

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR Y MATERIA DURANTE LA ESTERILIZACIÓN DE CONSERVAS DE CHAMPIÑÓN

Alejandro R. Lespinard, Rodolfo H. Mascheroni

*Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET La Plata – UNLP, Calle 47 y 116 S/Nº, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina,
alespinard@cidca.org.ar <http://www.cidca.org.ar>*

Palabras clave: Simulación, Transferencia de Calor y Materia, Champiñón, Agaritina.

Resumen. El tratamiento térmico de esterilización es uno de los métodos más utilizados para preservar alimentos. En el caso de conservas de champiñones, este tiene como finalidad la inactivación de microorganismos patógenos, como así también la destrucción de componentes antinutricionales o potencialmente cancerígenos. Para estimar el tiempo de proceso y establecer cual es el factor limitante del mismo debe evaluarse la variación de ambos componentes en el hongo durante la esterilización. En este sentido la simulación numérica resulta ser una valiosa herramienta que permite predecir la evolución y distribución de la temperatura y a su vez, por medio de cinéticas, las variaciones del contenido microbiológico y de agaritina. En este trabajo se desarrolló un modelo de transferencia de calor y materia que permite predecir la evolución y distribución de la temperatura y de la concentración de agaritina durante el procesamiento térmico de conservas de champiñón. El mismo se aplicó en un dominio de simulación 3D que considera al champiñón que se encuentra en el centro térmico de la conserva y el líquido que lo rodea. El modelo fue resuelto por medio del método de elementos finitos empleando el software COMSOLTM Multiphysics en su versión 3.2. El modelo fue validado experimentalmente para una conserva de 660 cm³, obteniéndose una buena concordancia entre las historias térmicas predichas y las registradas experimentalmente. A este modelo se le acoplaron cinéticas de destrucción térmica de microorganismos y de componentes antinutricionales como la agaritina, lo que permitió determinar la variación de los mismos durante el proceso. Estos resultados indicaron que la concentración de agaritina es el factor limitante del tiempo de procesamiento térmico en conservas de champiñón.

1 INTRODUCCIÓN

Los hongos han sido utilizados como alimentos desde la antigüedad. Existen al menos 25 especies de hongos aceptadas como comestibles, pero pocas tienen importancia comercial. Los hongos comestibles contienen en promedio 32,7% de proteína, 2,4% de grasas y 47,7% de hidratos de carbono en base seca; éstos son productos altamente perecederos y su deterioro comienza inmediatamente después de su cosecha (Kotwaliwale et al., 2007). Las reacciones de pardeamiento pueden disminuir su vida útil a unos pocos días, siendo la enzima polifenoloxidasas (PFO, monofenol, dihidroxi-L-fenilalanina: oxígeno oxidoreductasa, EC1.14.18.1) la principal responsable de este fenómeno de deterioro. Debido a ello los hongos frescos deben ser inmediatamente procesados para extender su período de aptitud comercial (Devece et al., 1999). En este sentido la producción de conservas, esterilizadas por calor, es uno de los métodos más utilizados para tal fin. En el caso de conservas de champiñones, el tratamiento térmico tiene como finalidad la inactivación de microorganismos patógenos, como así también la destrucción de componentes antinutricionales o potencialmente cancerígenos como ser la agaritina (glutamil-4-hidroximetilfenilhidrazina). La agaritina es un derivado de la hidracina que se encuentra naturalmente presente en los champiñones en un porcentaje del 0,3 %. Varios estudios realizados por Toth et al. (1977, 1978, 1981) han demostrado el poder carcinogénico de numerosos derivados de hidracina. En este sentido Sastry et al. (1985) desarrollaron un modelo en tres dimensiones de la transferencia de calor y materia en champiñones durante la esterilización a diferentes temperaturas. Este modelo fue resuelto mediante elementos finitos y empleado para determinar la degradación de agaricina; el mismo fue validado para conservas enlatadas y procesadas a temperaturas de autoclave constante. Por su parte, Akterian (1995) propuso un modelo numérico que determina la distribución de la temperatura en el líquido de cobertura y en el hongo. La transferencia de calor convectiva que se desarrolla en el líquido fue descripta por la ecuación de régimen regular, y la transferencia de calor en el hongo por medio de la ecuación de conducción del calor. El modelo fue validado para conservas envasadas en recipientes de vidrio y sometidas a un perfil de temperatura variable de autoclave, el cual incluye la etapa de enfriamiento. En este trabajo se plantean los siguientes objetivos: i) desarrollar un modelo de transferencia de calor y materia para el procesamiento térmico de conservas de champiñones envasadas en recipientes de vidrio, ii) acoplar a este modelo una cinética de degradación de microorganismos y de agaritina, y iii) establecer el factor limitante del tiempo de proceso.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestras

