{1(\alpha_n)} - k_2' J_{0(\alpha_n)} \right\} C_{0(R,\alpha_n)} e^{-D_L \alpha_n^2 t/r_o^2} \qquad (3)$$

Donde:

$$F_{(\alpha_n)} = \alpha_n^2 J_{1(\alpha_n a)}^2 \left(k_1'^2 \alpha_n^2 + k_2'^2 \right) - \alpha_n^2 \left[k_1' \alpha_n J_{1(\alpha_n)} - k_2' J_{0(\alpha_n)} \right]^2 \qquad (4)$$

$$C_{0(R,\alpha_n)} = \alpha_n \left[J_{0(\alpha_n R)} Y_{1(\alpha_n a)} - Y_{0(\alpha_n R)} J_{1(\alpha_n a)} \right] \qquad (5)$$

Los valores propios (n) están dados por la siguiente ecuación propia:

$$J_{1(\alpha a)} \left[\alpha Y_{1(\alpha)} - \frac{k_2'}{k_1'} Y_{0(\alpha)} \right] - Y_{1(\alpha a)} \left[\alpha J_{1(\alpha)} - \frac{k_2'}{k_1'} J_{0(\alpha)} \right] = 0 \qquad (6)$$

En las ecuaciones precedentes,

$k_1' = D_L/r_o$; $k_2' = D_S/(r_p - r_o)$

La concentración volumétrica promedio se obtuvo integrando la ecuación (3) sobre el volumen considerado.

$$\langle C \rangle = \frac{1}{V}\int_V C dV \qquad (7)$$

Resolviendo la integral se obtiene:

$$\langle C \rangle = -\left(\frac{2\pi}{1-a^2}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\left(k_1'\alpha_n J_{1(\alpha_n)} - k_2' J_{0(\alpha_n)}\right)}{F(\alpha_n)}\left\{J_{1(\alpha_n)}Y_{1(\alpha_n a)} - J_{1(\alpha_n a)}Y_{1(\alpha_n)}\right\} e^{-D_L\alpha_n^2 t/r_o^2} \qquad (8)$$

Para tiempos de proceso largos (>>0), se puede despreciar la contribución de los términos de n>1 y se puede usar el primer término de la serie (n=1), con lo que la ecuación (8) se reduce a:

$$\langle C \rangle = -\left(\frac{2\pi}{1-a^2}\right)\frac{\left(k_1'\alpha_1 J_{1(\alpha_1)} - k_2' J_{0(\alpha_1)}\right)}{F(\alpha_1)}\left\{J_{1(\alpha_1)}Y_{1(\alpha_1 a)} - J_{1(\alpha_1 a)}Y_{1(\alpha_1)}\right\} e^{-D_L\alpha_1^2 t/r_o^2} \qquad (9)$$

Los coeficientes de difusión de la pulpa (D_L) y la epidermis (D_S), y el valor de α_1, se obtuvieron ajustando los datos experimentales con la ecuación (9), de los que se eliminó los primeros intervalos de muestreo. El ajuste se realizó por el método de los mínimos cuadrados. Atento a que la suma de los cuadrados de los residuos es una función no lineal de los parámetros D_L, D_S y α_1, se utilizó el método de regresión no lineal iterativo del programa Polymath 5.1. Para satisfacer la ecuación propia (6), una vez establecidos los parámetros iniciales, se generó una función exponencial, como se indica a continuación:

$$\langle C \rangle = A\, e^{-Bt} \qquad (10)$$

donde:

$$A = -\left(\frac{2\pi}{1-a^2}\right)\frac{\left(k_1'\alpha_1 J_{1(\alpha_1)} - k_2' J_{0(\alpha_1)}\right)}{F(\alpha_1)}\left\{J_{1(\alpha_1)}Y_{1(\alpha_1 a)} - J_{1(\alpha_1 a)}Y_{1(\alpha_1)}\right\} \qquad (11)$$

