

**Difusión de sodio en aceitunas verdes durante el tratamiento alcalino.
II: efecto de la temperatura de la lejía**

Por C.A. Zuritz*, M.B. Maldonado y A.D. Gascón

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

RESUMEN**Difusión de sodio en aceitunas verdes durante el tratamiento alcalino II: efecto de la temperatura de la lejía.**

Se cuantificó la difusión de sodio en aceitunas verdes variedad Arauco (Criolla) durante el tratamiento alcalino con lejía de 2,25%, a 15, 20 y 25 °C. Los datos experimentales se correlacionaron con la ecuación: $C=C_1 + P_0 \times e^{-P_1 X} \times \sinh(P_2 t) \times e^{P_3 T_e}$ (X=distancia de difusión, t=tiempo, Te=temperatura de tratamiento) y con ésta se calcularon los gradientes de concentración de sodio (dC/dX). Para alcanzar el mismo gradiente de concentración final, se requirieron 23 horas a 15 °C y 7 horas a 25 °C. Igualando los gradientes de concentración final al del tratamiento a 20 °C, los procesos a 15 °C y 25 °C se podrían finalizar a las 15 y 4,5 horas respectivamente. Esto confirmaría cuantitativamente la importancia de controlar la temperatura de la lejía en el tratamiento alcalino.

PALABRAS-CLAVE: Aceitunas verdes – Difusión – Sodio – Temperatura - Tratamiento alcalino - Variedad Arauco/Criolla.

SUMMARY**Sodium diffusion in green olives during the debittering. II: effect of lye temperature.**

The diffusion of sodium in green olives, variety Arauco/Criolla was quantitatively measured during the debittering process with lye of 2,25%, at 15, 20 y 25 °C. The experimental data were correlated with the equation: $C=C_1 + P_0 \times e^{-P_1 X} \times \sinh(P_2 t) \times e^{P_3 T_e}$ (X=diffusion distance, t=time, Te=treatment temperature) and this equation was used to calculate the sodium concentration gradients (dC/dX). Were required 23 hours at 15 °C and 7 hours at 25 °C in order to attain the same final concentration gradient. Matching the final concentration gradients with that of the treatment at 20 °C, the treatments at 15 and 25 °C could be ended at 15 and 4,5 hours respectively. These findings quantitatively corroborate the significance of controlling the lye temperature.

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

1. INTRODUCCION

Durante del proceso de fermentación de aceitunas verdes, una de las operaciones fundamentales es el tratamiento de los frutos con solución diluida de sosa o lejía. Esta tiene el objeto de eliminar el glucósido amargo llamado oleuropeína descubierto por

Bourquelot Vintilesco (1908). La oleuropeína puede ser hidrolizada enzimáticamente en forma natural, o por la acción del hidróxido de sodio. (Marsilio y col., 1996 b; Marsilio y Lanza, 1998).

El tiempo de tratamiento alcalino y el grado de penetración de la sosa depende de la concentración de la misma, de la temperatura de tratamiento, la variedad y el tamaño de los frutos, además de otros factores como el estado de madurez, la relación fruto lejía durante el tratamiento, la situación del cultivar, etc. (Kopsidas, 1991; Barranco y col., 1997)

A mayor concentración y temperatura de la lejía, es decir cuanto más enérgico es el tratamiento alcalino, más acentuada es su acción sobre la epidermis, tornándola más permeable. Samish y col. (1966) manifestaron que un tratamiento con álcali caliente aumentaba la velocidad de fermentación de las aceitunas verdes. Esto se debería a que el tratamiento con lejía a mayor temperatura mejora significativamente la tasa de fermentación de las aceitunas como consecuencia de un incremento en la permeabilidad (Juven y col., 1968)

Scincalopore y Longone (1984), estudiaron el efecto de la temperatura de la lejía en la preparación de aceitunas, y hallaron que el aumento de la temperatura incrementaba el ablandamiento, disminuía los contenidos de azúcares y 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 (Rodríguez de la Borbolla y Alcalá y Rejano, 1978).

Son varios los estudios realizados sobre el tratamiento alcalino, pero, como indican Scincalopore y Longone (1984), son pocos los trabajos que han evaluado el efecto de la temperatura sobre las características de la pulpa de las aceitunas endulzadas. Tampoco se conocen estudios sobre los efectos de la temperatura en la difusión de sodio.