Para el desarrollo de las experiencias se prepararon conservas de champiñones (*Agaricus bisporus*) comprados en el mercado local. Los mismos fueron previamente escaldados a 90°C durante 7 minutos, de acuerdo a lo establecido por Lespinard et al. (2009) para alcanzar una reducción del tamaño del 18 %, y luego colocados en frascos de vidrio de 660 cm³ (ver Figura 1). La cantidad de hongos colocados en cada frasco se calculó considerando una porosidad del 30%. Como líquido de cobertura se adicionó una solución de NaCl al 4%.

Las longitudes características (ver Figura 2), fueron determinadas por medio de un calibre para 50 hongos luego del escaldado. Los valores medios, así obtenidos, son presentados en la Tabla 1.



Figura 1: Conserva de champiñon.

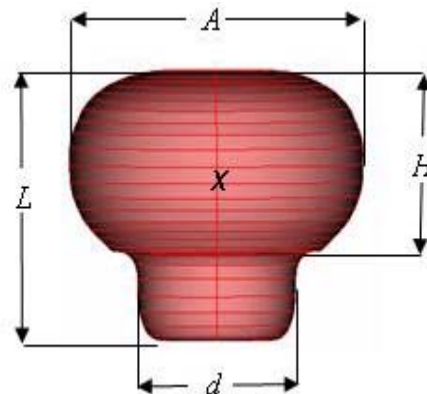


Figura 2: Geometría del hongo mostrando las dimensiones características y la localización (x) del punto de medición experimental de la temperatura.

Dimensión	Valor medio (m)	D.S. (m)
A	0.032	0.004
L	0.026	0.003
l	0.017	0.002
d	0.015	0.001

Tabla 1: Dimensiones medias características de los champiñones.

2.2 Procesamiento térmico

El procesamiento térmico se llevó a cabo en un autoclave vertical tipo batch construido en acero inoxidable. Este consistió en una etapa inicial de calentamiento de aproximadamente 30 minutos donde la temperatura del autoclave (T_{ext}) aumenta de una temperatura inicial igual a la temperatura ambiente hasta una temperatura final de 118°C. Esta etapa es seguida de un

segundo período durante el cual se mantiene dicha temperatura. Finalmente la conserva fue sometida a una etapa de enfriamiento, donde se libera la sobrepresión del autoclave por apertura de la espita y su temperatura desciende a 100°C. Luego la conserva es sumergida en un baño de agua termostatzado a 60°C para acelerar el proceso de enfriamiento del producto. El baño de enfriamiento termostatzado se encuentra a una temperatura no menor de 60°C a los efectos de amenguar el salto térmico y por consiguiente evitar la ruptura del envase. El proceso fue diseñado para alcanzar una letalidad acumulada ($F^{10}_{121,1}$) de 8 min. (ecuación 1) recomendada por Holdworth (1997) para conservas de champiñones en salmuera.

$$F = \int_0^t 10^{(T-121,1)/10} dt \quad (1)$$

2.3 Modelado de la transferencia de calor y materia

Se desarrolló un modelo matemático que describe la transferencia de calor conductiva a través del hongo (ecuación 2) con condiciones de contorno convectivas (ecuación 3) y que considera una distribución inicial de temperaturas uniforme (ecuación 4).

$$\rho cp \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (2)$$

$$k (\nabla T \cdot n) = h_{fp} (T_l - T) \quad (3)$$

$$T(x, y, z, t = 0) = T_0 \quad (4)$$

Por su parte, la transferencia de masa fue modelada matemáticamente mediante la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot (D_m \nabla C) + R_m = \frac{\partial C}{\partial T} \quad (5)$$

con condiciones de contorno convectivas:

$$D_m (\nabla C \cdot n) = h_m (C_{sup} - C_l) \quad (6)$$

El modelo desarrollado fue resuelto por medio del método de elementos finitos (COMSOLTM Multiphysics, version 3.2) para un dominio de simulación que considera el champiñón que se encuentra en el centro térmico de la conserva y el líquido que lo rodea (Figura 3).

