

Influencia de la Concentración de Arsénico en la Transferencia de Materia en Zanahorias Cocidas

Influence of Arsenic Concentration on Mass Transfer in Cooked Carrots

Presentación: 27/08/2024

Doctorando:

Oscar Daniel GALVEZ

Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
licdanielgalvez@yahoo.com.ar

Directora:

Mariela Beatriz MALDONADO

Codirector:

Raúl César PÉREZ

Resumen

Esta Tesis tiene por objetivo general estudiar la difusión del arsénico en las zanahorias. El objetivo específico fue medir cómo difunde el arsénico usando la ley de Fick, con concentraciones entre 5 y 15 mgL⁻¹ a una temperatura constante. Las zanahorias enteras, con su piel, se cocinaron a 98°C en soluciones con diferentes niveles de arsénico (5, 10 y 15 mgL⁻¹). Se cortaron las zanahorias en tres partes: superior, media e inferior. Para calcular los coeficientes de difusión del arsénico, se usó un modelo cilíndrico homogéneo. Se establecieron las condiciones para resolver el modelo matemático y seleccionar las fronteras y el mecanismo de difusión. Los resultados mostraron coherencia con el aumento de concentraciones de arsénico (5, 10 y 15 mgL⁻¹) en la solución a 98°C durante 30 minutos de cocción. Los coeficientes de difusión promedios en la región superior fueron 1,45E-08, 1,49E-08 y 1,53E-08 m²s⁻¹ para concentraciones arsenicales de 5, 10 y 15 mgL⁻¹ respectivamente. Además, se observó que la concentración de arsénico se relacionaba con la distancia radial y la penetración en el tejido de la zanahoria, así como con la altura del corte. A 5 mgL⁻¹, la difusión fue menor que a 10 y 15 mgL⁻¹ para los mismos tiempos, ya que la velocidad de avance del arsénico disminuyó con menor concentración. En las tres regiones (superior, media e inferior), el contenido de arsénico bajó desde la periferia hacia el centro de la zanahoria, similar a otros estudios de difusión de solutos en alimentos. Parte de los resultados y metodología fue publicada en la revista HELIYON

Palabras clave: Arsénico, Coeficientes efectivos de difusión, modelo cilíndrico, transferencia de masa, zanahoria.

Abstract

This thesis aims to study the diffusion of arsenic in carrots. The specific objective was to measure how arsenic diffuses using Fick's law, with concentrations ranging from 5 to 15 mgL⁻¹ at a constant temperature. Whole carrots, with their skin, were cooked at 98°C in solutions with different levels of arsenic (5, 10, and 15 mgL⁻¹). The carrots were cut into three parts: upper, middle, and lower. To calculate the arsenic diffusion coefficients, a homogeneous cylindrical model was used. Conditions were established to solve the mathematical model and to select the boundaries and diffusion mechanism. The results showed consistency with the increasing arsenic concentrations (5, 10, and 15 mgL⁻¹) in the solution at 98°C during 30 minutes of cooking. The average diffusion coefficients in the upper region were 1.45E-08, 1.49E-08, and 1.53E-08 m²s⁻¹ for arsenic concentrations of 5, 10, and 15 mgL⁻¹, respectively. Additionally, it was observed that the arsenic concentration

was related to the radial distance and penetration into the carrot tissue, as well as the height of the cut. At 5 mgL^{-1} , diffusion was lower than at 10 and 15 mgL^{-1} for the same times, as the rate of arsenic advancement decreased with lower concentration. In all three regions (upper, middle, and lower), the arsenic content decreased from the periphery towards the center of the carrot, similar to other studies on solute diffusion in foods. Part of the results and methodology were published in the journal HELIYON.

Keywords: Arsenic, Effective Diffusion Coefficients, Cylindrical Model, Mass Transfer, Carrot.