El objetivo del presente trabajo es evaluar cuantitativamente el efecto de la temperatura sobre la difusión de sodio en aceitunas de la variedad Arauco o Criolla (la principal variedad industrializada en la pro-

vincia de Mendoza) durante el tratamiento alcalino a una concentración constante de NaOH. El mismo es parte de un estudio más amplio de los fenómenos de difusión que gobiernan el proceso de elaboración de aceitunas de mesa, en función de las distintas variables que participan en las diferentes etapas del mismo.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Toma de muestras

Se utilizaron aceitunas de la variedad Arauco (variedad que representa un 80 a 90 % de la aceituna industrializada en Mendoza), cosechadas en el estado de madurez óptima industrial, correspondiente a un índice de madurez (I.M.) entre 1 y 2 (Fernández y col., 1991). Se conformó una muestra general de 15 Kg de tamaño uniforme cuyas dimensiones fueron: peso=5,89g, $\sigma=0,59g$, diámetro ecuatorial=1,90cm, $\sigma=0,08cm$, longitud=2,83cm, $\sigma=0,20cm$. El hueso presentó las siguientes características: peso=0,88g, $\sigma=0,11g$, diámetro ecuatorial=0,93cm, $\sigma=0,05$ cm, longitud=2,14cm, $\sigma=0,13$ cm. De la misma se separaron bloques de 50 aceitunas cada uno, los que se introdujeron en tres bidones plásticos conteniendo 7 litros de solución de hidróxido cada uno, con concentración de 2,25% (p/v). La concentración de NaOH se mantuvo constante durante los experimentos. Cada bidón se mantuvo a una temperatura constante, en cámaras de temperatura controlada durante el proceso de tratamiento alcalino. Las temperaturas estudiadas fueron de 15, 20 y 25 °C. Luego de agregadas las aceitunas, las soluciones se mantuvieron en permanente agitación suave con agitadores magnéticos. El punto final del cocido se consideró cuando la sosa penetró hasta $\frac{3}{4}$ de la pulpa, determinado visualmente por reacción colorimétrica con fenoltaleína.

Para obtener las muestras para análisis se extrajeron cinco (5) aceitunas (quintuplicado) en cada intervalo de tiempo y concentración de lejía. A tal efecto, se introdujo en cada aceituna un tubo de vidrio de 0,5 cm de diámetro interno, biselado 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 dependió de la duración de cada tratamiento y se indica en la siguiente tabla.

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 ± 5 °C durante 24 horas y se calcinaron en mufla a 550 ± 25 °C hasta cenizas totalmente blancas.

Las cenizas se recogieron cuantitativamente con 2 ml de solución de HCl (libre de sodio) al 50% 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 NaCl.

El contenido inicial de sodio en las aceitunas se midió usando la misma técnica.

2.3. Procesamiento de los datos

Los datos experimentales se ajustaron con una correlación no lineal múltiple usando el método de Marquardt-Levenburg, implementado en el software PSI-Plot de Poly Software International, Ltd.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales se presentan en las Tablas II, III y IV, para los tratamientos con soluciones de NaOH al 2,25 % a 15, 20 y 25 °C respectivamente. Estas muestran los valores promedio de las cinco repeticiones, expresados en miliequivalentes de sodio por gramo de aceituna (meq-Na/g-aceituna). Las distancias consignadas representan el punto medio de los cortes, medidos desde el epicarpio hacia el hueso. Se consideró como tiempo cero (0) o inicial al momento de colocar las aceitunas en las soluciones de tratamiento. El contenido de sodio igual a 0,0085 meq-Na/g-aceituna, expresa el valor promedio de cuarenta (40) muestras obtenidas de diez (10) aceitunas, analizadas antes de iniciar los tratamientos (tiempo cero).

Los datos experimentales se correlacionaron con la distancia de penetración de la lejía, el tiempo y la temperatura de tratamiento alcalino, con la ecuación que se presenta a continuación, para un intervalo de confianza del 95 %.

$$C = C_1 + P_0 \times e^{-P_1 X} \times \sinh(P_2 t) \times e^{P_3 T_e} \quad (1)$$

Donde

C_1 = concentración inicial de sodio en la pulpa (0.0085 meq-Na/g-aceituna).

X = distancia media de los cortes, medidos desde la periferia hacia el hueso (mm)

t = tiempo de muestreo (h)

T_e = temperatura (°C)

Los parámetros P_0 , P_1 , P_2 y P_3 tomaron para la ecuación los siguientes valores.

Parámetro	Valor
P_0 :	2,202 E-1
P_1 :	3,288 E-1
P_2 :	1,628 E-2
P_3 :	1,215 E-1

Para la ecuación propuesta, el ajuste dio un coeficiente de correlación, $r=0.94$.

