

## **36TCA. Modelado matemático simultáneo del contenido de humedad, temperatura y calidad en función del tiempo para laminados de rosa mosqueta deshidratados al vacío.**

### **Simultaneous mathematical modelling of moisture content, temperature and quality as a function of time for vacuum dried rosehip leathers.**

Silvana Demarchi<sup>1,2</sup>, R. Martín Torrez Irigoyen<sup>1,2</sup>, Claudio Reyes<sup>1</sup>, Sergio A. Giner<sup>1,3,4</sup>.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA), CONICET-CIC, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 116 La Plata (B1900 AJJ), Argentina.
2. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1 y 47 La Plata, Argentina.
3. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 y 47 La Plata, Argentina.
4. Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, 526 e/ 10 y 11, La Plata, Argentina.

silvanademarchi@hotmail.com

#### **Resumen**

Se determinaron las cinéticas de secado, historias térmicas y cinéticas de calidad para dos formulaciones a base de rosa mosqueta, diseñadas para la obtención de laminados (leathers) por secado al vacío, a temperaturas de bandeja entre 40 y 70 °C. Los datos se modelaron simultáneamente aplicando un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que comprenden un balance microscópico de materia, un balance macroscópico de energía y una ecuación de cinética de calidad de orden variable, acoplada con la transferencia de calor y materia. Se ajustó un conjunto de parámetros para cada formulación, obteniéndose representaciones satisfactorias de los datos experimentales. Las formulaciones presentaron diferencias en su velocidad de secado y cinéticas de calidad, para idénticas historias térmicas. El efecto de la temperatura de bandeja sobre la pérdida de calidad fue compensado por la diferente velocidad de secado, por lo que el proceso a 70 °C generó, en menor tiempo, laminados de rosa mosqueta de igual calidad que los obtenidos a menores temperaturas. En particular, se encontró que el orden de reacción para la degradación del ácido ascórbico depende de la temperatura de bandeja.

**Palabras clave:** Rosa mosqueta, Secado al vacío, Calidad, Modelado matemático.

#### **Abstract**

Vacuum drying kinetics, thermal histories and quality kinetics of two rosehip leather formulations were determined, at tray temperatures between 40 and 70°C. Data was simultaneously modelled as an ordinary differential equations system encompassing a transient water balance, a transient energy balance, and a variable-order quality kinetics equation, coupled to heat and mass transfer. A set of parameters was fitted for each formulation and satisfactory representations of the experimental data were obtained. The formulations showed different drying and quality kinetics but the same thermal histories. Differences in drying rate compensated for the effect of the tray temperature on quality loss, so vacuum drying at 70 °C led, in shorter time, to rosehip leathers with the same quality retention as that for products obtained at lower temperatures. In particular, the reaction order for ascorbic acid degradation was found to be dependent on the tray temperature.

**Keywords:** Rosehip leather, Vacuum drying, Quality, Mathematical modelling.

## 1. Introducción

En la industria de los alimentos, las frutas y verduras generalmente se procesan mediante secado (Lusas y Rooney, 2001). Hoy en día, la idoneidad de los métodos de secado depende de la calidad, por lo que el secado al vacío, que presumiblemente reduce los tiempos de procesamiento y permite reducir la exposición al oxígeno, puede representar una técnica adecuada para desarrollar snacks ricos en vitaminas con alto contenido de sólidos naturales de frutas. En este trabajo, se aplicó el secado al vacío para obtener laminados de rosa mosqueta, que son snacks saludables e incluso productos funcionales, con un alto contenido de ácido ascórbico (AA) naturalmente presente en los frutos de rosa mosqueta.

La deshidratación de los alimentos implica fenómenos simultáneos de transferencia de calor y materia, que ocurren junto con cambios físicos y químicos en matrices de estructura y composición complejas. En este sentido, el modelado matemático de los datos experimentales obtenidos durante el proceso es importante para comprender, predecir y comparar dichos fenómenos para diferentes matrices y condiciones de secado. El objetivo de este trabajo fue realizar un estudio detallado del secado al vacío de dos formulaciones para laminados de rosa mosqueta, determinando y modelando simultáneamente las cinéticas de secado, las historias térmicas y las cinéticas de degradación de AA (como índice de calidad) en cada formulación. También se evaluó el efecto de la temperatura de bandeja, que se varió entre 40 y 70 °C.

En contraste con lo que ocurre en alimentos con bajo contenido de humedad, como semillas, oleaginosas o cereales, en los que la transferencia de calor es considerablemente más rápida que la transferencia de masa, para las frutas y verduras u otros productos con alto contenido de humedad, es indispensable determinar su historia térmica, ya que su temperatura está considerablemente alejada del valor asintótico de la temperatura de bandeja durante la mayor parte del proceso, especialmente en condiciones de vacío parcial que limitan la velocidad de transferencia de calor. Con respecto al contenido de humedad, el uso de modelos teóricos con antecedentes físicos proporciona información útil para describir los mecanismos de secado, así como en problemas más aplicados, como la predicción de tiempos de proceso, que está relacionada con el diseño de secadores (Ratti, 2001; Crapiste y Rotstein, 1997). Sin embargo, estos modelos no siempre proporcionan buenas predicciones en el secado al vacío (Richter Reis, 2014), por lo que muchos autores los utilizan para determinar los parámetros de transferencia de masa, aunque luego aplican modelos empíricos para predecir el contenido de humedad en función del tiempo (Ashraf *et al.*, 2012; Jena y Das, 2007; Amellal y

