MODEL MATEMÀTIC D'UN GRUP DE PROCESSOS DE DEGRADACIÓ ORGANOLÈPTICA

Comunicació presentada el dia 24 de maig de 1974
per

R. CLOTET i BALLÚS
del Departament d'Investigació de Gallina Blanca, S. A.
Barcelona

i

E. GARDEÑES i MARTÍN
del Departament de Càlcul. Facultat de Ciències.
Universitat de Barcelona.

L'objecte d'aquest comentari és un estudi experimental dissenyat i dirigit per R. CLOTET [1]. L'interès primari d'aquest estudi consisteix a arribar al càlcul de la vida comercial límit d'aliments industrials susceptibles de sofrir una pèrdua gradual del seu valor organolèptic en funció dels paràmetres climàtics de temperatura i d'humitat, i de l'índex de transmissió de vapor d'aigua del material d'embalatge. Els resultats d'aquest estudi permeten de fer aquest càlcul donat un programa climàtic complex, constituït per una successió d'intervals de temps en condicions climàtiques associades a situacions variades d'emmagatzematge, transport i exhibició comercial.

Aquí no hem de repetir pas la descripció del tronc fonamental d'aquest estudi: un programa experimental ampli i minuciós sobre una gama molt variada de productes (llet condensada, formatge fos, margarina, crispetes, sopa deshidratada, xiclets, galetes i semolina de blat) i sobre una xarxa prou estreta de condicions climàtiques i d'embalatge; programa que ja és descrit a la publicació indicada. Ara ens fixarem en un aspecte auxiliar d'aquest treball: com s'ha cercat i trobat un model matemàtic suficient per a descriure un camp experimental bastant ampli ($20\ ^\circ C \leq T \leq 37\ ^\circ C$, $53\ \% \leq$ H.R.E. $\leq 100\ \%$ $0 \leq$ Permeabilitat ≤ 500 gr/m^2 dia, 8 productes de composició i textura ben diferents) i prou elemental per a fer-lo servir fàcilment i per a sintetitzar en una imatge ben simple el fenomen

de la degradació organolèptica, de la fatiga dels aliments, o de l'enranciment, segons vulguem dir-ne.

Generalment parlem de fatiga quan fem referència a la modificació de característiques d'un material, deguda al seu ús o a la seva simple existència en unes condicions determinades, i que el condueix a ésser inepte per a una gama concreta d'aplicacions. A més a més, no solen ésser ben determinades, ni la llista completa de característiques significatives, ni l'evolució de les que poden ésser controlades en les condicions

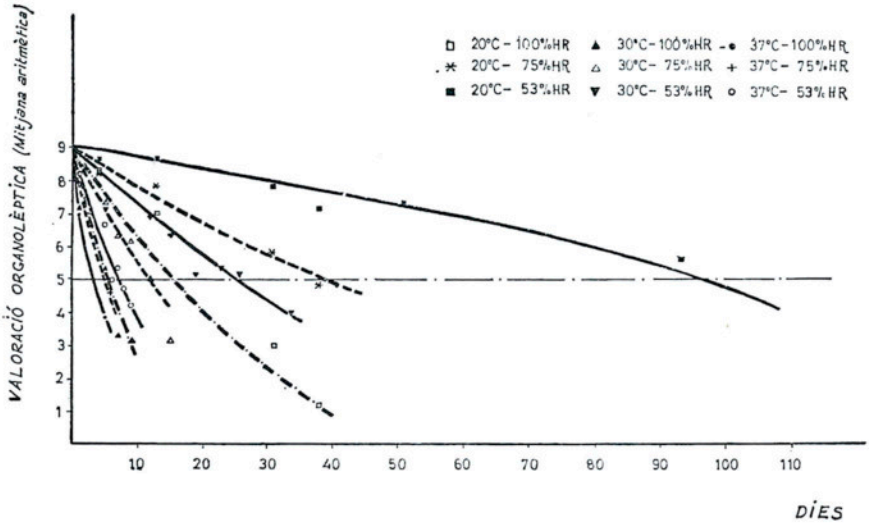

FIG. 1. Degradació organolèptica amb el temps, en diferents situacions climàtiques, de les rosetes de blat de moro en un envàs del tipus doble cel·lofana-saran.

de fatiga, ni l'exacta relació amb la vigència pràctica del material. Aquests tipus de situacions comencen per fer difícil la recerca d'una bona magnitud que sigui, si més no, un índex estadístic significatiu de l'estat del material relativament al d'aplicacions que interessin. Quan hom ha aconseguit un índex de fatiga ben definit teòricament i amb un procés de mesura prou estable, aquest índex presentarà sovint una evolució del tipus de la de les figures 1 a 7.