Introducción

El problema de preparar alimentos en áreas donde el agua contiene arsénico no ha sido bien estudiado. Por eso es importante investigar cómo se difunde el arsénico en las zanahorias. Esto es relevante porque el arsénico, que es muy tóxico y puede concentrarse durante la cocción. Además, la presencia de arsénico en los alimentos preocupa por sus posibles efectos negativos en la salud pública (Khosravi-Darani et al., 2022; Shrivastava, 2021; Upadhyay et al., 2019).

El arsénico (As) se encuentra de forma natural en el suelo y en formaciones geológicas, y puede llegar a las aguas subterráneas por disolución o lixiviación. Las actividades industriales también han aumentado las concentraciones de arsénico en varios lugares. Como resultado, muchos países han registrado niveles de arsénico en el agua potable que superan los límites permitidos por las normas vigentes. Este elemento entra en la cadena alimentaria principalmente a través del consumo y cocción con agua contaminada, la absorción por cultivos irrigados con esa agua y la ingesta de organismos marinos (CIMA, 2013; Marchetti et al., 2021; Smedley & Kinniburgh, 2002).

En los sistemas alimentarios, la transferencia de moléculas y solutos pequeños ocurre mediante varios mecanismos, siendo la difusión molecular el principal proceso de transporte. La cuantificación y posterior modelación matemática que describe la difusión es necesario para entender tanto el movimiento del agua como la difusión de pequeñas moléculas y solutos en los alimentos, proporcionando resultados satisfactorios en ingeniería y procesos tecnológicos (Cussler, 2009; Saravacos & Maroulis, 2001; Tijksens et al., 2001).

Desarrollo

Se utilizaron zanahorias híbridas bienales del tipo Nantesa de un productor en Mendoza, Argentina. Dado que la zanahoria es un material biológico, fue difícil predecir cómo se difundiría el arsénico en su matriz. Por lo tanto, se usó el grado de terneza como punto final del ensayo, ya que no había otro método de referencia. El tiempo de cocción se determinó según el grado de terneza en las regiones superior, media e inferior, con un objetivo de $\leq 3,0 \text{ kg/m}^2$ (Galvez et al., 2018). Esto permitió suponer que las condiciones finales de cocción eran iguales para todas las zanahorias de un mismo lote y característica físico-biológicas semejantes. Se trabajó con tres concentraciones de arsénico: 5 , 10 y 15 mgL^{-1} . Las zanahorias enteras, con su piel, se cocinaron a $98^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ en un baño termostatzado Technicon Autoanalyzer II con agitación a 1150 rpm .

La solución de arsénico se preparó a partir de una solución madre de 1000 mgL^{-1} de arsénico, que contenía $1,320 \text{ g}$ de trióxido de diarsénico (As_2O_3) y $4,000 \text{ g}$ de NaOH , y luego se diluyó con agua destilada (resistividad 100 mOhms) hasta 1 L (Rice et al., 2012). En cada ensayo se usaron 15 zanahorias y se tomaron 9 muestras de cada zanahoria para determinar el arsénico total. La cantidad de arsénico en la zanahoria se evaluó en función de la concentración de la solución de arsénico durante la cocción, manteniendo la temperatura constante, y se extrajeron tres zanahorias en cada intervalo de tiempo. Las zanahorias se cortaron para obtener muestras según la altura del corte (longitud de la zanahoria) y la distancia radial. La Figura 1 muestra la secuencia de cortes para la muestra de la región superior, y se siguió el mismo procedimiento para las muestras de las regiones media e inferior.

Antes de determinar el arsénico, se realizó una mineralización ácida a las muestras de zanahoria, y luego se midió el arsénico total en un espectrofotómetro de absorción atómica Unicam 929, usando el método estandarizado 3114.C de generación continua de hidruro/espectrometría de absorción atómica (Rice et al., 2012). Antes de sumergir las zanahorias en la solución de arsénico, se recubrieron los extremos con pintura asfáltica impermeable al agua para evitar la transferencia longitudinal del soluto durante la cocción.