Benamara, 2008; Lee y Kim, 2009). Con respecto a la degradación de AA bajo condiciones de vacío, usualmente se aplican ecuaciones de cinética de primer y segundo orden (Santos y Silva, 2008; Singh *et al.*, 1976; Lin y Agalloco, 1979). En el caso de los procesos de secado, en los que tanto el contenido de humedad como la temperatura del producto varían con el tiempo, la complejidad para determinar los parámetros cinéticos de calidad es mucho más alta que en condiciones isotérmicas y de contenido de humedad constante. Por este motivo, el desafío de este trabajo fue utilizar modelos de transferencia de calor y materia junto con un modelo de predicción de calidad que dependerán unos de otros (ecuaciones acopladas), para describir los fenómenos que ocurren durante el secado al vacío de formulaciones para laminados de rosa mosqueta. El modelado de la cinética de degradación de AA considerando las variaciones simultáneas del contenido de humedad y la temperatura, sería una herramienta valiosa para explicar los resultados experimentales y para predecir las variaciones de calidad en diferentes condiciones de secado.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Procesamiento de los frutos

Frutos maduros de rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L., sin. *Rosa eglanteria* L.) cosechados en El Bolsón, Provincia de Río Negro, Argentina, se hirvieron durante 30 minutos en una paila, agregando 0,2 kg de agua potable por kg de fruta fresca. Los frutos ablandados se procesaron con una máquina pulpadora y se pasaron a través de un tamiz de 0,5 mm para eliminar las semillas y material no comestible. Se obtuvo una pulpa homogénea que se concentró por evaporación a 14 °Brix. Luego, la pulpa (contenido de humedad promedio de 85,4 % (p/p) o 5,85 decimal, base seca) se enfrió, se congeló y se almacenó a -20 °C hasta su uso.

### 2.2. Formulaciones de rosa mosqueta

Las dos formulaciones aquí estudiadas derivan de otras descritas en un trabajo previo (Demarchi *et al.*, 2014), que fueron mejoradas mediante un aumento en su contenido de sólidos de fruta y en su dulzor, basado en pruebas sensoriales (datos no publicados). Para preparar una formulación con sacarosa agregada (FSac) y otra con povidexosa (FPol), la masa de pulpa de rosa mosqueta requerida para todos los experimentos se descongeló a 4 °C, se homogeneizó y se dividió en dos porciones, cada una de ellas combinada con los ingredientes sólidos, tal como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Composición de las formulaciones.**

Ingredientes (% p/p)	Formulación	
	FSac	FPol
Pulpa	77,95	77,92
Sacarosa	21,00	---
Polidextrosa	---	21,00
Ácido cítrico	1,00	1,00
Sucralosa	0,05	0,08

Se utilizó sacarosa comercial (azúcar blanca refinada Chango Premium, Tabacal Agroindustria, Argentina) obtenida en un mercado local. La polidextrosa (polidextrosa en polvo Winway I) y la sucralosa (sucralosa micronizada Splenda) fueron proporcionados por Tate & Lyle (Reino Unido). Se usó ácido cítrico de Cicarelli (Argentina). Los ingredientes se homogeneizaron con una batidora eléctrica de mano (Braun Multiquick Advantage, MR4050, 400 W, España). Luego, las formulaciones se mantuvieron en frascos herméticos a 4 °C durante 24 h, hasta ser deshidratadas.

### 2.3. Condiciones de secado

Se utilizó una estufa de vacío (Arcano, China) conectada a una bomba de vacío de diafragma (Vacubrand PC 500 Series - CVC 3000, Alemania). La presión y la temperatura durante el secado fueron controladas automáticamente por un sistema digital. Las formulaciones añadidas con sacarosa y polidextrosa se deshidrataron a una presión absoluta de 5 kPa y temperaturas de bandeja de 40, 50, 60 y 70 °C. Para facilitar el muestreo, las formulaciones se distribuyeron en placas de Petri plásticas (0,048 m de diámetro interno). Se determinó la masa inicial (0,012 kg exactamente pesados por placa de Petri) para lograr un espesor inicial de 0,006 m, requerido para obtener laminados de 0,002 m de espesor, de acuerdo con datos publicados anteriormente (Leiva Díaz *et al.*, 2009).

### 2.4. Diseño experimental

Se registraron tres variables dependientes: contenido de humedad ( $W$ ), temperatura ( $T$ ) y contenido de ácido ascórbico ( $Q$ ) del producto a lo largo del secado al vacío, para modelar y comparar su variación en el tiempo ( $t$ ) para las diferentes formulaciones y temperaturas de secado. Para asegurar un diseño aleatorizado con datos representativos, ambas formulaciones se procesaron al mismo tiempo en cada ciclo de secado, realizando ensayos duplicados para cada temperatura de bandeja, por lo que se realizaron ocho experimentos de secado. Las variables dependientes se midieron a tiempos fijos durante 8 h de secado: cada 30 minutos durante las primeras dos horas, y luego cada 60

minutos. Se determinaron cuatro réplicas de  $W$  vs  $t$ ,  $T$  vs  $t$  y  $Q$  vs  $t$  para cada formulación y temperatura de bandeja.