En principi, interessarà determinar el temps en què, donades unes condicions de fatiga, l'índex de fatiga arribi a tenir un valor crític associat amb la fi de la vida útil del material.

Aquesta determinació pot no ésser gens senzilla, sobretot si l'índex de fatiga va associat als valors extrems d'alguna distribució experimen-

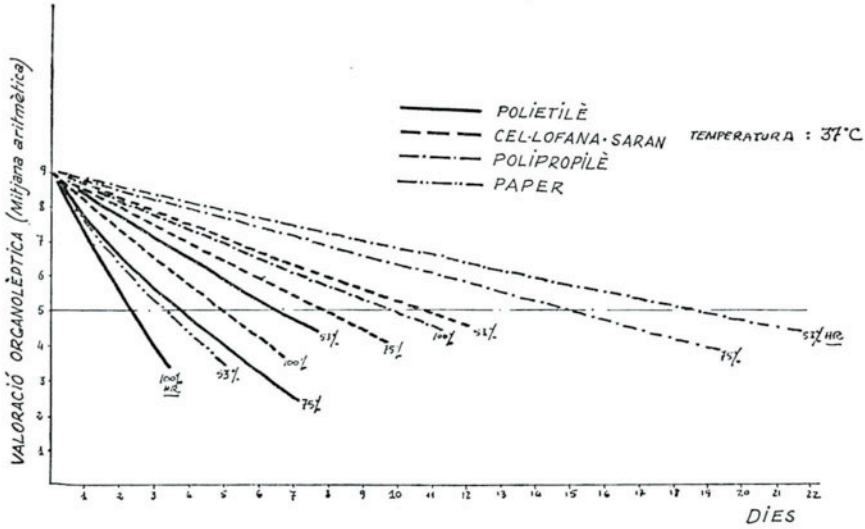

FIG. 2. Degradació organolèptica amb el temps, en diferents situacions climàtiques i envasades amb diversos materials, de les rosetes de blat de moro.

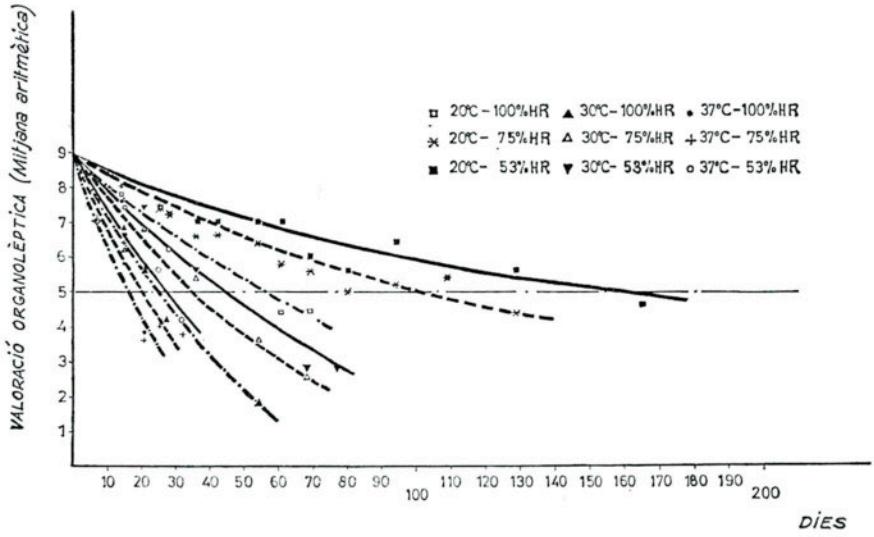

FIG. 3. Degradació organolèptica amb el temps del formatge fos en porcions en diferents situacions climàtiques. (Envasat en caixes de cartró de vuit porcions, cada una d'elles embolicada amb alumini lacat.)