La codificación en las leyendas de las figuras corresponde a una muestra (d1, d2 o d3) de una región específica de la zanahoria (superior, media o inferior). Por ejemplo, "d1" se refiere a la porción radial próxima a la parte exterior de la pulpa de zanahoria en una región determinada, como se muestra en la Figura 1.

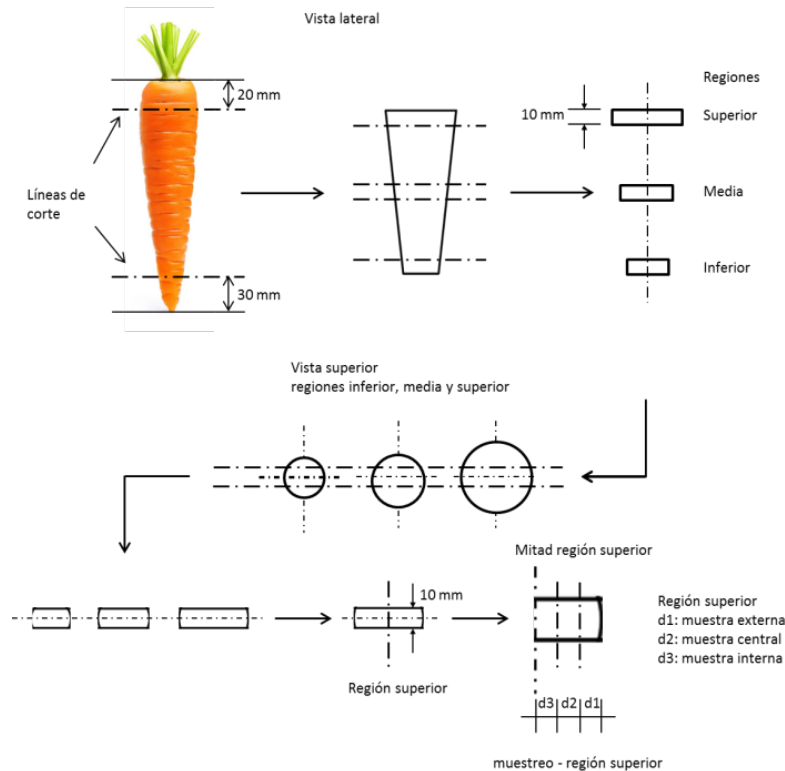


Figura 1. Secuencia de cortes para la obtención de muestras.

Se realizó una aproximación del modelo cilíndrico sólido semi-infinito considerando al cuerpo geométrico homogéneo en su totalidad, sin discriminar las partes fisiológicas principales de la zanahoria (*xilema* y *floema*).

El cilindro considerado estuvo compuesto por pulpa en su totalidad. La zanahoria cuenta con una concentración inicial de arsénico y su superficie estuvo expuesta a una concentración de solución arsenical constante, C_s .

El modelo cilíndrico se basó en los siguientes supuestos.

1. La difusión molecular es el único mecanismo de transporte dentro del sólido, de manera que se desprecia transporte convectivo ($v_x=v_y=v_z=0$).
2. La difusión se considera sin generación de sustancias por reacción química.
3. La pulpa de la zanahoria es homogénea e isotrópica con concentración inicial (c_i) uniforme.
4. La difusión molecular es unidireccional.
5. La superficie adquiere instantáneamente la concentración de la solución arsenical en el momento de inmersión de las zanahorias en la misma, debido a la gran agitación (1150 rpm) del líquido rodeando las superficies (elevado número de Biot).

$$C_i(x_i, t) = C_{i(x_{sup})} = C_{soluc} ; t > 0$$

6. Se considera proceso isotérmico.

En Figura 2 se muestra el modelo cilíndrico macizo para la muestra región superior.

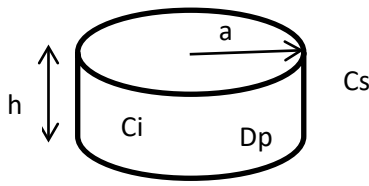


Figura 2. Modelo cilindro macizo.