y

$$B = D_L\alpha_1^2/r_o^2 \qquad (12)$$

Luego, las ecuaciones (6), (11) y (12) se resolvieron simultáneamente utilizando el programa de resolución simultánea de ecuaciones no lineales del programa Polymath 5.1. Los parámetros así obtenidos se usaron nuevamente para ajustar la ecuación (9). Este procedimiento se repitió hasta obtener finalmente el mejor ajuste de las ecuaciones (6) y (9). Como se indicó anteriormente, los coeficientes D_L y D_S representan coeficientes efectivos promedios para cada tiempo de tratamiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de concentración promedio de sodio se calcularon de los datos obtenidos por corte en cada intervalo de tiempo, para los distintos tratamientos. Los mismos se presentan en las Figuras 1, 2 y 3, como concentración promedio adimensional ($\langle C \rangle = (c-c_s)/(c_i - c_s)$) versus tiempo de muestreo, en función de la temperatura, para las concentraciones de lejía de 1,50%, 2,25% y 3,00%, respectivamente.

Según puede observarse en las figuras, la temperatura tiene un efecto muy marcado en la difusión de sodio dentro de la pulpa para las concentraciones de lejía de 1,50 y 2,25%, mientras que este efecto no parece serlo tanto para el tratamiento con lejía al 3,00%. La duración de los tratamientos es función inversa de la temperatura y de la concentración de lejía.

Por ejemplo, para el tratamiento con lejía al 1,5% de NaOH (Figura 1) se requirieron 30,25 horas para alcanzar una concentración adimensional de 0,30 a una temperatura de 15°C, mientras que a 25°C se alcanzó una concentración similar (0,32) en solo 11,33 horas. Un comportamiento semejante se observó con el tratamiento a 2,25% de hidróxido sódico (Figura 2), donde para alcanzar una concentración de 0,53 a 15°C se requirieron 23,00 horas, en tanto que a 25°C la concentración adimensional disminuyó a 0,50 en 7,00 horas. En cambio, con el tratamiento a 3,00% de hidróxido sódico (Figura3) se requirieron 5,00 y 2,40 horas para alcanzar valores de concentración adimensional de 0,81 y 0,82 a 15°C y 25°C respectivamente.

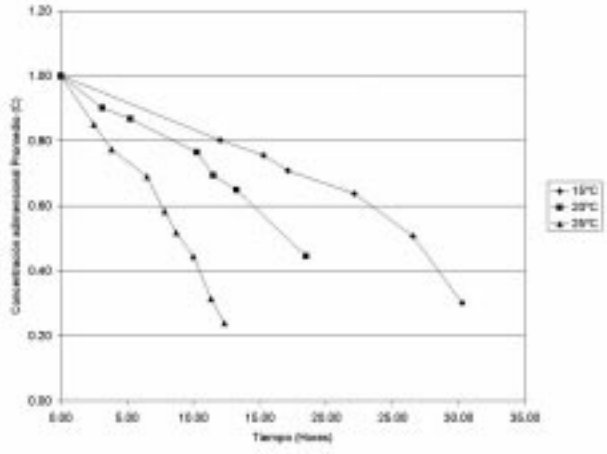

Figura 1
Concentración adimensional promedio de sodio versus tiempo de tratamiento con hidróxido sódico en aceitunas tratadas con NaOH al 1,5 % a 15°C,20°C y 25°C.