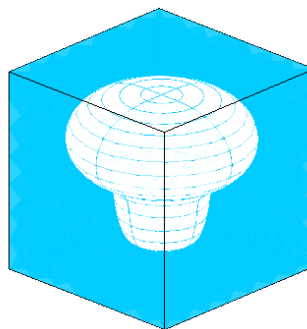


Figura 3: Dominio de simulación mostrando la fase sólida (en blanco) y el medio líquido que la rodea.

Las propiedades termofísicas empleadas en el modelo de simulación fueron determinadas como se expresa a continuación y las mismas son detalladas en la [Tabla 2](#).

La densidad fue determinada experimentalmente midiendo la masa del hongo y el volumen del hongo, por medio del método de desplazamiento de líquido.

Para estimar el coeficiente de transferencia de calor (h_{fp}) se construyó un hongo de bronce. Este material fue elegido debido a su alta difusividad térmica, lo cual asegura que el mismo alcance inmediatamente un perfil uniforme de temperatura. En el centro geométrico de dicho objeto se insertó una termocupla para medir la historia térmica durante el mismo tratamiento térmico a la cual fueron sometidas las muestras. El coeficiente de transferencia de calor (h_{fp}) se obtuvo de la pendiente del gráfico semi-logarítmico de la evolución de la temperatura en el centro. Las siguientes propiedades termofísicas del bronce fueron empleadas: $\rho = 8470 \text{ kg m}^{-3}$, $cp = 376,81 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $k = 122,87 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. El coeficiente así obtenido corresponde al valor medio efectivo para todo el proceso de esterilización incluyendo la etapa de enfriamiento.

La temperatura del líquido fue asumida uniforme en todo el dominio de simulación y la misma fue determinada experimentalmente en tres posiciones diferentes del líquido de cobertura que rodea a dicho champiñón y luego promediada.

En base a que no se obtuvieron diferencias en las temperaturas medidas experimentalmente en los tres puntos del líquido que rodea al hongo, lo que podría indicar que las corrientes convectivas que se desarrollan en esta zona son muy pequeñas debido a que los gradientes de temperatura son muy bajos en la mayor parte del proceso, se asumió que el mecanismo de transporte de agaritina predominante es el proceso difusivo. Por esta razón y a los fines de simplificar el modelo de simulación el mecanismo convectivo no fue considerado.

El término R_m de la ecuación 5 representa la velocidad de degradación de la agaritina (ecuación 7) y esta puede ser expresada mediante una cinética tipo Arrhenius como se presenta en las ecuaciones 8 y 9 para la fase sólida y líquida, respectivamente. Los parámetros empleados en dichos modelos fueron los determinados por [Sastry et al. \(1985\)](#) y estos se presentan en la [Tabla 3](#).

$$R_m = -\frac{\partial C}{\partial t} = KC \quad (7)$$

$$K = K_{as} \exp\left(-\frac{E_{aso}t}{RT_c}\right) \quad (8)$$

$$K = K_{al} \exp\left(-\frac{E_{al}t}{RT_c}\right) \quad (9)$$

Propiedad	Valor	unidades	Fuente
Densidad (ρ)	1130	kg m ⁻³	medido
Coefficiente de transferencia de calor efectivo (h_{fp})	376	W m ² K ⁻¹	determinado
Calor específico (cp)	3883	J kg ⁻¹ K ⁻¹	Sastry <i>et al.</i> , 1985
Conductividad térmica (k)	0.4324	W m ⁻¹ K ⁻¹	
Coefficiente de difusión de agaritina en el hongo (D_m)	1.686 10 ⁻¹⁰	m ² s ⁻¹	
Coefficiente de difusión de agaritina en el líquido (D_{ml})	8.43 10 ⁻¹⁰	m ² s ⁻¹	
Coefficiente de transferencia de masa convectiva (h_m)	1.006 10 ⁻⁵	m s ⁻¹	
Concentración inicial de agaritina en la fase sólida (C_{s0})	0.7495	kg m ⁻³	
Concentración inicial de agaritina en la fase líquida (C_{l0})	0.0907	kg m ⁻³	

Tabla 2: Propiedades del champiñón empleadas en el modelo de simulación.