Donde:

Cs: concentración de arsénico en la superficie externa de la zanahoria en [$\mu\text{g/g As}$].

Ci: concentración inicial de arsénico promedio en [$\mu\text{g As/g}$ de zanahoria], valor hallado de las muestras obtenidas de 27 zanahorias.

Dp: coeficiente de difusión de pulpa en [m^2s^{-1}].

a: radio de pulpa de la región considerada (superior, media o inferior) en [m].

h: altura de las porciones superior, medio e inferior en [m].

El modelo matemático aplicado en esta investigación fue extraído de (Carslaw & Jaeger, 1959), anteriormente se trabajó en un modelo de placa delgada (Galvez et al., 2024).

Aplicando la segunda ley de Fick para un gradiente de concentración en una sola dirección, la variación de la concentración en el tiempo se puede calcular con la siguiente ecuación en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

La cual describe los cambios de la concentración con las variables temporal t y espacial r. Donde Dp es el coeficiente de difusión de la pulpa asumido constante durante el proceso. La ecuación 1 está sujeta a las siguientes condiciones: inicial y de frontera:

$$\text{CI: } C = 0; 0 \leq r \leq a; t = 0 \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$\text{CF: } C = C_s; r = a; t > 0$$

La solución general de la ecuación 1 con la condición: inicial y de frontera de la ecuación 2 es:

$$C = C_s - \frac{2C_s}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_p \alpha_n^2 t}}{\alpha_n} \frac{J_0(r \alpha_n)}{J_1(a \alpha_n)} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde los valores propios, α_n son las raíces positivas de $J_0(a, \alpha_n) = 0$

La concentración volumétrica promedio de la ecuación 3 es:

$$\langle C \rangle = \frac{2}{a^2} \int_0^a r C dr \quad \text{Ecuación (4)}$$

Resolviendo la integral

$$\langle C \rangle = C_s \left(1 - \frac{4}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_p \alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \right) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Los valores de los coeficientes de difusión promedio se calcularon de la ecuación 5 con los datos experimentales volumétricos de concentración de arsénico y radio promedio de las regiones superior, medio e inferior en cada intervalo de tiempo.

Limitaciones del método usado

- Se consideró a la pulpa como isotrópica y homogénea, cuando en realidad tienen configuraciones fisiológicas distintas. A fin de resolver el modelo difusional en la varias publicaciones consultadas (Maldonado et al., 2011; Maldonado & Perez, 2014; Maldonado & Zuritz, 2003, 2004) se utilizó la resolución de la 2° ley de Fick que determina un coeficiente de difusión Dp para la pulpa.
- Se aplica a un determinado rango de temperatura y concentración de arsénico.

Resultados

Se realizó el blanco del ensayo midiendo la concentración de arsénico en zanahorias sin someterlas a cocción a fin de verificar el contenido inicial del mismo. Los datos experimentales representan el valor promedio de tres repeticiones expresadas en microgramo de arsénico total por gramo de zanahoria ($\mu\text{gAs/g}$ zanahoria). A éstos se les descontó el contenido inicial de arsénico. El contenido de arsénico igual a $0,127 \mu\text{g/g}$ zanahoria representa el valor promedio de 243 muestras analizadas, obtenidas de 27 zanahorias crudas antes de iniciar los ensayos, dada la variabilidad biológica de las zanahorias.

En la Tabla 1 se presentan valores de los coeficientes de difusión efectivos de arsénico de las regiones superior, media e inferior en pulpa de zanahoria para los tres tratamientos a una temperatura de 98°C .

| Región | 5 mgL^{-1} | | | 10 mgL^{-1} | | | 15 mgL^{-1} | | |
|----------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|
| | m^2s^{-1} | r^2 | RMSE | m^2s^{-1} | r^2 | RMSE | m^2s^{-1} | r^2 | RMSE |
| Superior | 1,45E-08 | 0,9957 | 0,0463 | 1,49E-08 | 0,9713 | 0,0618 | 1,53E-08 | 0,9858 | 0,0466 |
| Medio | 1,51E-08 | 0,9868 | 0,0540 | 1,80E-08 | 0,9954 | 0,0186 | 1,88E-08 | 0,9639 | 0,0747 |
| Inferior | 1,96E-08 | 0,9978 | 0,0172 | 1,96E-08 | 0,9842 | 0,0393 | 1,97E-08 | 0,9949 | 0,0249 |

Tabla 1. Coeficientes efectivos promedio de difusión (m^2s^{-1}) en modelo cilindro macizo homogéneo.