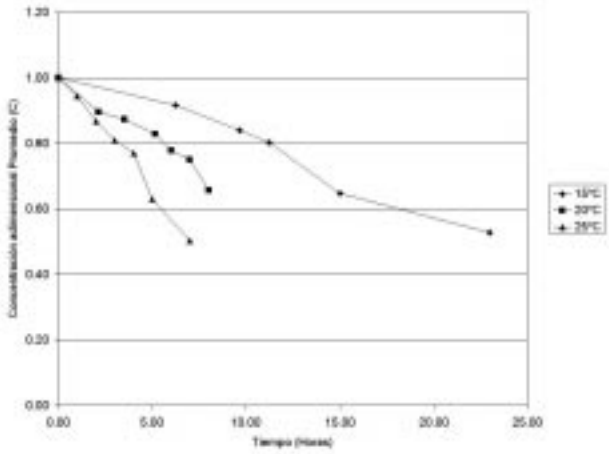

Figura 2
Concentración adimensional promedio de sodio versus tiempo de tratamiento con hidróxido sódico en aceitunas tratadas con NaOH al 2,25 % a 15°C,20°C y 25°C.

El menor efecto que ejerce la temperatura para tratamientos con lejía al 3,00% probablemente se debe a que a ese nivel de concentración existen suficiente número de moléculas reactivas para permeabilizar el fruto rápidamente aún a las menores temperaturas ensayadas.

Los coeficientes efectivos de difusión de sodio (promedios de cada tiempo de tratamiento) de la pulpa (D_L) y la epidermis (D_S) se muestran en la Tabla I.

Se puede observar que el coeficiente de difusión de Na en la pulpa (D_L) se halla en el rango entre $7{,}18x10^{-11}$ y $1{,}18x10^{-09}$ m^2/s, dependiendo de las distintas temperaturas y concentraciones de tratamiento. Estos valores son similares a los encontrados por Drusas y Vagenas (1988), quienes determinaron coeficientes de difusión de cloruro de sodio en aceitunas de variedad *Konservolea*. Estos autores reportaron valores entre $3{,}2x10^{-11}$ y $4{,}3x10^{-11}$ m^2/s, para salmuera de concentración entre 7,3 a 16,4 % de cloruro de sodio sobre aceitunas sin tratamiento alcalino, y de $1{,}95x10^{-10}$ m^2/s, en aceitunas con tratamiento alcalino previo, para una concentración de salmuera de 10,7 %. También son del mismo orden de magnitud que los valores encontrados por Plug (1967) y Desai (1977) para la difusividad de cloruro de sodio en encurtidos.

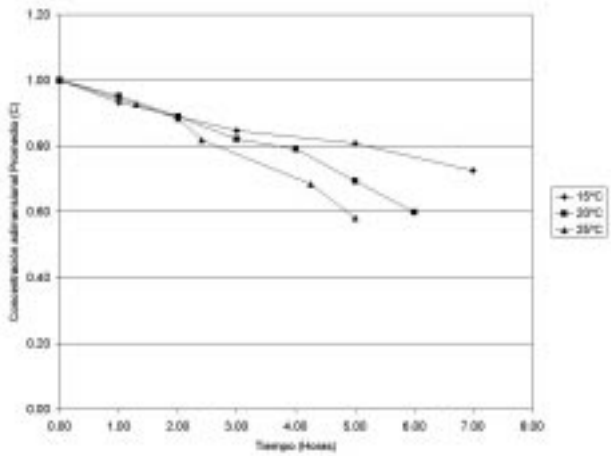

Figura 3
Concentración adimensional promedio de sodio versus tiempo de tratamiento con hidróxido sódico en aceitunas tratadas con NaOH al 3,00 % a 15°C,20°C y 25°C.