Parámetro	Valor	Unidades	Fuente
Energía de activación en la fase líquida (E_{al})	84517	J mol ⁻¹	Sastry <i>et al.</i> , 1985
Factor pre-exponencial en la fase líquida (K_{al})	1.7 10 ⁸	s ⁻¹	
Energía de activación en la fase sólida (E_{aso})	110876	J mol ⁻¹	
Factor pre-exponencial en la fase líquida (K_{aso})	2.97 10 ¹¹	s ⁻¹	

Tabla 3: Parámetros del modelo de degradación de agaritina.

2.4 Adquisición de temperaturas

Las temperaturas fueron medidas cada 15 segundos en las siguientes posiciones: una en el centro geométrico de la cabeza de un hongo colocado en el centro térmico del recipiente, tres en el líquido de cobertura que rodea a dicho champiñón, una en el autoclave y una en el baño de enfriamiento. Para ello se emplearon termocuplas Cobre-Constantan (tipo T) y un equipo de adquisición de señales Keithley DASTC (USA) incorporado a una PC.

El champiñón al cual se le midió la temperatura fue seleccionado por presentar dimensiones características similares a los valores medios presentados en la [Tabla 1](#).

2.5 Validación del modelo

El modelo descripto fue validado comparando las temperaturas simuladas con las obtenidas experimentalmente. Dichas comparaciones fueron realizadas por medio del error relativo medio absoluto (ecuación 10):

$$\varepsilon_{medio}(\%) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{|T_s - T_e|}{T_e} 100 \quad (10)$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4 se muestran los perfiles de temperaturas determinados experimentalmente para el autoclave, el líquido de cobertura y el centro térmico del hongo. Además para esta última posición se presenta la evolución térmica obtenida por el modelo de simulación, la cual refleja el buen desempeño del mismo, para el cual se estimó un error relativo medio absoluto (ε_{medio}) de 2,38 %. Otra observación importante es que aproximadamente la mitad de la destrucción microbiana se produce durante la etapa de enfriamiento, por esta razón la misma debe ser tenida en cuenta a los fines de calcular los tiempos de proceso para conservas mixtas que, como en este caso, contienen partículas de gran espesor.

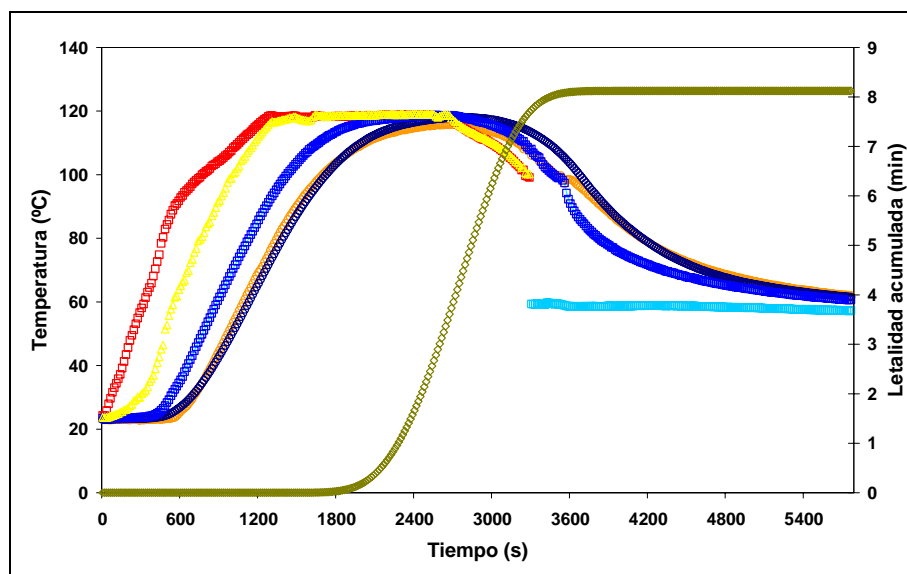


Figura 4: Evolución de la temperatura y de la letalidad acumulada durante la esterilización de conservas de champiñón: (□) autoclave, (△) pared del frasco, (□) baño termostatzado, (□) líquido de cobertura, (○) centro térmico experimental, (○) centro térmico simulado, (◇) letalidad acumulada.