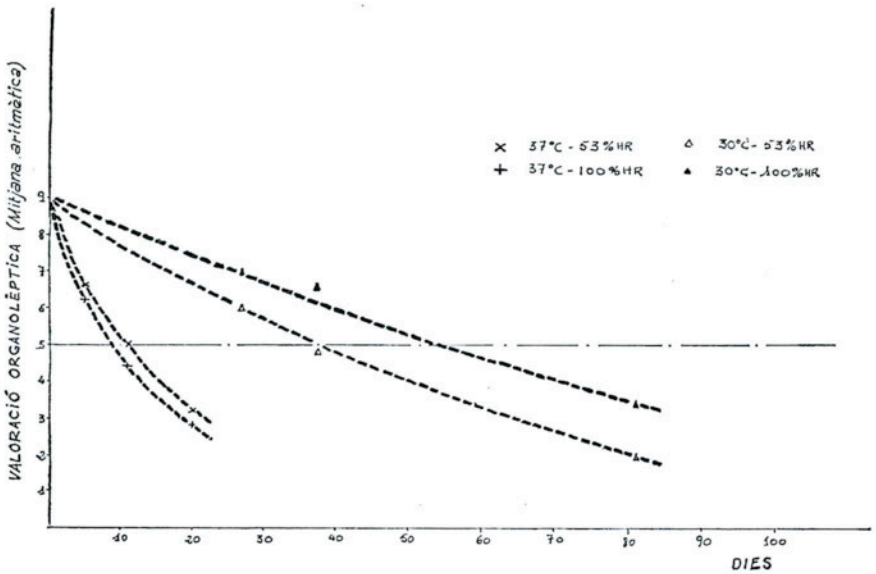

FIG. 4. Degradació organolèptica amb el temps, en diferents condicions climàtiques de la margarina per a ús de boca envasada amb clorur de polivinil.

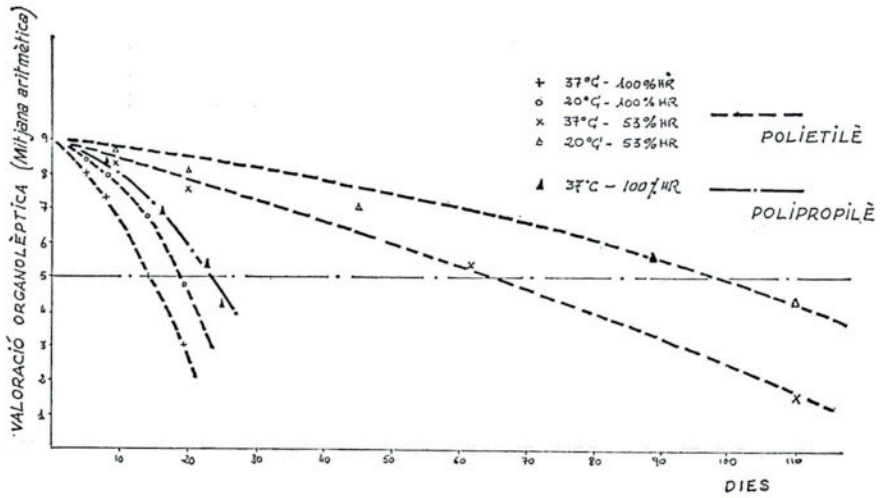

FIG. 5. Degradació organolèptica amb el temps, en diferents condicions climàtiques, d'unes galetes envasades amb polietilé o amb polipropilè.