Del análisis de Tabla 1 se observó que los valores de D_p aumentaron al incrementar la concentración de arsénico de la solución a una temperatura constante de 98°C durante la cocción de las zanahorias.

Se observó que al aumentar el gradiente de concentración de arsénico aumentó la velocidad de avance de las moléculas de arsénico, lo cual también fue corroborado por Maldonado et al. (2003). Los valores hallados de difusividad de arsénico en zanahoria estuvieron en el orden de $1,45\text{E}-08$ a $1,97\text{E}-08 \text{m}^2\text{s}^{-1}$, estos fueron consistente con lo hallado por Melquiades et al. (2009), en procesos de hidratación o rehidratación con agua destilada en zanahorias peladas y cortadas en placas entre $3,46\text{E}-10$ a $4,59\text{E}-10 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ en el rango de temperaturas entre $40-80^\circ\text{C}$ (Melquiades et al., 2009).

Por su parte, Zambrano et al. (2007) reportó coeficientes de difusión de agua entre $6,11\text{E}-09$ a $3,18\text{E}-09 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ a temperaturas entre $50-93^\circ\text{C}$ para zanahorias liofilizadas y rehidratadas con agua y soluciones de cloruro sódico y ácido ascórbico. Della Rocca et al. (2014) hallaron un valor del coeficiente de difusión efectiva del agua de $1,57\text{E}-9 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ por Osmodehidrocongelación, deshidratando las zanahorias en inmersión de soluciones de sacarosa y cloruro sódico (Della Rocca et al., 2014; Zambrano et al., 2007). Ambos valores son consistentes con los hallados en este trabajo.

También los coeficientes de difusión reportados en la Tabla 1 son consistentes con Saravacos y Maroulis (2001) quienes hallaron valores típicos de difusividad de humedad de varios productos alimenticios a distintas temperatura, entre ellos para zanahoria: $2,00\text{E}-10 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ a 30°C , de $2,20\text{E}-12$ a $7,46\text{E}-09 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ para 20°C y 100°C (Saravacos & Maroulis, 2001).

Por su parte esto valores son menores que los hallados por Matusek et al. (2002) para difusión de azúcares en zanahorias, cuyos valores fueron del orden de $10-11 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ lo cual es consistente dado que la masa molecular de los azúcares es mucho mayor que la del arsénico (Matusek & Merész, 2002).

Conclusiones

Se cuantificó el fenómeno de difusión en la zanahoria a la temperatura de 98°C a las concentraciones de arsénico de 5, 10 y 15 mgL^{-1} . Los coeficientes efectivos promedios de difusión variaron con las concentraciones de arsénico y los valores hallados para las regiones superior, medio e inferior fueron de $1,45\text{E}-08$; $1,51\text{E}-08$ y $1,96\text{E}-08 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ para la concentración de As de 5mgL^{-1} , $1,49\text{E}-08$; $1,80\text{E}-08$ y $1,96\text{E}-08 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ para la concentración de As de 10mgL^{-1} y de $1,53\text{E}-08$; $1,88\text{E}-08$ y $1,97\text{E}-08 \text{m}^2\text{s}^{-1}$ para solución arsenical de 15mgL^{-1} .

Se observó una correspondencia de las concentraciones de arsénico con la distancia radial y avance de penetración de la solución arsenical en el tejido de la zanahoria y la altura del corte realizado en la muestra. En las tres regiones; superior; media e inferior se observaron comportamientos similares donde el contenido de arsénico descendió desde la periferia hacia el centro de la zanahoria, consistente con los datos de los coeficientes de difusión calculados, donde el coeficiente efectivo de difusión en la región central fue menor que el distancia radial hacia afuera de la zanahoria.