La ecuación (1) con los parámetros P_0 , P_1 , P_2 y P_3 permite predecir las concentraciones de sodio en aceitunas de la variedad Arauco/Criolla, durante el proceso de tratamiento alcalino con lejía de concentración constante al 2,25%, en función de la temperatura y la distancia de penetración, dentro de los rangos estudiados. La Figura 1 muestra los valores experimentales y los estimados según la ecuación (1) para el tratamiento con 2,25 % de NaOH a 25 °C.

Los datos de las Tablas II, III y IV muestran que los tiempos de tratamiento fueron función inversa de las temperaturas de las soluciones de NaOH. Esto también ha sido experimentado por otros autores (Scianclepore y Longone, 1984; Rejano Navarro y col., 1983), que ensayaron el tratamiento alcalino a distintas temperaturas.

Comparando el valor promedio de los cuatro cortes para el tiempo final del tratamiento alcalino (23,8 y 7 horas respectivamente); esto es, 0,27 meq-Na/g-aceituna a 15 °C; 0,20 meq-Na/g-aceituna a 20 °C y

Tabla I
Número de muestras analizadas por tratamiento.

Temperatura de Tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (hs)	N° de intervalos de toma de muestra	N° de muestras
15	23	7	140
20	8	8	160
25	7	8	160

Tabla II
Concentraciones de Na total en meq-Na/g-aceituna de la variedad Arauco desamarizadas con 2,25% de sosa a 15 °C

Tiempo (Hs)	Distancias medias de las muestras (mm)			
	0,58	1,73	2,89	4,04
0,00	0,0085	0,0085	0,0085	0,0085
6,15	0,1121	0,0639	0,0283	0,0170
9,40	0,2197	0,0713	0,0329	0,0200
11,15	0,2335	0,1259	0,0854	0,0287
15,00	0,2974	0,2691	0,2105	0,1213
23,00	0,3495	0,3235	0,2385	0,1698

Tabla III
Concentraciones de Na total en meq-Na/g-aceituna de la variedad Arauco desamarizadas con 2,25% de sosa a 20 °C

Tiempo (Hs)	Distancias medias de las muestras (mm)			
	0,58	1,73	2,89	4,04
0,00	0,0085	0,0085	0,0085	0,0085
1,00	0,0801	0,0336	0,0116	0,0091
2,15	0,1727	0,0566	0,0220	0,0164
3,50	0,1833	0,0708	0,0393	0,0230
5,15	0,2189	0,1146	0,0554	0,0244
6,00	0,2397	0,1545	0,0987	0,0343
7,00	0,2504	0,1737	0,1189	0,0453
8,00	0,2710	0,2491	0,2177	0,0590

Tabla IV
Concentraciones de Na total en meq-Na/g-aceituna de la variedad Arauco desamarizadas con 2,25% de sosa a 25 °C

Tiempo (Hs)	Distancias medias de las muestras (mm)			
	0,58	1,73	2,89	4,04
0	0,0085	0,0085	0,0085	0,0085
1	0,0859	0,0420	0,0185	0,0112
2	0,1642	0,0850	0,0579	0,0210
3	0,2260	0,1402	0,0619	0,0290
4	0,2416	0,1716	0,0891	0,0392
5	0,2976	0,2644	0,1827	0,1083
7	0,4127	0,3009	0,2766	0,1465

0,29 meq-Na/g-aceituna para 25 °C, puede observarse que el tratamiento a menor temperatura prácticamente iguala en concentración de sodio al de mayor temperatura, pero tarda más del triple de tiempo que este último. Este alargamiento del tiempo de tratamiento a menor temperatura es poco práctico en la elaboración de aceitunas de mesa, donde se busca la optimización de los procesos en función del tiempo.

La variación de la concentración de sodio en la pulpa, durante el tratamiento alcalino, se puede evaluar en términos de los gradientes de concentración, derivando la ecuación (1) con respecto a la distancia de penetración (X):

$$-\left(\frac{dC}{dX}\right) = P_0 * P_1 * e^{(-P_1 * X)} * \operatorname{senh}(P_2 * t) * e^{(P_3 * T_c)} \quad (2)$$

Usando la ecuación (2) se pueden calcular los gradientes de concentración de sodio en la pulpa, en función del tiempo de tratamiento, de la distancia de penetración y la temperatura de la solución, como se muestra en las figuras a continuación.