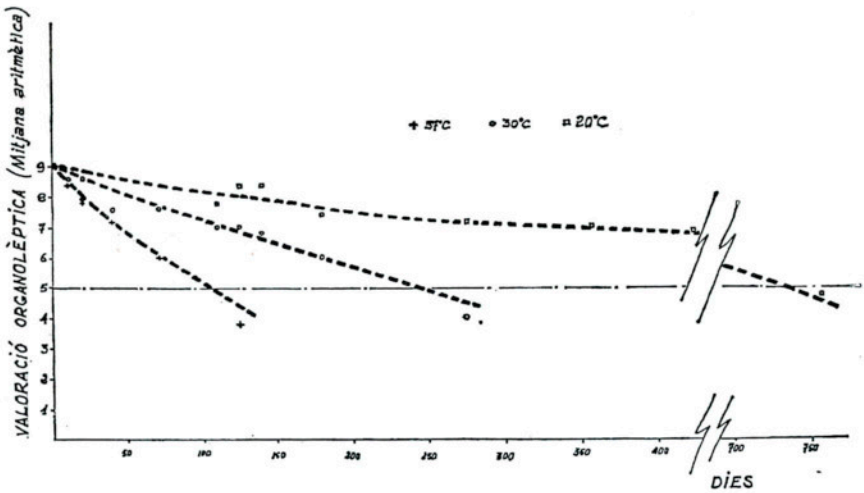

FIG. 6. Degradació organolèptica amb el temps, a diferents temperatures, de llet condensada envasada amb un material completament impermeable.

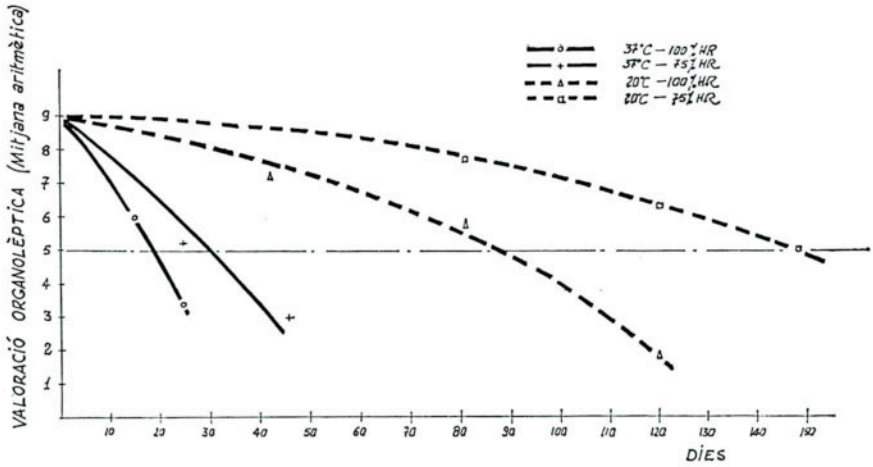

FIG. 7. Degradació organolèptica amb el temps, en diferents condicions climàtiques, del xiclet embolicat amb paper-alumini i mantingut en paquets de cinc unitats.

tal [4]. Seran casos favorables quan aquest valor crític pugui ésser determinat per extrapolació de l'interval inicial de la línia de fatiga, un cop n'hàgim identificat la forma o, encara millor, per interpolació dels valors veïns. En tot cas sempre cal un volum realment elevat de dades experi-

mentals per a triar el model adequat. En aquest estudi, la determinació per interpolació del punt crític de valoració organolèptica (aliment ni acceptable ni inacceptable) ha donat valors de V (vida comercial del producte) relacionats amb els paràmetres de fatiga (temperatura T, humitat relativa H i permeabilitat de l'envàs P) segons el senzill model lineal amb interaccions,

$$\log V = A - B \triangle T - C \triangle H - D \triangle P + L \triangle T \triangle H - M \triangle H \triangle P - N \triangle P \triangle T \qquad [1]$$

com pot deduir-se dels resultats representats a les figures 9 a 11. Els valors a envàs constant ($\triangle P = 0$) i amb els orígens $T = 37$ °C, $H = 100$ %, de les constants A, B, C i L, són indicats per a alguns productes a la taula 1.

TAULA I

Valors experimentals per a tres productes de les constants A, B, C i L de l'equació [1]

TIPUS DE PRODUCTE/CONSTANT $\times 10^{-3}$:	A	B	C	L*
Palometes de blat de moro	0,47	41,1	7,8	0,6
Formatge fos	1,20	31,2	4,5	0,2
Sopes deshidratades	1,60	42,7	2,5	0,3

Aclarim que V, la vida comercial d'un aliment *(shelf-life)*, és el temps que, en unes condicions climàtiques fixes (T, H, P), tarda a passar del seu valor patró (9), fins al valor crític 5 (ni acceptable ni inacceptable).