Los valores de difusividad de sodio hallados aumentan en función de la temperatura y de la concentración de lejía. En efecto, al aumentar la temperatura aumentan las colisiones intermoleculares y se acelera la velocidad de reacción de las mismas, al incrementarse la posibilidad de choques y encuentros de las especies reaccionantes. Por su parte, el aumento en la concentración de lejía aumenta el número de moléculas con posibilidad de reaccionar. También se sabe que cuanto más enérgico es el tratamiento con hidróxido sódico, más acentuada es su acción sobre la epidermis, tornándola más permeable, lo cual facilitaría el movimiento de las moléculas de sodio al interior del mesocarpio una vez que han reaccionado con la cutícula cerosa del epicarpio. Este hecho lo demuestran repetidas experiencias en las que se comprueba que el descenso del contenido de sal en las salmueras, debido a la difusión de NaCl al interior de las aceitunas, es tanto más rápido y pronunciado, cuanto mayor es la concentración de la lejía empleada en el tratamiento con hidróxido sódico (Rodríguez de la Borbolla y Alcalá, 1978). También otros autores han reportado que un tratamiento con álcali caliente aumenta la velocidad de fermentación de las aceitunas verdes, como consecuencia de un incremento en la permeabilidad (Juven y col., 1968).

Se puede observar también en la Tabla I que los valores del coeficiente de difusión del Na para la piel

Tabla I
Coeficientes de difusión de sodio de la pulpa (D_L) y epidermis (D_S) y coeficientes de correlación (r) para los tratamientos con hidróxido sódico a distintas temperatura y concentraciones de lejía

Temperatura (ºC)	Concentración de Lejía(%)	D_L (m^2/s)	D_S (m^2/s)	Correlación (r)
15	1,50	7,18E-11	4,30E-12	0,982
20	1,50	1,67E-10	5,12 E-12	0,955
25	1,50	2,37E-10	6,40 E-12	0,967
15	2,25	1,44E-10	4,58 E-12	0,987
20	2,25	2,46E-10	5,87 E-12	0,956
25	2,25	4,24E-10	7,06 E-12	0,979
15	3,00	4,30E-10	6,76 E-12	0,987
20	3,00	5,92E-10	7,43 E-12	0,977
25	3,00	1,18E-09	9,32 E-12	0,987

Tabla II
Energías de activación de sodio para los tratamientos con hidróxido sódico en función de la concentraciones de lejía

Concentración de Lejía	Ea (D_L) (kJ/mol)	Ea (D_S) (kJ/mol)
1.50 %	85.48	30,24
2,25%	77.03	29,38
3,00 %	71.90	22,88

o epicarpio (D_S) es al menos dos órdenes de magnitud menor que el de la pulpa. El mismo también aumenta en función de la temperatura y concentración de lejía.

El coeficiente de difusión de la piel o epicarpio (D_S) representa la resistencia físico-química que la lejía debe vencer para llegar desde la superficie al mesocarpio. Es por esto que la estructura y composición del epicarpio son de considerable importancia en el tratamiento con hidróxido de sodio. Además de influir en las características deseables del producto final, tienen particular importancia en términos de la penetración cuticular, basados en el supuesto de que la cutina y la cerosidad son relativamente impermeables a las sustancias químicas (Bianchi y col., 1992) y que el tratamiento alcalino debe asegurar una efectiva disolución de estos compuestos para permitir la difusión del álcali hacia el interior del fruto.

Marsilio (1996), comprobó que el tratamiento con hidróxido de sodio disuelve la capa epicuticular cerosa y solubiliza el cemento intracelular de la laminilla media causando el ablandamiento, y en el caso de tratamientos muy fuertes el colapso del tejido. Es por esto que el proceso de tratamiento con hidróxido sódico cambia la cohesividad celular provocando un ablandamiento del tejido debido al incremento de pectatos y una disminución de protopectinas responsables de la firmeza de los vegetales.

Posteriormente se calcularon las energías de activación, Ea, mediante la siguiente ecuación:

