

MODELO DE CORRELACIÓN ESPACIAL PARA OPTIMIZACIÓN VÍA SIMULACIÓN DE ACIDULACIÓN DE RESIDUOS ORGÁNICOS HÚMEDOS

(*SPATIAL CORRELATION MODEL FOR OPTIMIZATION VIA WET ORGANIC
WASTE ACIDULATION SIMULATION*)

Enrique C Ávila, Marlene Brizuela.

Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales “Ezequiel Zamora” UNELLEZ. Programa Estudios Avanzados. Subprograma Ciencias del Agro y del Mar. San Carlos-Estado Cojedes, Venezuela.

enriqcavila@gmail.com / marlenebrizuela@hotmail.com

Recibido: 07-10-2021/ Aceptado: 15-10-2021

RESUMEN

Esta investigación experimental exploratoria estocástica y determinística, en la modelación de correlación espacial para la optimización predictiva multifactor-multiobjetivo vía simulación de un acidificante-acidulante (mezcla de ácidos orgánicos carboxílicos), de aplicación en la conservación de residuos orgánicos no persistentes con alta humedad (R_{OnoP}-AH) de consumo animal, residuos estandarizado al 2 % de sal (NaCl) consumo animal estándar y 2 % de melaza de caña de azúcar; el acidulante como tecnología de control de variables indicadoras de cambios fisicoquímicos para la estabilización biológica de los R_{OnoP}-AH. El diseño de muestreo estadístico fue un Gaussiano IMSE optimal (GIMSEOp). Las restricciones de variabilidad de las respuestas de calidad en la optimización vía simulación son del tipo funciones de reglas difusas multimétrica: minimizar la acidez iónica (pH: índice de moles H⁺/litro) y la acidez titulable total (ATT: ml NaOH 1N), target el potencial redox (POR: mV) entre +0 y +200 mV y maximizar la capacidad buffer (CB: ml NaOH 1N±1ΔpH); bajo la hipótesis fisiológica de que un POR negativo cercano a cero (alejado de -450 mV) inhibe el metabolismo respiratorio de microorganismos (MRM) anaerobios y un POR cercanos a 0 mV (alejados de +850 mV) inhibe el MRM aerobios. La mezcla optima operativa de ácidos obtenida fue: 3,54 g de Citrato de Na (~33,43%), 0,63 g de Benzoato de Na (~5,95%), 3,44 ml de Acido Fórmico (~32,48%) y 2,98 ml de Ácido Acético (~28,14%), con una deseabilidad de calidad del acidulante de ATT: 281,6, CB: 174,3 POR: 28,6 y pH: 2,23. Validándose la mezcla óptima acidulante en R_{OnoP}-AH, con excelentes resultados, lográndose estabilizarlos biológicamente y almacenarlos al ambiente sin refrigeración ni biocidas, por periodos de más de 3 meses.

Palabras clave: Diseño experimental, Redox, Modelo, Optimización.

ABSTRACT

This exploratory stochastic and deterministic experimental research in spatial correlation modeling for multifactor-multiobjective predictive optimization via simulation of an acidifying-acidulant (mixture of carboxylic organic acids), for application in the conservation of non-persistent organic waste with high moisture (R_{OnoP}-AH) of animal consumption, waste standardized to 2 % salt (NaCl) standard animal consumption and 2 % sugar cane molasses; acidulant as a technology to control variables indicating physicochemical changes for the biological stabilization of R_{OnoP}-AH. The statistical sampling design was a Gaussian IMSE optimal (GIMSEOp). The variability constraints of the quality responses in the optimization via simulation used multimetric fuzzy rule functions: minimize the ionic acidity (pH: moles H⁺/liter ratio) and total titratable acidity (ATT: ml NaOH 1N), target the redox potential (POR: mV) between +0 and +200 mV and maximize buffer capacity (CB: ml NaOH 1N±1ΔpH); under the physiological hypothesis that a negative POR close to zero (away from -450 mV) inhibits anaerobic microorganism respiratory metabolism (MRM) and a POR close to 0 mV (away from +850 mV) inhibits aerobic MRM. The optimal operational acid mixture obtained was: 3.54 g Na Citrate (~33.43%), 0.63 g Na Benzoate (~5.95%), 3.44 ml Formic Acid (~32.48%) and 2.98 ml Acetic Acid (~28.14%), with an acidulant quality desirability of ATT: 281.6, CB: 174.3 POR: 28.6 and pH: 2.23. The optimal acidulant mixture was validated in R_{OnoP}-AH, with excellent results, being able to stabilize them biologically and store them in the environment without refrigeration or biocides, for periods of more than 3 months.