Actualmente, en el avance de la Tesis, se está trabajando en el desarrollo de un modelo cilindro compuesto.

Referencias

- Carslaw, H. S., & Jaeger, J. C. (1959). *Conduction of heat in solids*. Clarendon press.
- CIMA. (2013). Arsénico en agua. In *Agua + Humedales*. <https://www.funintec.org.ar/contenidos/aguahumedales-es-el-primer-libro-de-la-serie-futuros/>
- Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press.
- Della Rocca, P., Roche, L., Languasco, J., & Mascheroni, R. %J R. T. y C. (2014). *Modelado de la Cinética de Conservación de Zanahoria (Daucus Carota) por Osmodehidrocongelación*. 24, 141–159.
- Galvez, O. D., Maldonado, M. B., Affranchino, G., & Perez, R. C. (2018). *Resultados parciales en estudios de difusión de arsénico en Daucus carota sp.*
- Galvez, O. D., Maldonado, M. B., Vargas, M. C., Affranchino, G., & Pacheco, J. I. G. %J H. (2024). *Estimation of diffusion coefficients during carrots cooking in arsenious solution at different temperatures*. 10(2).
- Khosravi-Darani, K., Rehman, Y., KATSOYIANNIS, I., Kokkinos, E., & ZOUBOULIS, A. (2022). *Arsenic Exposure via Contaminated Water and Food Sources*. *Water*, 14 (12), 1884.
- Maldonado, M. B., & Perez, R. C. (2014). *A theoretical model of the diffusion process to spherical and isotropic fruits*.
- Maldonado, M. B., & Zuritz, C. A. (2003). Modelación matemática del proceso de tratamiento con hidróxido sódico de aceitunas verdes de mesa. *Grasas y Aceites*, 54(2), 180–187.
- Maldonado, M. B., & Zuritz, C. A. (2004). Difusión de sodio durante el tratamiento alcalino de aceitunas variedad Aloreña. *Grasas Aceites*, 55, 409–414.
- Maldonado, M. B., Zuritz, C. A., Wuilloud, R. G., Bageta, C. R., Terreni, J., & Sánchez, M. J. (2011). A simple model of the diffusion phenomena taking place during the debittering process of green table olives. *Grasas y Aceites*, 62(1), 39–48.
- Marchetti, M. D., Tomac, A., & Perez, S. %J R. A. de S. P. (2021). *Perfil de riesgo para la inocuidad de alimentos: presencia de arsénico en Argentina*. 13, 191–200.
- Matussek, A., & Merész, P. %J P. P. C. E. (2002). *Modelling of sugar transfer during osmotic dehydration of carrots*. 46(1–2), 83–92.
- Melquíades, Y. I., López, C., & Rosas, M. E. (2009). Estudio de la cinética de rehidratación de zanahoria (Daucus Carota) deshidratadas. *Información Tecnológica*, 20(3), 65–72.
- Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 10). American public health association Washington, DC.
- Saravacos, G. D., & Maroulis, Z. B. (2001). *Transport properties of foods*. CRC Press.
- Shrivastava, A. (2021). *Dietary Arsenic Exposure: Sources and Risks*. 95–125.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568.
- Tijsskens, L. M. M., Hertog, M., & Nicolaï, B. M. (2001). *Food process modelling* (Vol. 59). Woodhead Publishing.
- Upadhyay, M. K., Shukla, A., Yadav, P., & Srivastava, S. %J F. chemistry. (2019). *A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products*. 276, 608–618.
- Zambrano, M. L., Rodríguez, D. B., & Álvarez, A. (2007). Estudio cinético y de superficie de respuesta para la rehidratación de zanahorias (Daucus carota) liofilizadas. *Información Tecnológica*, 18(4), 47–56.