Los resultados obtenidos por el modelo de simulación para la difusión y degradación de agaritina en la fase sólida y líquida son presentados en las Figuras 5 y 6, respectivamente. En dichas figuras se muestra la variación de la retención de agaritina (C/C_0) a diferentes posiciones para todo el proceso térmico. En la primera de ellas se puede observar que aproximadamente a los 1200 s de iniciado el proceso comienza a disminuir la concentración de agaritina, siendo la región del tallo del hongo la que primero comienza a experimentar dicha reducción. Por el contrario en la cabeza del hongo se evidenció un tiempo de retraso mayor para la degradación de dicho componente.

Finalmente se alcanza una reducción cercana al 50 %, lo cual indica que el factor que limita el tiempo de proceso es la degradación térmica de agaritina. A su vez, esta reducción fue similar a la reportada por Sastry *et al.* (1985), quienes determinaron una reducción de 49,55 % para la esterilización de conservas de champiñón a 124 °C durante 11 minutos.

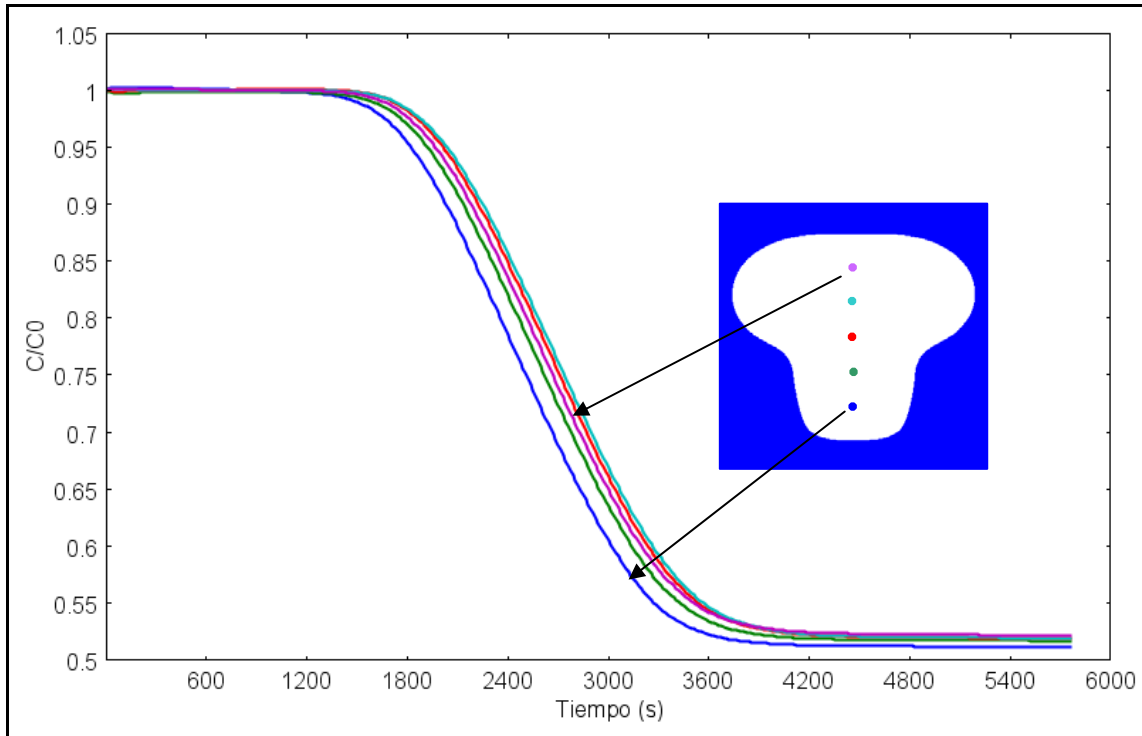


Figura 5: Variación de la retención de agaritina en distintas posiciones a lo largo del eje de simetría de la fase sólida. Posiciones desde la base del hongo: 5, 10, 15, 20 y 25 mm.

Por su parte la [Figura 6](#), correspondiente a la porción líquida, muestra un comportamiento diferente al de la fase sólida. En esta se pueden observar tres períodos que caracterizan a la variación de la concentración de agaritina. En el primero de ellos se produce un aumento de la concentración de dicho componente, en aquellas posiciones del líquido de cobertura más cercanas a la superficie de la partícula, como consecuencia de su difusión desde el hongo. Este incremento fue mayor para la posición del líquido de cobertura más cercana a la superficie de la partícula, y la magnitud del mismo fue decreciendo para las posiciones más alejadas de esta zona.