Keywords: Experimental design, Redox, Model, Optimization.

INTRODUCCIÓN

La contención del crecimiento y desarrollo de microorganismos es fundamentalmente imprescindible en la conservación de productos, subproductos y residuos orgánicos no persistentes en alimentación humana/animal, represión que debe realizarse preferiblemente sin gasto de energía ni uso de biocidas con potencialidades anti nutricional (alteración funcional, física, bioquímica y/o fisiológica) ni teratogénica; por ello es deseado el uso de productos acidificantes-acidulantes comestibles naturales de sistemas biológicos tales como los ácidos orgánicos carboxílicos, que ejercen mayor/menor respuesta inhibitoria a medida que se aumenta/disminuye la cantidad de ácidos agregado; significando esto que allí existe una correlación espacial estadística entre las respuestas a medida que se hacen más/menos distantes las variables independientes (Ávila, 2019).

La ventaja comparativa y competitiva de usar ácidos carboxílicos orgánicos como aditivos en alimentos, es que son acidificantes y a la vez acidulantes; una tecnología de bajo costo, utilidad práctica y fácil adopción.

Acidificantes porque controlan los factores o variables inductoras/inhedoras de cambios fisicoquímicos, bioquímicos y fisiológicos, tales como, acidez iónica (pH), la acidez titulable total (ATT), el potencial redox (POR: mV) y la capacidad buffer (CB); estos manejados y fundamentado en su torre redox (figura 1, anexo), donde la hipótesis es que un POR negativo cercano a cero (alejado de -450 mV) inhibe el metabolismo respiratorio de microorganismos (MRM) anaerobios y un POR cercanos a 0 mV (alejados de +850 mV) inhibe el MRM aerobios (Figura 1); debido fundamentalmente a la inhibición de las enzimas P450 aceptor de O₂ de la cadena respiratoria, en la membrana interna de la mitocondria (Ávila, 2019).

Acidulante, porque mejora características reológicas como la viscosidad, características hedónicas como la cinética emocional del sabor y la palatabilidad y, por otro lado, 1. Mejora la cinética de la funcionalidad del sistema digestivo, es decir de la actividad enzimática natural y la actividad enzimática de la flora microbiana natural y 2. Los ácidos son un nutriente de fuente energética alimentario y de fácil absorción/adsorción intestinal, fundamentalmente los ácidos grasos volátiles como el acético, fórmico, propiónico, butírico, láctico, caprónico, valérico, entre otros (Avila, 2019). Otros ácidos de importancia como acidulante son el ácido glucónico y ácido fosfórico, que además de acidificante, mejoran el rendimiento y morfología de la pared intestinal y microflora de animales jóvenes (3tres.com, 2020).

Por otro lado, lo holístico (multifactor-multiobjetivo) y la complejidad de comportamiento no lineal del fenómeno, supone una dificultad estadística para su modelación debido a las interdependencias multidireccionales que se pueden plantear en el espacio del diseño de muestreo estadístico (Ávila, 2019; SAS JMP Pro 16, 2020).

En este estado de variabilidad de correlación espacial multidireccional a partir de un epicentro, requiere aplicar herramientas estadísticas de modelación especiales que faciliten y tomen en cuenta esta condición de correlación espacial así como la heterogeneidad espacial en los diseños de muestreo estadístico y, para ello, SAS JMP Pro 16 (2020) y ArcGis-Pro (2020), recomiendan modelación de correlación espacial, para lo cual se puede utilizar (probar), bien la estructura de correlación Gaussiana o la Cubica. La gaussiana permite asegurar que la correlación entre dos respuestas sea siempre distinta de cero, independientemente de la distancia entre los puntos y La cúbica permite asegurar que la correlación entre dos respuestas sea nula para los puntos suficientemente alejados.

Para los ácidos utilizados, el epicentro del diseño de muestreo estadístico es el pK de cada ácido, ya que es la referencia donde se asegura que el 50% del producto está en forma de su sal acida y 50% como acido ionizado molecularmente disponible; por qué esto, porque es la sal del ácido quien tiene capacidad de penetrar las membranas biológicas, facilitado adicionalmente por el efecto perturbador del ácido sobre la estructura cuaternaria de la membrana y, luego la sal acida al disociarse dentro de la célula (citoplasma y del citosol), el ácido liberado ejerce el poder regulador de los factores internos celulares que controlan cambios fisicoquímicos, bioquímicas y fisiológicas, factores tales como la acidez iónica (pH), la acidez titulable total (ATT), el potencial redox (POR: mV) y la capacidad buffer (CB) (Ávila, 2019).