### 2.5. Determinación del contenido de humedad y la temperatura del producto en función del tiempo

En los tiempos de muestreo fijados, se retiraron de la estufa muestras de FSac y FPol, interrumpiendo el vacío durante unos segundos, para determinar su contenido de humedad mediante pesada, asumiendo materia seca constante. Después de registrar su masa, las muestras se cubrieron y sellaron con papel Parafilm® y se almacenaron a -80 °C para la posterior determinación del contenido de ácido ascórbico (AA). En dos muestras de cada formulación elegidas al azar, las cuales no fueron retiradas de la estufa, se fijaron termocuplas para registrar la historia térmica del producto. Los datos de contenido de humedad obtenidos por diferencias de peso se verificaron mediante el método AOAC 984.25 (AOAC, 1998) en las muestras almacenadas, en el momento de tomar las alícuotas para la cuantificación de AA. El contenido inicial de humedad ( $W_0$ ) y la temperatura inicial ( $T_0$ ) se midieron en ambas formulaciones inmediatamente antes del inicio de cada tanda de secado, mientras que el contenido inicial de AA ( $Q_0$ ) se determinó en alícuotas del material fresco que fueron selladas y almacenadas a -80 °C con el resto de las muestras.

### 2.6. Determinación del contenido de ácido ascórbico en función del tiempo

Las muestras almacenadas a -80 °C se retiraron del freezer y se mantuvieron selladas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Luego se abrieron, se homogeneizaron (aquellas que no gelificaron) y se tomaron alícuotas para la verificación del contenido de humedad y para la cuantificación del ácido ascórbico (AA) por HPLC. Se aplicó una metodología adaptada de Kafkas *et al.* (2006) y Nojavan *et al.* (2008). El analito se extrajo dispersando 0,5 g de muestra en 2,5 ml de solución de ácido metafosfórico (HPO<sub>3</sub>) al 5% (p/v). La dispersión se centrifugó a 4 °C y 15000 rpm durante 15 minutos para recuperar el sobrenadante. Se utilizó una columna RP C18 (250 x 4,6 mm) acoplada con una precolumna RP C18 (20 x 4,6 mm), ambas de Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC (Reino Unido) y un detector UV-Visible (longitud de onda de detección: 245nm). La fase móvil consistió en una mezcla de ácido metafosfórico al 0,5% (p/v) y acetonitrilo, en una proporción de 93:7. La elución isocrática se realizó a 25 °C utilizando un caudal de 1 ml/min, con un volumen de inyección de 20 µl. Para la curva de calibración se empleó ácido L-ascórbico de calidad HPLC (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) disuelto en fase móvil,

obteniéndose una correlación lineal entre el área del pico y la concentración del analito en un rango de 5 a 200 mg/l. Los resultados se expresaron en mg de AA/g de materia seca.

## 2.7. Modelado matemático

Para modelar simultáneamente las variaciones de humedad, temperatura y contenido de AA durante el secado, se requiere resolver un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. En primer lugar, para describir la cinética de secado se consideró la migración del agua por difusión en una geometría de placa plana. Dadas las condiciones de vacío aplicadas, prácticamente se anula la resistencia externa a la transferencia de masa y, considerando esto, se trabajó con la Ec. (1), que es la solución analítica de la ecuación de difusión no estacionaria, integrada en el espesor de la lámina (Crank, 1975). Esta expresión predice la variación de la humedad  $W$  (kg agua/kg masa seca) en función del tiempo  $t$  (s) en condiciones de control interno estricto a la transferencia de masa:

$$W_{ad} = \frac{W_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 e_0^2}\right) \quad (1)$$

siendo

$$W_{ad} = (W - W_e)/(W_0 - W_e) \quad (1.1)$$

Aquí se expresa la humedad adimensionalizada  $W_{ad}$  y se considera una humedad media  $W$  en la lámina, de espesor  $e_0$  (m).  $W_0$  y  $W_e$  representan las humedades inicial y de equilibrio respectivamente, mientras que  $D$  (m<sup>2</sup>/s) es el coeficiente medio de difusión de Fick. Para modelar los datos experimentales se utilizaron 10 términos de la Ec. (1) y se consideró  $W_e = 0$ , por lo que la expresión resultó:

$$W = W_0 \frac{W_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^9 \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 e_0^2}\right) \quad (2)$$

A partir de la Ec. (2) se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dW}{dt} = W_0 \frac{W_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^9 \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 e_0^2}\right) \dots \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4 e_0^2}\right) \quad (3)$$

A su vez, el coeficiente de difusión  $D$  se relacionó con la temperatura mediante una función tipo Arrhenius (Ec. (4)):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_b+273,15)}\right) \quad (4)$$

donde  $D_0$  (m<sup>2</sup>/s) es el factor preexponencial,  $E_a$  (J/mol) es la energía de activación del secado,

$R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  es la constante universal de los gases y  $T_b$  (°C) es la temperatura de bandeja. Las Ecuaciones (2) y (3) son funcionalmente adecuadas porque la posible reducción de  $D$  con la humedad (que no se considera) se compensa con la contracción de tamaño (que tampoco se incluye en el modelo), de tal modo que la relación  $D/e_0^2$  se mantiene aproximadamente constante (Torrez Irigoyen y Giner, 2014).

Para modelar las historias térmicas de las muestras se utilizó el balance macroscópico de energía (Ec. (5)), que describe la velocidad de variación de la temperatura media del producto  $T$  (°C):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{h_{eff}}{\rho_{s0} c_p e_0} (T_b - T) - \frac{L_w}{c_p} \left(-\frac{dW}{dt}\right) \quad (5)$$

En esta ecuación diferencial,  $h_{eff}$  (W / m<sup>2</sup> °C) representa un coeficiente efectivo de transferencia de calor entre el producto y el equipo,  $\rho_{s0}$  (kg/m<sup>3</sup>) es la masa seca referida al volumen inicial, mientras que  $C_p$  (J/kg de masa seca °C) es el calor específico del producto y  $L_w$  (J/kg), el calor de vaporización del agua. Se consideraron aquí las siguientes expresiones:

$$\rho_{s0} = \rho_F / (1 + W_0) \quad (5.1)$$

donde  $\rho_F$  es la densidad de la formulación, cuya humedad es  $W_0$

$$C_p = 837,4 + 4187 W \quad \text{para } W > 0,7 \quad (5.2)$$

$$C_p = 1637 + 3567 W \quad \text{para } W \leq 0,7 \quad (5.3)$$

$$L_w = 2,49 \times 10^6 - 1953 T \quad (5.4)$$

Las expresiones del  $C_p$  se tomaron de Mohsenin (1980), mientras que los coeficientes de la Ec. (5.4) se basaron en la ecuación de Kiefer para la correlación de presión de saturación líquido-vapor para el agua (Giner, 2001).