Un altre problema que ha estat resolt en aquest estudi és determinar la vida útil d'un producte alimentari que sofreixi un programa climàtic complex d'ençà que surt de la línia de producció. La llei de Miner.

$$\sum_{K=1}^{N} \frac{t_K}{V_K} = 1$$

t_K = temps de permanència en les condicions K) no és vàlida en aquest cas com en gairebé cap altre sobre fatiga (*Acta Metallurgica,* 1962).

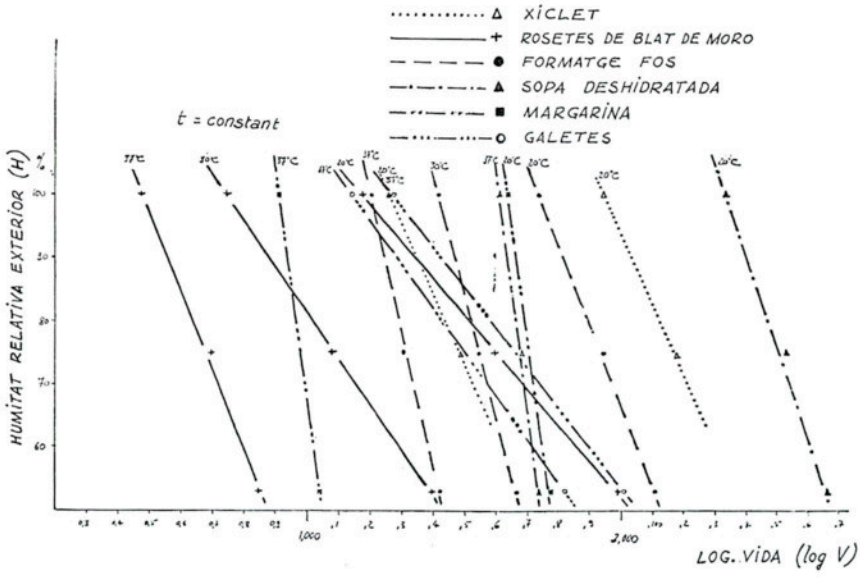

FIG. 8. Correlació lineal entre la temperatura i el logaritme de la vida comercial de productes alimentaris envasats. (Humitats relatives exteriors constants indicades pels % de l'extrem superior de cada gràfica o envàs totalment impermeable.)

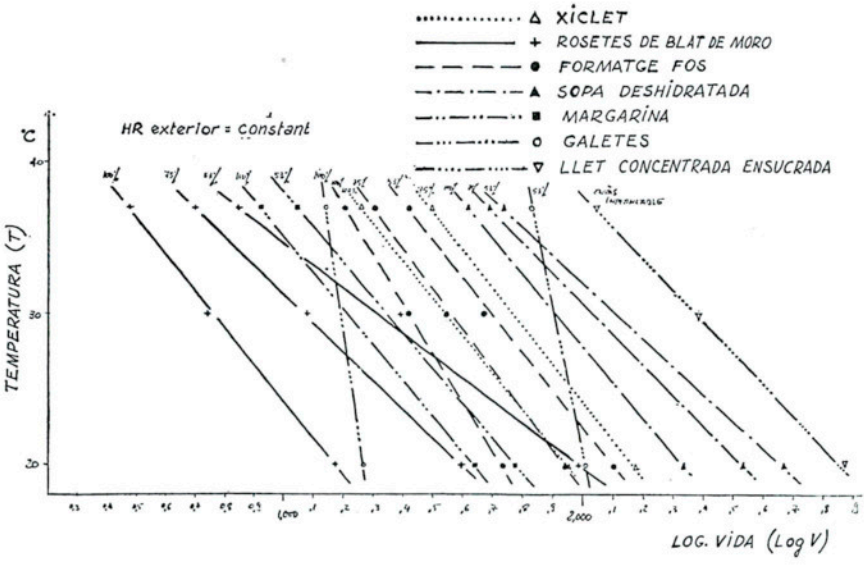

FIG. 9. Correlació lineal entre la humitat relativa exterior i el logaritme de la vida comercial de productes alimentaris envasats en diferents materials (cf. figures 1-5) no absolutament impermeables (temperatures constants).