Cabe recordar que las concentraciones de este componente antinutricional en el hongo y en el líquido de cobertura al inicio del proceso, son muy disímiles, siendo en el sólido de aproximadamente ocho veces mayor que en el fluido (ver [Tabla 2](#)).

Posteriormente, a los 1500 s de iniciado el proceso térmico, el contenido de agaritina en el líquido comienza a disminuir, lo cual podría deberse a que la degradación térmica de este componente es mayor que lo aportado por el hongo mediante el proceso difusivo.

Finalmente se produce un aumento de agaritina a partir de los 3600 s de proceso. Esto sería consecuencia de que su velocidad de degradación disminuye o se anula debido a la disminución de la temperatura del líquido, mientras que el proceso difusivo continúa. Lo dicho anteriormente se comprueba observando la [Figura 5](#) donde, aproximadamente, al mismo tiempo (3600 s), la destrucción térmica en el hongo cesa, lo que evidentemente también se produce en el líquido que se encuentra a una menor temperatura.

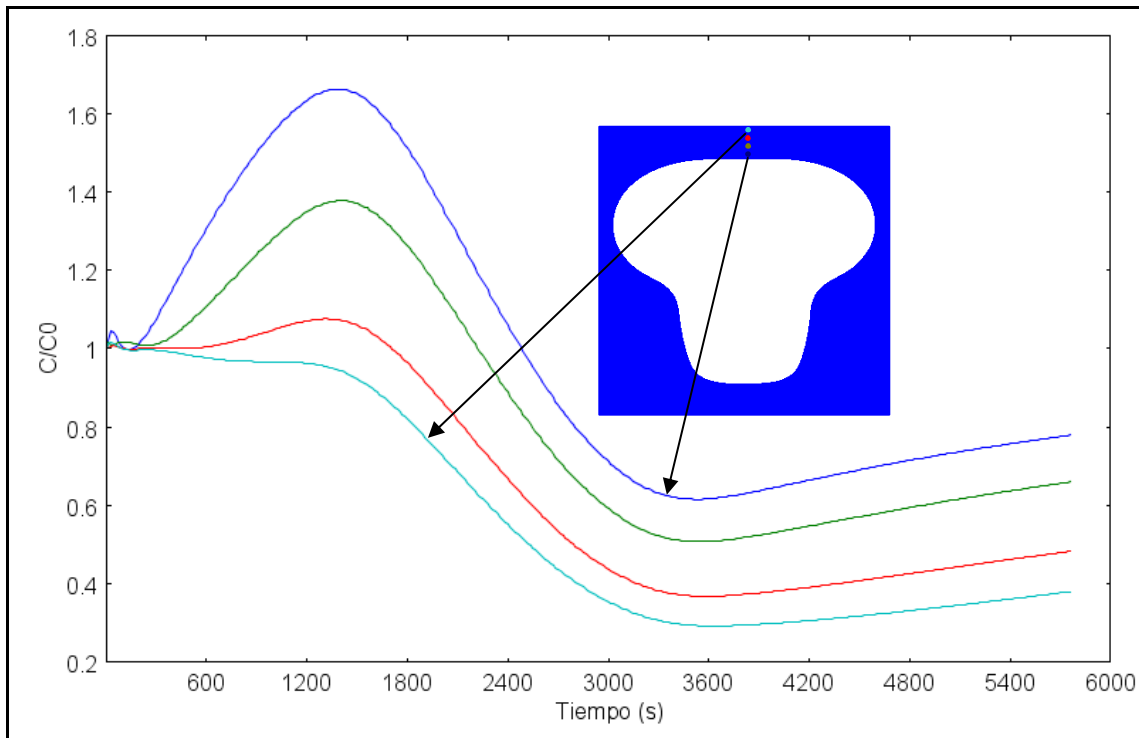


Figura 6: Variación de la retención de agaritina en distintas posiciones de la fase líquida. Posiciones desde la superficie del hongo: 1, 2, 3 y 4 mm.