Por último, se aplicó un modelo cinético de orden variable (Ec. (6)) para predecir la variación del contenido de AA durante el secado:

$$-\frac{dQ}{dt} = k Q^n \quad (6)$$

donde  $-dQ/dt$  representa la velocidad de degradación del AA, siendo  $Q$  su concentración al tiempo  $t$  expresada en mg AA/g masa seca. Se consideró una constante cinética  $k$  afectada por la humedad ( $W$ ) y la temperatura del producto ( $T$ ), y un orden de reacción  $n$  dependiente de la temperatura de bandeja ( $T_b$ ), tal que:

$$-\frac{dQ}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{n1}}{R(T+273,15)}\right) Q^{(n_1+n_2 T_b)} \quad (6.1)$$

donde  $E_{aa}$  (J/mol) es la energía de activación para la pérdida de calidad,  $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  es la constante universal de los gases, y  $k_0$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es el factor preexponencial, que representa la frecuencia de colisión molecular y se considera aquí relacionado con la humedad mediante la Ec. (6.2):

$$k_0 = k_1 + k_2 W \quad (6.2)$$

## 2.8. Método de ajuste

El ajuste de los parámetros de las ecuaciones diferenciales implica un problema inverso, que no puede resolverse por los métodos convencionales de ajuste de parámetros para ecuaciones integrales. En este trabajo, tanto el proceso de integración del sistema de ecuaciones diferenciales, como el de optimización de los parámetros, se realizaron mediante el software *OptiPa* (Hertog *et al.*, 2007). El objetivo fue la determinación de los parámetros  $D_0$ ,  $E_a$ ,  $h_{eff}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $E_{aa}$ ,  $n_1$  y  $n_2$  mediante ajuste por cuadrados mínimos, entre los valores predichos integrados numéricamente (Ec. (3) a (6.2)) y todo el conjunto de datos experimentales de cada formulación ( $W$ ,  $T$  y  $Q$  en función de  $t$  para las cuatro temperaturas de bandeja). Al resolverse los modelos en forma simultánea, el criterio de ajuste fue minimizar la suma de residuos al cuadrado (SRC) combinada, es decir, la sumatoria de las SRC para el contenido de humedad, la temperatura y el contenido de AA, cada una ponderada por la inversa de la varianza de los datos experimentales correspondientes (Torrez Irigoyen y Giner, 2017). El procedimiento de cálculo es el siguiente: dados los valores iniciales ( $t = t_0$ ,  $W = W_0$ ,  $T = T_0$ ,  $Q = Q_0$ ), y valores iniciales para los ocho parámetros a ajustar, los cálculos comienzan a  $t = t_0$ . La velocidad de secado ( $-dW/dt$ ) estimada con la Ec. (3), se utiliza en el balance macroscópico de energía (Ec. (5)) para determinar  $dT/dt$ . Los valores de  $W$ ,  $T$  y  $Q$  se utilizan para calcular  $dQ/dt$  mediante la Ec. (6). El sistema de ecuaciones diferenciales se resuelve numéricamente mediante la función *ode 23s*, para obtener valores de  $W$ ,  $T$  y  $Q$  en el valor siguiente de tiempo. Esta secuencia se repite para tiempos crecientes hasta alcanzar la duración del experimento ( $t_f = 28800 \text{ s}$ ). Allí se tienen las curvas predichas y experimentales:  $W$  vs  $t$ ,  $T$  vs  $t$  y  $Q$  vs  $t$ , con lo cual el software calcula la SRC combinada. En función de dicho valor, se pone en funcionamiento un programa de optimización *lsqnonlin*, que va estimando nuevos valores de los parámetros a partir de los valores anteriores y la SRC combinada, resolviendo un sistema de ecuaciones no lineales. Con los nuevos valores se inicia otro proceso de integración seguido de optimización, y el algoritmo combinado se repite hasta que la SRC entre los valores experimentales y calculados alcanza un valor mínimo.

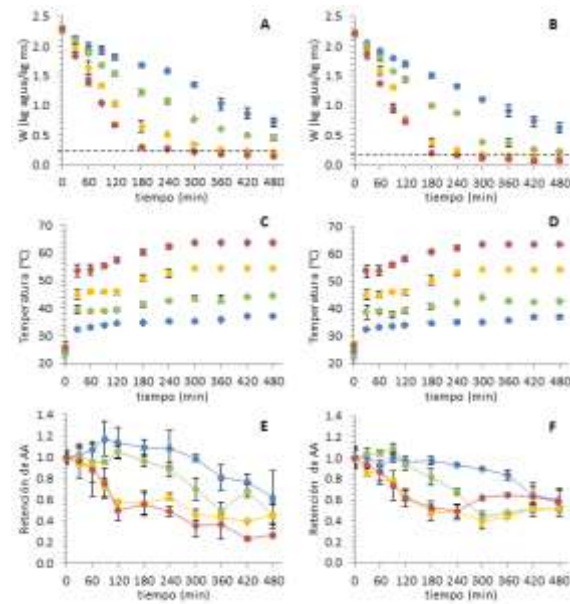
## 2.9. Análisis estadístico

Los datos fueron analizados con el software *Origin* (Origin, 2009). Para evaluar el efecto de las formulaciones y las temperaturas de bandeja sobre la cinética de secado, historia térmica y cinética de calidad, se aplicó una prueba  $F$  para comparación de sets de datos (función *fitcmpdata*), la cual permite contrastar curvas completas para diferentes tandas de secado. Además se compararon datos a tiempos específicos de secado mediante Análisis de Varianza (ANOVA) bifactorial. Para la comparación de valores medios se utilizó el test de Tuckey.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Datos experimentales