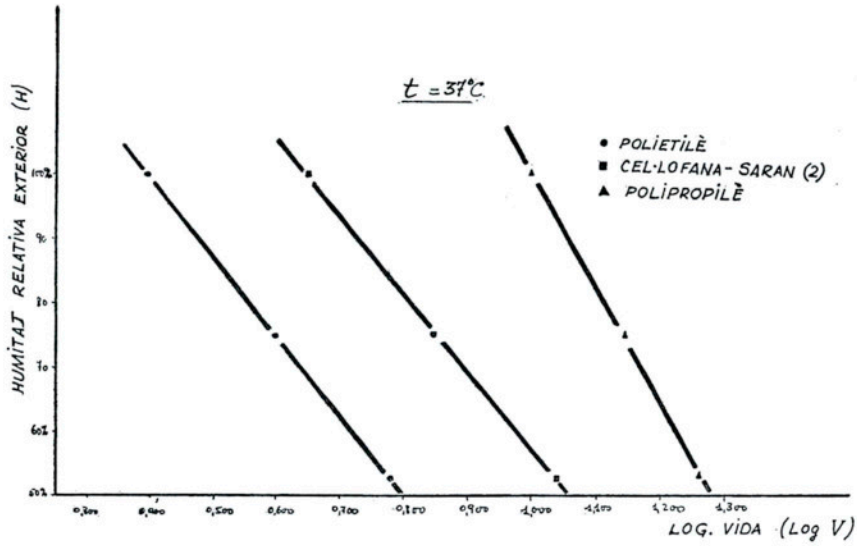

FIG. 10. Correlació lineal entre la humitat relativa exterior i el logaritme de la vida comercial de les rosetes de blat de moro envasades en materials de diferents permeabilitats (temperatura constant = 37 °C).

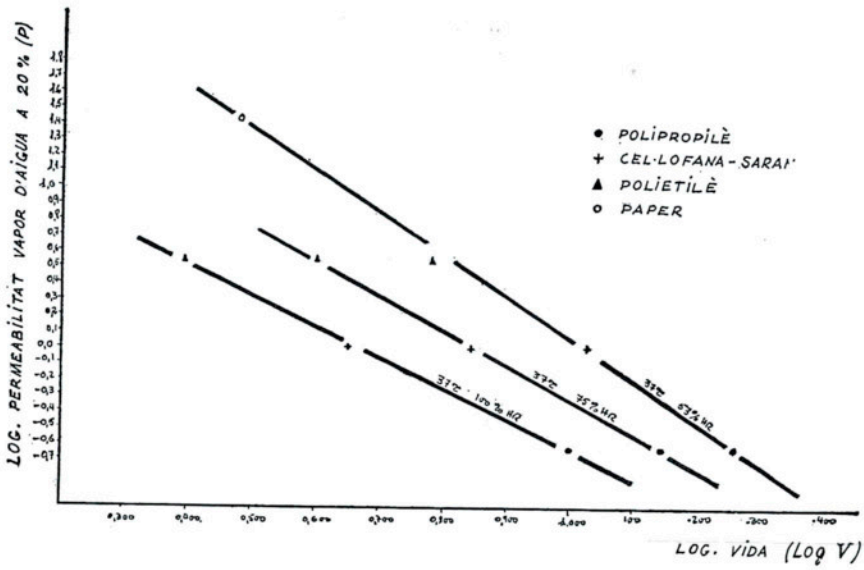

FIG. 11. Correlació lineal per a diferents condicions climàtiques, entre el logaritme de la permeabilitat al vapor d'aigua de diferents materials i el de la vida comercial de les rosetes de blat de moro envasades amb aquests materials.