$$D = D_0 e^{(-Ea/\boldsymbol{R}T)} \qquad (13)$$

Se puede observar en la Tabla II que la energía de activación disminuye con la concentración de la solución de tratamiento con hidróxido sódico, tanto para la pulpa como para la epidermis. Esto corrobora lo dicho anteriormente que cuanto mayor es el número de moléculas puestas en juego en la solución, se incrementa la tasa de reacción, requiriéndose de esta forma menos energía para la difusión de las mismas. No obstante, la energía de activación necesaria para que las moléculas difundan a través del espesor de la pulpa resultó ser mayor a la requerida para que difundan a través de la epidermis. Esta energía de activación representa entre un 31 a 38 % de la requerida para difundir en la pulpa, por lo cual, si tenemos en cuenta los espesores de las mismas, donde el de la epidermis es 4,0x10-5 m y el de la pulpa 4,64x10-3 m, nos podría estar indicando la importancia de las diferencias químicas y estructurales existentes entre una y otra. Además corroboraría que la epidermis actuaría a modo de barrera más impermeable a la difusión de la lejía, que el mesocarpio.

4. CONCLUSIONES

1) Los datos experimentales se correlacionaron con un alto grado de ajuste (0,955<r<0,987) a un modelo de cilindro hueco semi-infinito de pared compuesta por la epidermis de espesor (r_p-r_o) y la pulpa, con coeficientes de difusión efectivos constantes, (D_L) en la pulpa y (D_S) en la epidermis, durante el tratamiento con hidróxido sódico de aceitunas verdes de la variedad *Arauco* o *Criolla*, con concentraciones de lejía de 1,50%, 2,25% y 3,00%, a temperaturas de 15°C, 20°C y 25°C.

2) Los valores estimados del coeficiente efectivo de difusión en la pulpa (D_L) estuvieron en el rango de $7{,}18 \times 10^{-11}$ y $1{,}18 \times 10^{-09}$ m^2/s. Los mismos aumentaron en función de la temperatura y la concentración de lejía.

3) Los valores del coeficiente efectivo de difusión en la epidermis (D_S) fueron por lo menos dos órdenes de magnitud inferior a los coeficientes D_L, y arrojaron valores entre $4{,}30 \times 10^{-12}$ y $9{,}32 \times 10^{-12}$ m^2/s. Los valores de D_S también se incrementaron en función de la temperatura y la concentración de lejía.

4) Los valores de Energía de activación (Ea) para la difusión de sodio, tanto para la pulpa como para la epidermis, disminuyeron con la concentración de lejía. La Ea estimada para la pulpa fue de 85,48; 77,03 y 71,90 kJ/mol y de 30,24; 29,38 y 22,88 kJ/mol para la epidermis, para concentraciones de NaOH de 1,50%; 2,25% y 3,00% respectivamente.

LISTA DE SÍMBOLOS

- a radio interno adimensional del cilindro hueco
- A Constante de ajuste en la ecuación (10)
- B Constante de ajuste en la ecuación (10)
- c_i Concentración de sodio inicial (meq Na/g pulpa de aceituna)
- c_s Concentración de sodio en solución o concentración sobre la superficie de la epidermis (meq Na/g lejía)
- c Concentración de sodio en la pulpa de la aceituna a diferentes intervalos de tiempo (meq Na/g pulpa de aceituna)
- C Concentración adimensional de sodio
- <C> Concentración adimensional promedio de sodio
- D_L Coeficiente efectivo de difusión en la pulpa (m^2/s)
- D_S Coeficiente efectivo de difusión en la piel (m^2/s)
- D_0 Constante de ajuste en la ecuación (13) (m^2/s)
- Ea Energía de activación (kJ/mol)
- $J_{0()}$ Función de Bessel del Primer Tipo de Orden Cero
- $J_{1()}$ Función de Bessel del Primer Tipo de Primer Orden
- r_i Radio interno de la pulpa de la aceituna (m)
- r_o Radio externo de la pulpa de la aceituna (m)
- r_p Radio externo de la piel de la aceituna (m)
- ***R*** Constante universal de los gases ($8{,}396 \times 10^{-3}$ kJ/mol-K)
- R Radio adimensional
- t Tiempo (s)
- T Temperatura absoluta (K)
- $Y_{0()}$ Función de Bessel del Segundo Tipo de Orden Cero
- $Y_{1()}$ Función de Bessel del Segundo Tipo de Primer Orden
- α_n Valores propios
- θ Tiempo adimensional

AGRADECIMIENTOS

CONICET de Argentina, Establecimiento olivícola Atilio Avena e Hijos S.A. Laboratorio Escuela Homero Mansi (Mendoza)y Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo.