La **Figura 7** muestra la distribución y evolución de la temperatura y de la concentración de agaritina en el hongo y en el medio líquido a diferentes tiempos de proceso (1200, 2010 y 3900 s). Estos tiempos fueron seleccionados por representar a las etapas de calentamiento, mantenimiento y enfriamiento, respectivamente.

En dicha figura se observa que a los 1200 s de iniciado el proceso térmico (etapa de calentamiento) la concentración de agaritina en el hongo cercana a su superficie ha disminuido respecto de su valor inicial, mientras que en el líquido ha aumentado en las regiones cercanas al hongo. Esto demuestra claramente la predominancia del proceso difusivo por sobre el fenómeno de degradación térmica. Estos resultados se corresponden con la distribución de temperaturas donde, a dicha distancia, el líquido presenta una temperatura de 85 °C, mientras que el hongo se encuentra prácticamente a una temperatura de 65 °C en todo su dominio.

Posteriormente a los 2010 s, correspondiente a la etapa de mantenimiento, se puede observar que las formas de la distribución de la concentración de agaritina y de la temperatura difieren considerablemente. Esto indica la presencia del fenómeno de degradación térmica y su interacción con el proceso difusivo.

Finalmente a los 3900 s (etapa de enfriamiento), la fase sólida ya alcanzó su concentración final de agaritina, la que se encuentra uniformemente distribuida en todo su dominio. Por su parte en el líquido de cobertura dicha concentración no llegó a su valor final de equilibrio, debido a que aún continúa el proceso difusivo.

En base a lo expuesto hasta aquí se puede decir que la variación en la concentración de agaritina en el hongo depende principalmente del fenómeno de destrucción térmica, mientras que para el líquido esta depende mayoritariamente del fenómeno difusivo.