En la Fig. 1 puede verse la evolución de la humedad, temperatura y contenido de AA durante el secado al vacío en ambas formulaciones, a distintas temperaturas de bandeja.



**Figura 1. Variación del contenido de humedad (A, B), temperatura (C, D) y retención de ácido ascórbico (E, F) durante el secado de las formulaciones de sacarosa (izq) y polidextrosa (der). Se grafican los valores medios  $\pm$  su desvío estándar para temperaturas de bandeja de 40°C (●), 50°C (■), 60°C (▲) y 70°C (◆).**

Puede observarse en las Figuras 1.A y 1.B que la velocidad de secado aumenta con la temperatura de bandeja ( $T_b$ ) y que es, en todos los casos, mayor para FPol. Los contenidos de humedad alcanzados luego de 8 horas de proceso difirieron significativamente según la  $T_b$  y la formulación (ANOVA bifactorial,  $\alpha=0.05$ ). Sólo a 60 y 70 °C se logró alcanzar la humedad final del producto (correspondiente a una

aw de 0,6), indicada en las Figuras 1.A y 1.B con una línea horizontal punteada (0,23 kg agua/kg masa seca en FSac y 0,17 kg agua/kg masa seca en FPol). Sin embargo, los datos obtenidos a 40 y 50 °C proporcionaron información esencial en un rango de temperatura adecuado para realizar estudios cinéticos y ajustar parámetros relevantes como las energías de activación para el secado y para la pérdida de calidad.

Las historias térmicas (Figuras 1.C y 1.D) muestran una forma característica, con un ascenso rápido de temperatura en los primeros 60 minutos, seguido de un corto período de estabilización, pasando luego por un punto de inflexión y un ascenso hasta alcanzar un valor máximo, que no cambia durante los últimos 120 minutos. Dichos valores máximos están considerablemente alejados de  $T_b$  y la diferencia aumenta con  $T_b$ . Si se comparan las formulaciones para una misma  $T_b$ , sus historias térmicas no difieren (test  $F$  para comparación de sets de datos,  $\alpha=0,05$ ). Es decir que, a pesar de alcanzar las mismas temperaturas en los mismos tiempos, FPol se deshidrata más rápido que FSac, lo cual sugiere un efecto de la composición, en particular del tipo de sacárido presente en la matriz y su grado de interacción con el agua.

Con respecto a la retención nutricional (expresada en relación al valor inicial de concentración de AA en base seca), puede observarse que disminuye más rápido para mayores  $T_b$  (Figuras 1.E y 1.F). Sin embargo, la retención media de AA luego de 8 horas de proceso (0,53) es la misma para cualquier  $T_b$  y formulación, siendo menor (0,27) sólo para FSac a 70 °C (test de Tukey,  $\alpha=0,05$ ). Otros autores que han investigado la degradación de AA en rosa mosqueta, han encontrado que los tratamientos térmicos largos (entre 8 y 24 h) en el rango de temperatura de 50 a 90 °C, resultan en valores similares de retención, alrededor del 50 % (Erenturk *et al.*, 2005; Pirone *et al.*, 2007).

### 3.2. Resultados del modelado matemático

Se ajustó un conjunto de parámetros para cada formulación, obteniéndose representaciones satisfactorias de su humedad, temperatura y contenido de AA durante el secado al vacío entre 40 y 70 °C. Para las temperaturas de bandeja de 40 y 50 °C se modelaron todos los datos experimentales de  $Q$  vs  $t$ , mientras que para 60 y 70 °C, por cuestiones prácticas, sólo se modeló hasta llegar al tiempo correspondiente a la  $W$  final del laminado. Los valores de todos los parámetros ajustados pueden verse en la Tabla 2, junto a los correspondientes coeficientes de determinación ( $r^2$ ).