BIBLIOGRAFIA

Barret, A. et P. Bidon. (1964). Quelques reserches recentes et leur aplication à la preparation des olives vertes de table. Information Olèicoles Intern. Nouvelle, **25,** 53-63.

Bianchi,G.,Murelli,C.,Vlahov,G.(1992).Surface waxes from olive fruits. *Phytochemistry,* **31**, 3503-3506.

Bombem, J. L., Durkee, E.L., Lowe E. and Secor, G. E. (1974). A laboratory study of countercurrent desalting of pickles. *Journal of Food Science*, **39** (2) 260-268.

Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. (1959). Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press, Oxford, England.

Crank, J. (1957). The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, London.

Desai, M. H. (1977). Analysis of non-equilibrium multistage countercurrent leaching system. Ph. D. Thesis, Food Eng. Dept. , University of Massachusetts Amherst.

Drusap,G. and Gross, J.B.(1980). Diffusion–sorption model for the penetration of salt in pork and beef muscle. In Linko et al (1980), page 407.

Drusas A., Vagenas G. K. and Saravacos, G.D. (1988). Diffusion of sodium chloride in green olives. *Journal of Food Engineering*, **7**, 211-222.

Floros J.D., Wetzstein H.Y. and Chinnan M.S. (1987). Chemical (NaOH) peeling as viewed by scanning electron microscopy: pimiento peppers as a case study. *Journal of Food Science*, **52** (5) 1312-1320.

Juven B., Samish Z., Henis Y. y Jacobi.Y. (1968). Mechanism of enhacement of lactic acid fermentation of green olives by alkali and heat treatments .*J. Appl. Bacteriol.* **31**, 200-207.

Kormendy, L. and Ganter, G. (1958). Zlebensittel utersuchun Forsch.107-113. In Wood (1966).

Linko, P., Malkki, Y., Olkku, J. and Larinkari, J. (1980). Food Process Engineering. Vol. 1. Applied Science Publisher, Ltd., London.

Lombardi A. and Zaritzky. (1997). Mathematical modeling of the simultaneous diffusion of citric acid and ascorbic acid in vegetable tissue. *Investigación Aplicada Latinoamericana*. **27** (1-2) 25-38.

Marsilio, V., Lanza, B. and De Angelis, M. (1996). Olive cell wall components: Physical and biochemical changes during processing. *J. Sc. Food Agric.* **70**, 35-43.

Marsisco D.F. (1955). Olivicultura y Elaiotécnica. Editores SALVAT S.A.Barcelona Madrid, Buenos Aires, Caracas, Río de Janeiro.

Pflug, I.J., Fellers, P.J. and Gurevitz, D. (1967). Diffusion rates in the desalting of pickles. *Food Technology*, **21**, 1634-1638.

Price C.E. (1982) A review of factors influencing the penetration of pesticide trhrough plant leaves. In: The Plant Cuticle.Ed. Cutler D.F., Alvin K.L. & Price C.E. Academic Press, London, UK p 237.

Rodriguez de la Borbolla y Alcalá J.M., Rejano N.L. (1978) Sobre la preparación de aceitunas de estilo sevillano. El lavado de los frutos tratados con lejías. *Grasas Aceites*, **29** (4) 281-91.

Sciancalepore, V. y Longone V. (1984) Temperature of lye treatment during preparation of sevillan styles olives. *Grasas Aceites*, **35** (6) 384-386.

Wood, F. W. (1966). The diffusion of salt in pork muscle and fat tissue. *J. Sci. Food Agric*. **17,** 138.

Recibido: Septiembre 2002
Aceptado: Dciembre 2002