Al respecto, conforme el pH en una solución disminuye por debajo del pKa de cada ácido, es mejor como control bacteriostático ya que la forma no disociada (nd) de los ácidos aumenta, donde la estimación de los ácidos en su forma no disociada (sal acida, nd) se estima por la siguiente fórmula.

$$mmol \text{ ácido } nd = \frac{mmol \text{ ácido}}{\frac{10^{-pKa}}{10^{-pH}}} + 1 \quad (Ec-1)$$

Basado en la problemática planteada, la investigación enfocó como objetivo general ajustar con modelo de correlación espacial la creación de un acidificante-acidulante

orgánico y optimizar vía simulación (usando un simulador comercial, con interfaz gráfica interactiva), donde la tecnología de acidificación-acidulación es utilizada para la estabilización de ROnoP-AH.

MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación es de la forma experimental exploratoria estocástica y determinística, en la modelación para la optimización predictiva multifactor-multiobjetivo vía simulación de un acidificante-acidulante, de aplicación en la conservación de residuos orgánicos no persistentes con alta humedad (ROnoP-AH) de consumo animal, se desarrolló en el Laboratorio de Ingeniería y Tecnología de Alimentos de la UNELLEZ San Carlos.

Para el cumplimiento del objetivo general de la investigación, se desarrollaron las siguientes fases operativas experimentales:

1. Generación de un arreglo de muestreo de tratamientos usando el algoritmo Proceso Gaussiano IMSE Optimal del software SAS JMP 8 (tabla 1).
2. Con los tratamientos de muestreo elaborados (mezclas de CitratoNa, BenzoatoNa, Ácido Fórmico y Ácido Acético), se ejecutó la experimentación y se determinaron las respuestas, acidez iónica (pH: índice moles H⁺/litro), Potencial Redox (PR: mV), Capacidad Buffer (CB: ml de NaOH 0,1N $\pm 1 \Delta$ pH) y Acidez Titulable (ATT: ml de NaOH 0,1N), usando los métodos analíticos de laboratorio estocástico descritos en la A.O.A.C. (2012), adaptados y estandarizados durante las pruebas pilotos.
3. Ajuste de los modelos de correlación espacial (plataforma Modeling Gaussian Process del software SAS JMP 8), bajo estructura de correlación Gaussiana. Se crea un modelo para cada respuesta (un metamodelo de simulación), comprobándose su alta bondad de ajuste.
4. Co-optimización del proceso de creación del acidulante, vía simulación, con el simulador Prediction Profiler con interfaz gráfico interactivo del software SAS JMP 8 (SAS JMP,

2012; 2013), según las recomendaciones de Derringer (1994) y Derringer y Suich (1980), bajo las siguientes restricciones de deseabilidad de calidad (funciones de reglas difusas multimétrica) para las cuatro respuestas medidas, 1. Minimizar la respuesta acidez iónica (pH: índice moles H⁺/litro), 2. Target el potencial redox entre 0 mV y 200 mV, 3. Minimizar la acidez titulable soluble total (ATT: ml NaOH 0,1 N) y 4. Maximizar la capacidad buffer (CB: ml NaOH 0,1 N $\pm 1\Delta pH$), para cada una de los tratamientos diseñados, con la mezcla de ácido fórmico, ácido acético, cítratoNa y benzoatoNa.

5. Validación de la mezcla óptima del acidulante; aplicándola a residuos orgánicos no persistentes con alta humedad (RONoP-AH), residuos industriales de beneficio animal, estandarizados estos con adición de sal (NaCl) de consumo animal estándar a dosis fija de 2 % y melaza de caña de azúcar a dosis fija de 2 %.

RESULTADOS Y DISCUSION

En lo siguiente apartado se describe los datos, los resultados de su análisis estadístico-matemático, análisis tecnológicos y su discusión. Así, en la tabla 1 siguiente se muestra Matriz “D” de diseño de muestreo y las respuestas medidas (promedio aritmético de tres repeticiones).