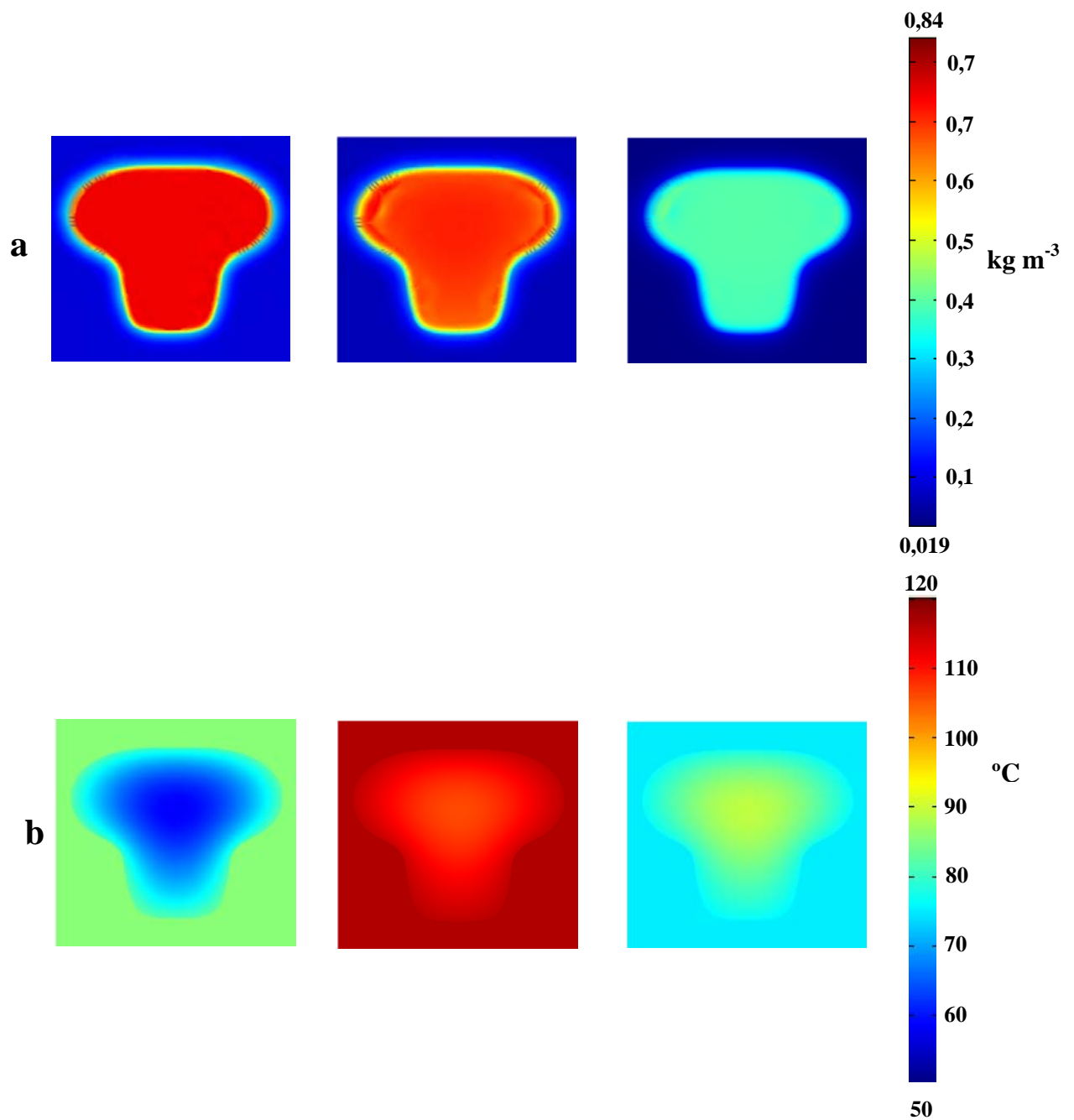


Figura 7: Distribución de a) concentración de agaritina y b) temperaturas en el hongo y el líquido de cobertura a diferentes tiempos del proceso.

4 CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo de transferencia de calor y materia que permite predecir la evolución y distribución de la temperatura y de la concentración de agaritina en la fase líquida y en la fase sólida durante el procesamiento térmico de conservas de champiñón.

El modelo fue validado experimentalmente obteniéndose una buena concordancia entre las historias térmicas predichas y las registradas experimentalmente.

A este modelo se le acoplaron cinéticas de destrucción térmica de microorganismos y de componentes antinutricionales como la agaritina, lo que permitió determinar la variación de los mismos durante el proceso. A su vez esto posibilitó establecer que la concentración de agaritina es el factor limitante del tiempo de procesamiento.

REFERENCIAS

- Akterian, S.C. Numerical simulation of unsteady heat transfer in canned mushrooms in brine during sterilization process. *Journal of Food Engineering*, 25:45-53, 1995.
- COMSOL AB. *COMSOL Multiphysics User's Guide*. Version: September 2005, COMSOL 3.2.
- Holdsworth, S.D. *Thermal processing of packaged foods*. London, Ed. Chapman Hall, 1997.
- Devece, C., Rodríguez-López, J.N., Fenoll, J.T., Catalá, J.M., De los Reyes, E. y García-Cánovas, F. Enzyme inactivation analysis for industrial blanching applications: comparison of microwave, conventional, and combination heat treatments on mushroom polyphenoloxidase activity. *J. Agric. Food Chem*, 47: 4506-4511, 1999.
- Kotwaliwale, N., Bakane, P. y Verma, A. Changes in textural and optical properties of oyster mushroom during hot air drying. *Journal of Food Engineering*, 78:1207-1211, 2007.
- Lespinard, A.R., Goñi, S.M., Salgado, P.R. y Mascheroni, R.H. Experimental determination and modeling of size variation, heat transfer and quality indexes during mushroom blanching. *Journal of Food Engineering*, 92: 8-17, 2009.
- Sastry, S., Beelman, R. y Speroni, J. A three-dimensional finite element model for thermally induce changes in foods: application to degradation of argaritrine in canned mushrooms. *Journal Food Science*, 50:1293-1299, 1326, 1985.
- Toth, B., Tampa, A. y Patil, K. Tumorigenic effect of 4-methylphenylhydrazine hydrochloride in Swiss mice. *A. Krebsforsch*, 89: 245, 1977.
- Toth, B., Nagel, D., Patil, K., Erickson, J. y Antonson K. Tumor induction with the N-acetyl derivate of 4-hydroxymethyl-phenulhydrazine, a metabolite of agaritine of *Agaricus bisporus*. *Cancer Res.*, 38: 177, 1978.
- Toth, B., Patil, K. y Hwan-Soo, J. Carcinogenesis of 4-(hydroxymethyl) benzenediazonium (tetrafluoroborate) of *Agaricus bisporus*. *Cancer Res.*, 41: 2444, 1981.