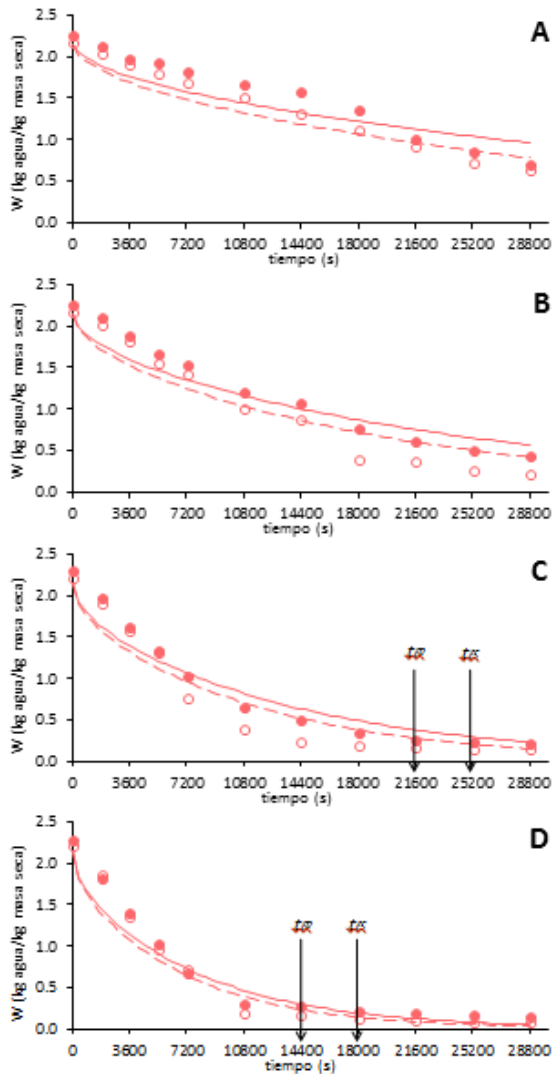
**Tabla 2. Valores ajustados para los parámetros de las ecuaciones que predicen la humedad, temperatura y calidad del producto durante el secado al vacío.**

Modelo	Parámetro	Valor ajustado	
		FSac	FPol
Ec. (3) y (4)	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	0,1644	0,0334
	$E_a$ (J/mol)	52243,8	47341,3
	$r^2$	0,9630	0,9520
Ec. (5)	$h_{eff}$ (W/m <sup>2</sup> °C)	30,183	33,212
	$r^2$	0,9620	0,9476
Ec. (6.1)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	5,6772	2,6189
	$E_{aq}$ (J/mol)	33506	31137
	$n_1$	$6,07 \times 10^{-5}$	$8,99 \times 10^{-5}$
	$n_2$	0,0278	0,0295
	$r^2$	0,8790	0,8520

Dado que el valor de  $k_2$  hallado para ambas formulaciones no tuvo peso en la Ec. (6.2), se ajustó finalmente un factor preexponencial  $k_0$  independiente de la humedad.

#### 3.2.1. Cinéticas de secado

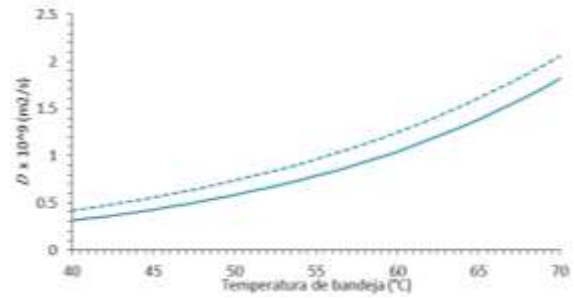
En la Fig. 2 se muestran los valores experimentales de  $W$  vs  $t$  junto a los predichos por el modelo, para cada formulación y temperatura de bandeja ( $T_b$ ).



**Figura 2. Cinéticas de secado al vacío experimentales (símbolos) y predichas (líneas) para FSac (●—) y FPol (○—) a 40°C (A), 50°C (B), 60°C (C) y 70°C (D).  $t_{FS}$  y  $t_{FP}$  son los tiempos en que se alcanza la  $W$  final del producto en FSac y FPol, respectivamente.**

En general, el modelo subestima los valores de humedad durante las primeras 2 o 3 horas de secado, mientras que ocurre lo contrario hacia el final del proceso. La calidad predictiva fue en general aceptable, siendo superior para  $T_b = 70^\circ\text{C}$ .

La Fig. 3 muestra los valores predichos para el coeficiente de difusión del agua ( $D$ ) en ambas matrices, en función de la temperatura de bandeja. Para cualquier  $T_b$ , el valor de  $D$  correspondiente a FPol es mayor que el de FSac, lo cual se corresponde con la mayor velocidad de secado observada experimentalmente para FPol ( $\alpha=0,05$ ).



**Figura 3. Coeficiente de difusión del agua ( $D$ ) en función de la temperatura de bandeja, predicho por la Ec. (7) para FSac (—) y FPol (---).**

Se encontraron valores de  $D$  entre  $3,1 \times 10^{-10}$  y  $1,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  para FSac y entre  $4,2 \times 10^{-10}$  y  $2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  para FPol. Otros autores que deshidrataron pulpas de fruta al vacío han reportado valores similares: entre  $7,0 \times 10^{-10}$  y  $3,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  en pasta de coco, a una presión de 8,3 kPa y temperaturas entre 65 y 75 °C (Jena y Das, 2007); entre  $1,6 \times 10^{-9}$  y  $9,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  en pulpa de mango, a las mismas condiciones que el anterior (Jaya y Das, 2003); y entre  $2,3 \times 10^{-9}$  y  $4,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  en rodajas de calabaza, a 5 kPa y temperaturas entre 50 y 70 °C (Arévalo-Pinedo y Murr, 2006). En cuanto a las energías de activación aquí ajustadas, concuerdan con lo hallado por Ashraf *et al.* (2012), quienes reportaron valores entre 34 y 55 kJ/mol para el secado de pasta de dátiles con distintos espesores, a 20 kPa entre 60 y 80 °C.