Després d'un seguit de tempteigs, hom ha arribat a un model vàlid en les condicions d'aquests tipus d'experiències introduïnt el concepte de temps efectiu inicial en iniciar-se la situació de fatiga $k^{èsima}$ (t^{k}_{ei}); intuïtivament fóra el temps que hauria calgut perquè el producte, en les condicions de fatiga $k^{èsimes}$, arribés al mateix estat de conservació-degradació, a què l'ha dut la successió de condicions 1.ª, 2.ª, ... , $(k\text{-}1)^{èsima}$, amb la duració real de temps que correspongués a cadascuna d'elles. Quantitativament, t^{k}_{ei} és determinada a partir del temps efectiu final corresponent

TAULA II

Determinació de l'estabilitat de les rosetes de blat de moro (25 g en una doble bossa de cellofana-saran) en unes condicions determinades de temperatura i d'humitat després d'haver estat sotmeses a diverses condicions prèvies (càlcul de l'estabilitat d'acord amb el model i valoració experimental)

PROGRAMA CLIMÀTIC		EVOLUCIÓ ORGANOLÈPTICA		
			PROGRAMA EXPERIMENTAL	
Condicions	Duració	SEGONS MODEL	Dies	Valor organolèptic
37 °C — 100 HR	2 dies	Fatiga: log 2/log 3	2	7,3
30 °C — 100 HR	2 dies	(log 2/log 3) log 5,5 = 0,467 antilog 0,467 = 2,9 dies 2,9 + 2 = 4,9 dies	4	6,3
20 °C — 75 % HR	x	Fatiga: log 4,9/log 5,5 (log 4,9/log 5,5) log 39 + 1,482 antilog 1,482 = 30 dies x = 39,30 = 30 dies Valor total = 2 + 2 + 9 = 13 dies	13	4,9
20 °C — 53 % HR	20 dies	Fatiga: log 20/log 96	20	5,4
30 °C — 100 HR	x	x(log 20/log 96) log 5,5 = 0,486 antilog 0,486 = 3 dies x = 5,5 — 3 = 2,5 dies Valor total 20 + 2,5 = 22,5 dies	22	5,0
25 °C — 84,5 HR	7 dies	Fatiga: log 7/log 15,3	7	7,0
20 °C — 90 % HR	x	(log 7/log 15,3) log 22 = 0,963 antilog 0,963 = 9,2 dies x = 22 — 9,2 = 12,8 dies Valor total 7 + 12,8 = 19,8 dies	20	4,8

a les condicions de fatiga anterior (t_{ef}^{k-j}) mitjançant una relació recursiva de la forma

$$f(V_{k-1}, V_k, {}_{ef}^{k-1}) = \left\{ \frac{\Phi\ (t_{ef}^{k-1})}{\Phi\ (V_{k-1})} \cdot \Phi\ (V_k) \right\}$$

$$t_{ef}^{k-1} = t_{ei}^{k-1} + t_{k-1} \qquad [2]$$

$$t_{ei}^{1} = 0$$

on t_j és l'interval real de temps transcorregut en les condicions $j^{\text{èsimes}}$, V_j és la vida comercial corresponent del producte i Φ (t_e^i) és la fatiga (o utilitat perduda) del producte en el temps efectiu t_e^i corresponent a les condicions i; el quocient Φ (t_e^i)/Φ (V_i) normalitza aquesta mesura de la fatiga a l'intèrval (0,1] per a qualsevulga condicions i.

Concretament per als productes estudiats va bé prendre per Φ la funció logarítmica. La taula 2 indica uns quants exemples experimentals que s'ajusten perfectament a aquest model.

La figura 12 n'és una representació gràfica.

Llàstima que els valors de la funció logarítmica en l'entorn de l'origen no permetin d'atribuir als quocients:

$$\Phi\ (t_{ei}^{k})\ /\ \Phi\ (V_k)$$
$$\Phi\ (t_{ef}^{k})\ /\ \Phi\ (V_k)$$

el valor intuïtiu de fraccions de fatiga del producte, cosa que acabaria de donar valor comprensiu al model. Per altra banda, la relació que permet de calcular t_{ei}^{k} no és invariant respecte dels canvis d'unitat de temps; això es podria endegar introduint un paràmetre dimensional α de dimensions temps^{-1}, que en el nostre cas valdria aproximadament 1 dia^{-1}, i substituint la funció Φ (x) per la funció Φ (αx). Finalment, només cal fer observar que un producte sotmès a un programa complex de fatiga restaria fora de l'acceptació comercial en les condicions $k^{\text{èsimes}}$, quan segons aquest model:

$$t_{ei}^{k} + t_k = V_k$$

Respecte a la gràfica de la figura 12, el pendent decreixent amb t_e de la funció Φ, correspon a casos en què el material és afectat pel procés de fatiga amb més intensitat quant més a prop és l'origen d'aquest procés. Ni ha de passar sempre així, ni hi passa de fet. En realitat un procés de fatiga tindrà sovint dues fases tals que la primera pugui ésser descrita

amb una funció de fatiga Φ de pendent decreixent, i la segona amb un pendent creixent, corresponent al predomini successiu de processos estabilitzadors i destructors.