En la Figura 2 se muestran los gradientes de concentración para 2:00, 4:00 y 6:00 horas de tratamiento a 15, 20 y 25 °C.

Se puede observar que para los mismos tiempos de tratamiento, el gradiente a 25 °C es mucho mayor que a 20 y 15 °C, y a su vez que, si bien el gradiente a 20 °C es mayor que el de 15 °C, la diferencia entre estos últimos es menor que la que se establece entre los gradientes a 20 y 25 °C. Sin embargo, también es conveniente resaltar que a diferentes tiempos de tratamiento, los gradientes a distintas temperaturas pueden prácticamente igualarse, como por ejemplo lo muestran las curvas de 15 °C a las seis horas, de 20 °C a las cuatro horas y de 25 °C a las dos horas de tratamiento.

Como se mencionó anteriormente para los promedios de concentración de los cuatro cortes en el

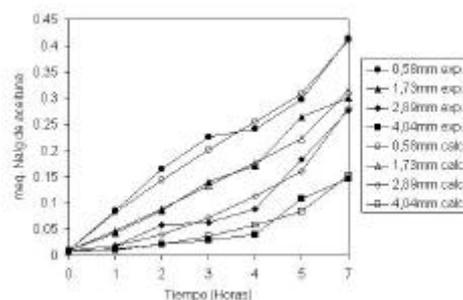


Figura 1
Concentraciones experimentales y estimadas de sodio (meq-Na/g-aceituna) en función del tiempo y distancias medias. Tratamiento con solución de 2,25% de NaOH a 25 °C.

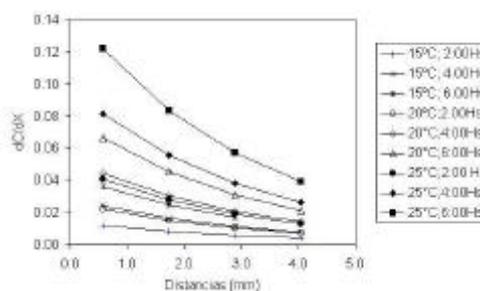


Figura 2
Gradientes de concentración de sodio a 2:00, 4:00 y 6:00 horas de tratamiento con solución de 2,25% de NaOH a 15 °C, 20 °C y 25 °C.

tiempo final de tratamiento alcalino, el gradiente de concentración en el tratamiento a 15 °C iguala al de 25 °C, pero tarda más del triple de tiempo que éste. Ambos gradientes son mayores que el de 20 °C para

el tiempo final de tratamiento alcalino. Tal como se muestra en la Figura 3.

Si tomamos como referencia el tratamiento a 20 °C, como el proceso apropiado de tratamiento alcalino, teniendo en cuenta el gradiente final de concentración a las 8 horas, podemos igualar a éste los gradientes de los procesos a 15 y 25 °C, para obtener los tiempos de tratamiento adecuado a tales temperaturas. Como se muestra en la Figura 4, podrían haberse considerado finalizados los tratamientos de 15 °C, a las 15 horas, y de 25 °C, a 4,5 horas, limitando de esta manera un tiempo excesivo de proceso. En particular para el tratamiento a 25 °C, se evitaría un tratamiento excesivo que podría comprometer la textura de las aceitunas, atento a que el proceso de difusión es muy rápido y excediendo el tratamiento aún en un corto tiempo, se puede presentar el problema mencionado.

El fenómeno descrito podría relacionarse con el efecto que tiene la temperatura de la lejía en la velo-

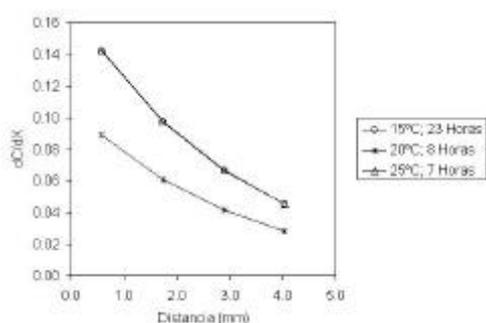


Figura 3
Gradientes de concentración al final del tratamiento alcalino con solución de 2,25% de NaOH a 15 °C, 20 °C y 25 °C.