### 3.2.2. Historias térmicas

En la Fig. 4 se muestran los valores experimentales y predichos de la temperatura del producto en función del tiempo, para cada formulación y temperatura de bandeja. En cuanto a los coeficientes de transferencia de calor, los valores ajustados son más bajos que los informados para alimentos deshidratados con aire caliente (Ratti y Crapiste, 1995), pero esto es esperable, puesto que las condiciones de vacío, si bien favorecen la transferencia de masa, limitan en gran medida la de calor, que queda restringida al contacto entre la muestra y la bandeja calefactora y a alguna disipación. Si se observan los datos experimentales en la Fig. 4, puede verse que las historias térmicas para ambas formulaciones son iguales ( $\alpha=0,05$ ). Sin embargo, el ajuste de la Ec. (5) arrojó un valor de  $h_{eff}$  mayor para FPol (ver Tabla 2), lo que compensa la mayor velocidad de secado ( $dW/dt$ ) de FPol, permitiendo la predicción de la misma velocidad de calentamiento ( $dT/dt$ ) en ambas formulaciones.

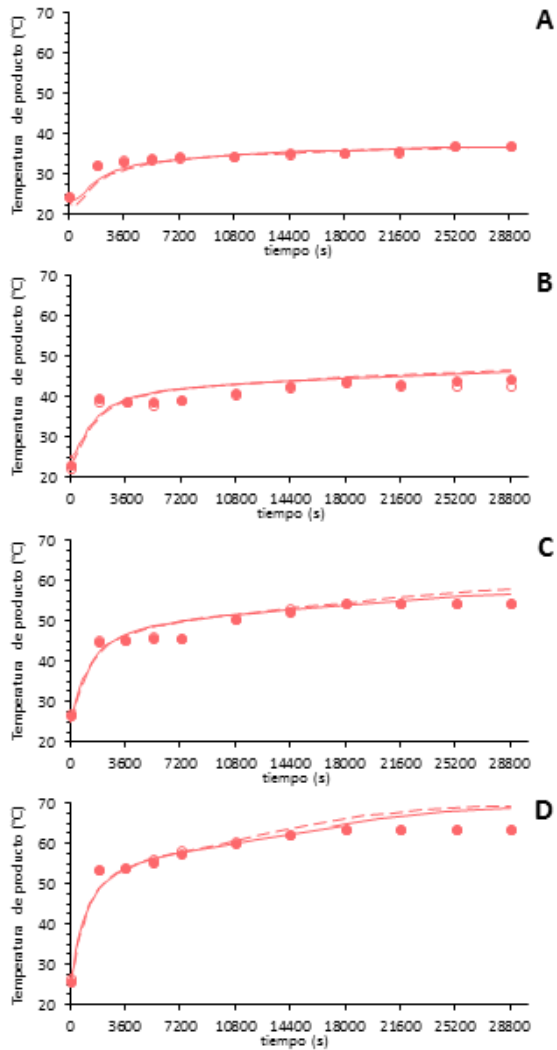


Figura 4. Historias térmicas experimentales (símbolos) y predichas (líneas) para FSac (●—) y FPol (○- -) a 40°C (A), 50°C (B), 60°C (C) y 70°C (D).

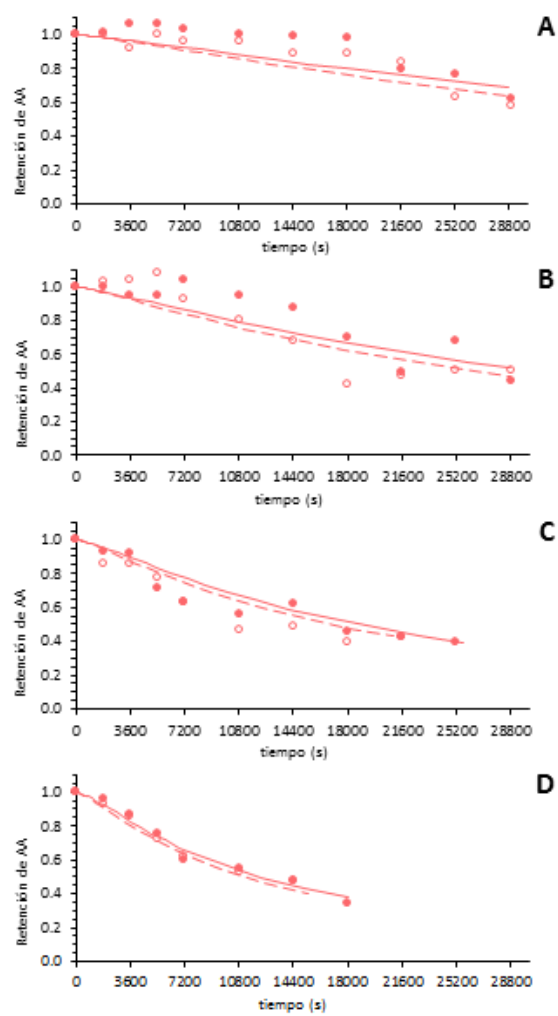


Figura 5. Retención de ácido ascórbico en función del tiempo de secado al vacío. Se muestran los datos experimentales (símbolos) y predichos (líneas) para FSac (●—) y FPol (○- -) a 40°C (A), 50°C (B), 60°C (C) y 70°C (D).

### 3.2.3. Cinéticas de calidad

En la Fig. 5 pueden verse los datos experimentales de retención de AA en función del tiempo, junto a los valores predichos por la Ec. (6.1) expresados en términos de retención ( $Q/Q_0$ ). Para las temperaturas de bandeja de 60 y 70 °C (Figuras 5.C y 5.D), sólo se grafican los datos y modelos hasta el tiempo en que se alcanza la  $W$  final del producto. Con respecto al modelado de la calidad en función del tiempo, de acuerdo a los valores de  $k_0$  y  $E_{aq}$  ajustados para cada formulación, se predice una constante cinética  $k$  que sólo varía con la temperatura del producto, tal como se muestra en la Fig. 6.