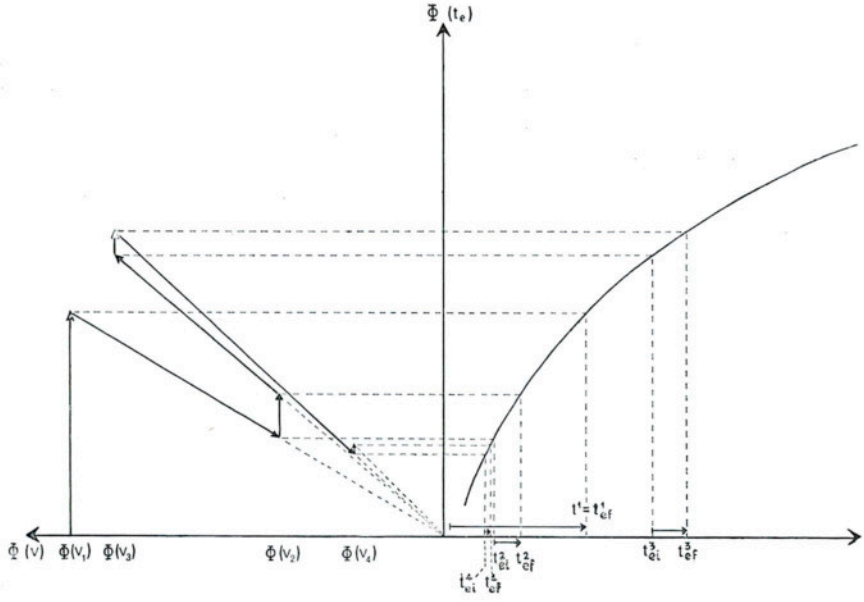

FIG. 12. Representació del procés d'un producte sotmès a successives condicions d'emmagatzematge inicial (1), transport (2), emmagatzematge de distribució (3) i condicions de mostrador (4). Els passos del procés són:

$t^1 = t_{ef}^1$ = temps d'emmagatzematge inicial.

$t_{ei}^2 = f\ (V_1,\ V_2,\ t_{ef}^1)$ segons la fórmula [2].

t^2 = temps en condicions de transport.

$t_{ef}^2 = t_{ei}^2 + t^2$

$t_{ei}^3 = f\ (V_2,\ V_3,\ t_{ef}^2)$ = temps efectiu inicial en les condicions d'emmagatzematge de distribució.

t^3 = temps en condicions d'emmagatzematge de distribució.

$t_{ef}^3 = t_{ei}^3 + t^3$

$t_{ei}^4 = f\ (V_3,\ V_4,\ t_{ef}^3)$ = temps efectiu inicial en les condicions de mostrador.

$t^4 = V_4 - t_{ei}^4$ = temps màxim que pot passar en condicions de mostrador abans de deteriorar-se perceptiblement.

BIBLIOGRAFIA

1. CLOTET, R., FERRER, J. i GARDEÑES, E. — *La degradación organoléptica de alimentos con el tiempo como un fenómeno de fatiga de temperatura, humedad exterior y permeabilidad del envase. Su predicción en diversas condiciones.* «Anal. Bromatol.», XXIII-4, 357-386 (1971).
2. LYONS, W. J. et al. — *Fatigue in Textile Fibers.* «Textile Research» (1962,...).
3. MINER, M. A. — «J. A. Mecanic. Trans.» AFME, 67-A-159 (1945).
4. WHITWELL, J. C. — *Statistical Tratment of Data and Extreme-Value Theory in Relation to Fatigue in Textiles.* «Textile Research Journal», *33* (12): 963-973 (1963).