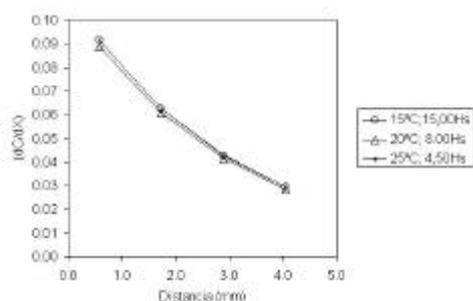


Figura 4
Gradientes de concentración al tiempo final estimado de tratamiento alcalino con solución de 2,25% de NaOH a 15 °C, 20 °C y 25 °C.

cidad de reacción del hidróxido de sodio sobre los componentes de la cutícula cerosa del epicarpio y demás componentes de la pared celular (Marsilio y col., 1996 a), y por ende con su influencia en la permeabilidad de la epidermis durante el tratamiento alcalino.

4. CONCLUSIONES

1. Se ha cuantificado la difusión de sodio en aceitunas de la variedad Arauco (Criolla) durante el tratamiento alcalino con lejía al 2,25%, a 15, 20 y 25 °C.

2. Los datos experimentales se correlacionaron con la distancia (X), el tiempo (t) y la temperatura (Te) de penetración, a través de la ecuación ($r > 0,94$): $C = C_1 + P_0 \times e^{-P_1 X} \times \sinh(P_2 t) \times e^{P_3 T_e}$, que permite predecir los perfiles de concentración de sodio en función de las variables estudiadas.

3. Usando la ecuación anterior, se calcularon los gradientes de concentración de sodio en la pulpa (dC/dX).

4. Para tiempos iguales, los gradientes de concentración de sodio son mayores a medida que aumenta la temperatura de tratamiento.

5. A diferentes tiempos de tratamiento, los gradientes pueden casi igualarse para las distintas temperaturas.

6. El gradiente de concentración de sodio del tratamiento a 15 °C iguala al de 25 °C, pero insume más del triple de tiempo que éste.

7. Igualando los gradientes de concentración de sodio de los procesos a 15 °C y 25 °C al del tratamiento a 20 °C, podrían haberse finalizados aquellos a las 15 y 4,5 horas respectivamente, limitando así un tiempo excesivo de proceso.

8. Los gradientes establecidos confirmarían cuantitativamente la importancia de controlar la temperatura del tratamiento alcalino tanto al inicio como durante el proceso.

AGRADECIMIENTOS

Laboratorio de la Escuela Homero Mansi, Establecimiento Olivícola Atilio Avena e Hijos S.A., Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

BIBLIOGRAFÍA

- Barranco, D., Fernández Escobar, D. y Rallo, L. (1997) El cultivo del olivo. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. Ediciones Mundi Prensa.
- Bourquelot V. 1908. *Comp. Rendus.* **147**, 533
- Fernández, M.H., Uceda Ojeda, M., García-Ortiz Rodríguez, A., Morales Bernardino, J., Friaiz Ruiz, L. y Fernández García, A. 1991. Apuntes: Elaboración de aceite de oliva de calidad. Junta de Andalucía Consejería de Agricultura y Pesca. 5/91, 36-38
- Juven B., Samish Z., Henis Y. y Jacobi Y. (1968). Mechanism of enhancement of lactic acid fermentation

- of green olives by alkali and heat treatments. *J. Appl. Bacteriol.* **31**, 200-207.
- Kopsidas, G.C. (1991) A regression analysis on the green olives debittering. *Grasas y Aceites* **42**, 401-403.
- Marsilio V. y Lanza B. 1998. Characterization of an oleuropein degrading strain of *Lactobacillus Plantarum*. Combined Effects of Compounds Present in Olive Fermenting Brines (Phenols, Glucose and ClNa) on bacterial activity. *J. Sci. Food Agric.* **76**, 520-524.
- Marsilio V., Lanza, B. y De Angelis, M. (1996 a) Olive Cell Wall Components: Physical and Biochemical Changes during Processing. *J. Sci. Food Agric.*, **70**, 35-43.
- Marsilio V., Lanza B. y Pozzi N. (1996 b). Progress in Table Olive Debittering: Degradation in vitro of Oleuropein and derivatives by *Lactobacillus plantarum*. *JAACS*, **73**, 593-597.
- Rodríguez de la Borbolla y Alcalá, J. M. y Rejano N., L. (1978). Sobre la preparación de aceitunas de estilo sevillano. El lavado de los frutos tratados con lejías. *Grasas y Aceites*, **29**, 281-291.
- Samish, Z., Cohen, S. y Luding, A. (1966). Methods for the preservation of olives. Israeli Patent Application N° 24907.
- Sciancalepore, V. y Longone V. (1984). Temperature of lye treatment during preparation of sevillan styles olives. *Grasas y Aceites*, **35**, 384-386.

Recibido: Junio 2002
Aceptado: Febrero 2003