Tabla 1. Diseño Proceso Gaussiano IMSE Optimal y respuestas

Tratamientos	Factores experimentales				Respuestas			
	Ácido Fórmico	Ácido Acético	Cítrato de sodio	Benzoato de sodio	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
	X ₁ [ml]	X ₂ [ml]	X ₃ [g]	X ₃ [g]	pH	POR	CB	ATT
1	2,964	2,464	3,536	0,616	2,11	22,55	145,63	291,22
2	3,461	2,961	3,983	0,867	2,28	29	176,94	276,98
3	2,514	2,947	3,986	0,636	2,38	29,24	145,54	274,26
4	2,517	2,961	3,039	0,633	2,37	29,44	134,7	276,08
5	3,463	2,963	3,037	0,633	2,32	40,07	182,61	275,09

Fuente: Ávila (2021)

Tabla 1. (Cont.)

Tratamientos	Factores experimentales				Respuestas			
	Ácido Fórmico	Ácido Acético	Citrato de sodio	Benzoato de sodio	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
	X ₁ [ml]	X ₂ [ml]	X ₃ [g]	X ₃ [g]	pH	POR	CB	ATT
6	3,461	2,017	3,039	0,867	2,50	32,85	124,52	264,81
7	2,522	2,022	3,978	0,646	2,38	29,08	111,35	271,80
8	3,447	2,014	3,986	0,864	2,51	35,27	130,05	266,92
9	2,964	2,464	3,536	0,884	2,34	29,55	144,26	276,77
10	2,514	2,014	3,053	0,636	2,13	15,96	112,08	290,01
11	2,514	2,014	3,053	0,864	2,51	30,24	114,44	267,50
12	3,463	2,963	3,037	0,867	2,46	41,78	164,65	251,4
13	2,973	2,473	2,955	0,750	2,48	37,92	151,63	270,01
14	2,973	3,045	3,527	0,750	2,40	34,43	160,87	273,01
15	3,447	2,014	3,986	0,636	2,37	44,77	146,37	273,59
16	2,514	2,947	3,986	0,864	2,40	29,64	141,37	274,24
17	3,461	2,017	3,039	0,633	2,35	32,15	121,81	276,69
18	2,517	2,961	3,039	0,867	2,51	33,5	135,82	264,42
19	3,545	2,473	3,527	0,750	2,36	29,69	115,76	277,01
20	3,461	2,961	3,983	0,633	2,35	42,14	175,1	274,52
21	2,522	2,022	3,978	0,854	2,43	40,52	133,08	271,67

Fuente: Ávila (2021)

En la figura 2 siguiente, el prototipo de la interfaz interactiva del simulador SAS JMP 8, muestra los resultados de la optimización de la mezcla para la deseabilidad optimal del acidulante: 3,54 g de CitratoNa (~33,43%), 0,63 g de BenzoatoNa (~5,95%), 3,44 ml de Acido Fórmico (~32,9348 y 2,98 ml de Ácido Acético (~28,14%), obteniéndose un acidulante con la siguiente deseabilidad optimal (D de Derriger), ATT: 281,6, CB: 174,3 POR: 28,6 y pH: 2,23.

El ajuste de regresión global del metamodelo de correlación espacial es, D = 98,969%, dando un DPMO de 9.950 (~1% no conforme de mezclas elaboradas); sin embargo esto se supera restringiendo la amplitud del rango de la banda de deseabilidad, esto asegura elaborar lotes de producto sin “no conformes”.

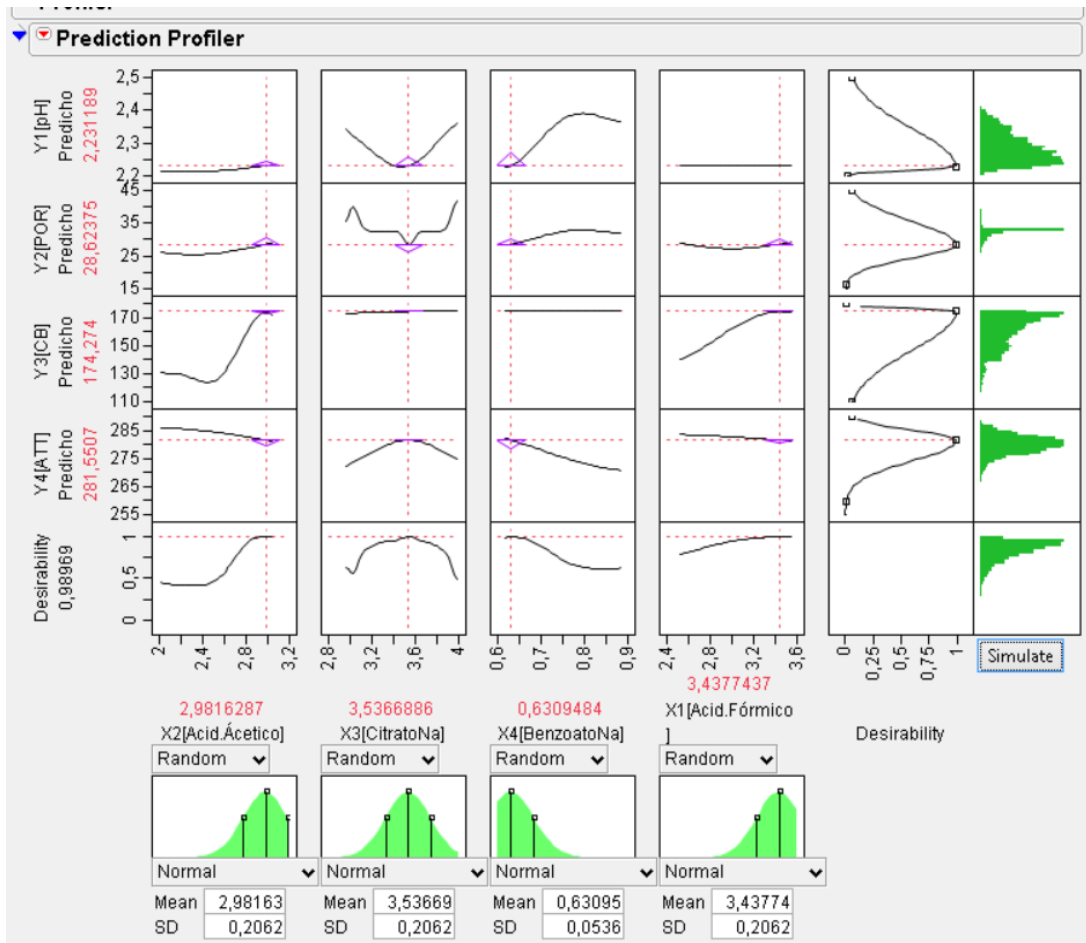


Figura 2. Prototipo de la interfaz del simulador del programa SAS JMP v8
Fuente: Avila (2021)

CONCLUSIONES

Luego de los resultados obtenidos en el desarrollo de la presente investigación se han establecido las siguientes conclusiones:

1. El diseño de muestreo Proceso Gaussiano IMSE Optimal, muestra ser económico para experimentación estocástica y en experimentación determinística y excelente en el ajuste de modelos de correlación espacial con alta bondad de ajuste.

2. El metamodelo no lineal tipo de correlación espacial ajustado, fue excelente en la optimización vía simulación, usando funciones de reglas difusas multimétrica, bajo el algoritmo de Derringer-Suich, implementado en el software SAS JMP 8.

3. El acidulante experimental creado, estabiliza materia orgánica altamente perecedera (rica en nutrientes y alta húmeda) casi instantáneamente, cuando se utilizan las dosis del acidulante experimental, permitiendo su preservación por más de 3 meses en condiciones ambientales sin refrigeración ni uso de biocidas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- A.O.A.C. (2012). "Official methods of analysis of AOAC international. "William Horwitz y George W. Latimer. Ed.19. Washington, DC.
- Derringer, G. (1994). A balancing act: Optimizing a product's properties. Make intelligent trade-offs through desirability optimization methodology Quality progress. <http://www.statease.com/pubs/derringer.pdf>
- Derringer, G. y Suich, R. (1980). Simultaneous optimization of several response variables. Journal of quality technology. 12:214-219.
- SAS JMP. (2012). Software SAS Institute Inc. JMP business unit SAS.JMP: John's macintosh program.
- SAS JMP. (2020). SAS Institute Inc. Using JMP 11. Cary, NC: SAS Institute Inc. http://www.jmp.com/support/downloads/pdf/jmp11/Using_JMP.pdf
- SAS JMP Pro (2021). Gaussian Processes. Models for Analyzing Computer Experiments. JMP®, Version 16. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989–2021. https://www.jmp.com/en_us/software/how-to-get-jmp.html
- ArcGis-pro. (2020). Spatial Statistics Toolbox. Desktop ArcGis-pro. <https://desktop.arcgis.com/es/arcmap/latest/tools/spatial-statistics-toolbox/an-overview-of-the-spatial-statistics-toolbox.htm>
- 3tres.com. (2020). Efecto del ácido glucónico sobre el rendimiento, morfología de la pared intestinal y microflora de los lechones. https://www.3tres3.com/abstracts/efecto-del-acido-gluconico-sobre-el-rendimiento-morfologia-de-la-pare_20431/

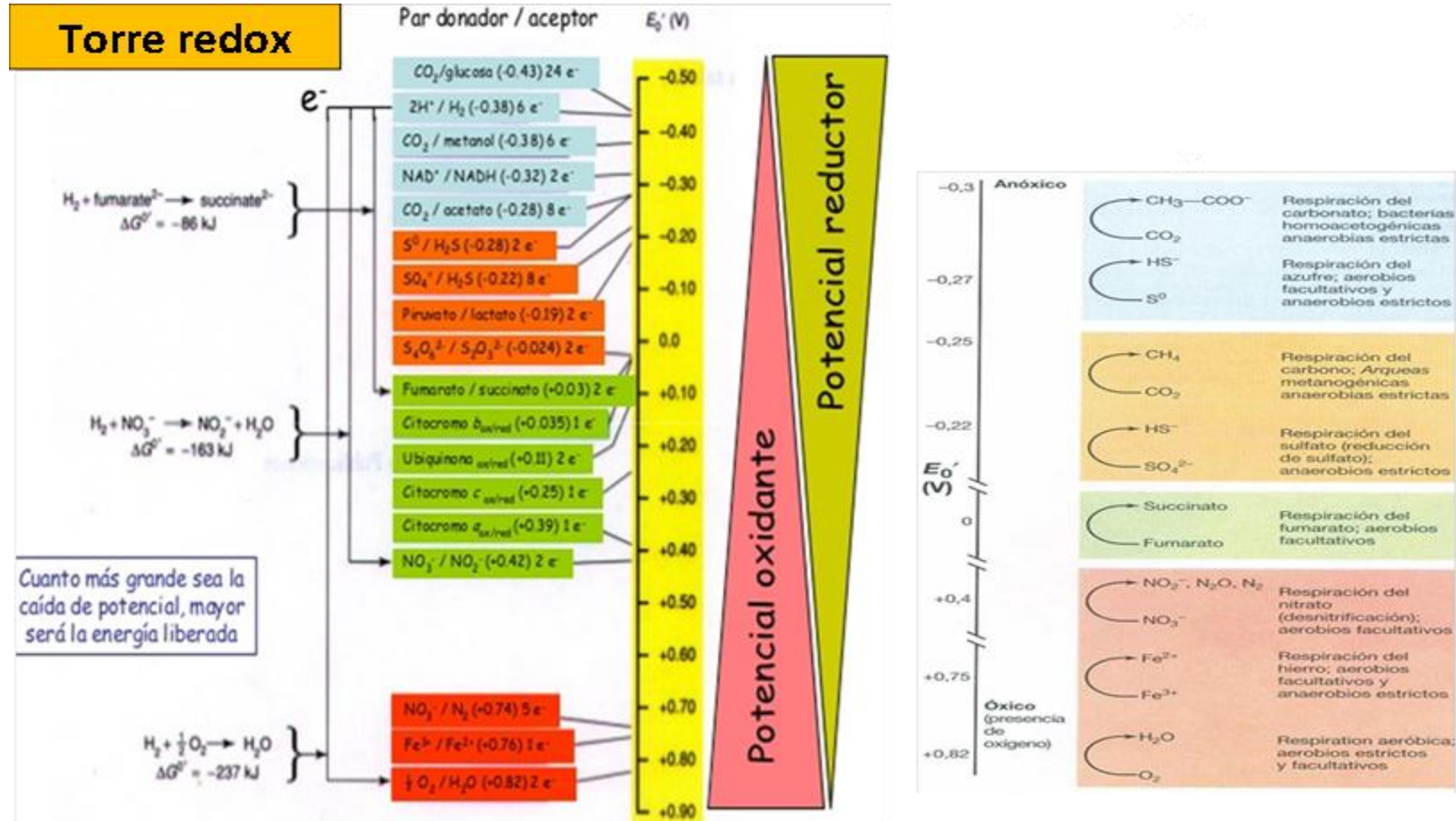


Figura 1. Torre REDOX

Fuente: Ávila (2021)