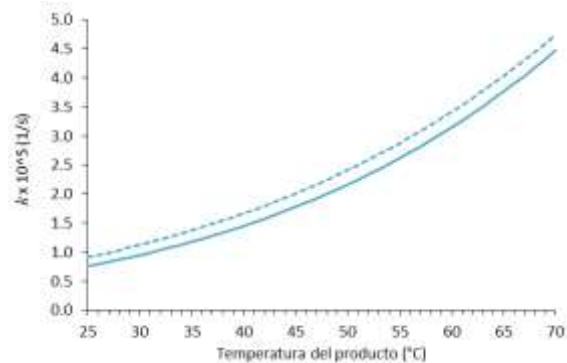


Figura 6. Constante cinética  $k$  para la degradación de ácido ascórbico durante el secado al vacío de FSac (—) y FPol (- -).

Algunos autores han modelado la dependencia de  $k$  tanto con la humedad como con la temperatura del



producto durante distintos procesos de secado: Erenturk *et al.* (2005) en rosa mosqueta; Villota y Karel (1980) en un sistema modelo con carboximetilcelulosa; Khraisheh *et al.* (2004) en alimentos con alto contenido de almidón. En este trabajo no se encontró un efecto explícito de la humedad sobre la pérdida de calidad. Esto no significa, sin embargo, que la humedad no afecte la cinética de degradación del AA. De hecho lo hace y está comprobado en numerosos trabajos científicos para condiciones isotérmicas: Lee y Labuza (1975) en un sistema modelo con celulosa a distintas actividades acuosas; Goula y Adamopoulos (2006) en pulpa de tomate; Uddin *et al.* (2001) en kiwi. Lo que sucede en realidad es que el efecto de la humedad no se percibe cuando se ajustan los parámetros de la Ec. (6.1) para cada formulación de rosa mosqueta, debido a que se abarcan distintas  $T_b$ . Es decir, si analizamos la variación de calidad ( $dQ/dt$ ) en una formulación dada y comparamos muestras que tengan la misma temperatura pero distinta humedad (necesariamente para distintas  $T_b$ ), el efecto causado por  $W$  sobre  $dQ/dt$  se compensa con el efecto de las distintas historias térmicas, de modo que la muestra que tiene mayor  $W$  tardó menos tiempo en llegar a la misma temperatura. Así, la constante cinética  $k$  aparenta depender principalmente de la temperatura del producto y no de la humedad. Sin embargo, el efecto de  $W$  en la pérdida de calidad se vuelve evidente al comparar muestras con la misma historia térmica pero distinta  $W$ , es decir, cuando se contrastan las dos formulaciones a una misma  $T_b$ . En este caso, se ajustó una constante cinética mayor para FPol en todo el rango de temperatura del producto (Fig (6)). Nótese que la mayor velocidad de secado de FPol generó muestras con la misma historia térmica pero menor  $W$  que las de FSac a los mismos tiempos. Finalmente, de acuerdo a los valores de  $n_1$  y  $n_2$  ajustados para cada formulación, se obtuvo un orden de reacción que varía entre 1,11 y 2,06 según se observa en la Fig. 7.

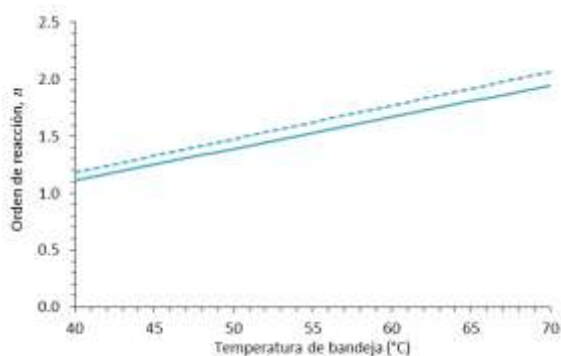


Figura 7. Orden de reacción  $n$  predicho por la Ec. (6.1) para la degradación de ácido ascórbico durante el secado al vacío de FSac (—) y FPol (- -).

Esto condice con lo reportado en numerosos trabajos, mencionados en una revisión de Santos y Silva (2008), donde se aplican cinéticas de primer y segundo orden para modelar la degradación de AA en frutas y vegetales procesados, dependiendo de la presión parcial de oxígeno.

### 3.3. Discusión complementaria

En concordancia con la menor constante cinética ajustada para FSac (ver Fig. 6), se predice una velocidad de degradación de AA apenas menor para esta formulación, aunque, luego de las 8 horas de secado, la retención tiende a un valor medio de 0,53 para ambas formulaciones a  $T_b = 40$  y  $50$  °C (ver Fig. 5A y 5B). Sin embargo, el dato que interesa con fines prácticos, es la retención de AA en los productos terminados, para  $T_b = 60$  y  $70$  °C. La Tabla 3 muestra dichos valores, junto a los tiempos de secado correspondientes.

Tabla 3. Tiempo de proceso y retención nutricional en los laminados de FSac y FPol obtenidos por secado al vacío a 60 y 70°C. Supraíndices diferentes en una misma fila indican valores que difieren significativamente ( $\alpha=0,05$ ).

	FSac		FPol	
	$T_b = 60$ °C	$T_b = 70$ °C	$T_b = 60$ °C	$T_b = 70$ °C
Tiempo final de secado (min)	420 <sup>a</sup>	300 <sup>b</sup>	360 <sup>c</sup>	240 <sup>d</sup>
Retención de AA experimental	0,3962 <sup>a</sup>	0,3542 <sup>a</sup>	0,4388 <sup>a</sup>	0,4876 <sup>a</sup>
Retención de AA predicha	0,3952 <sup>a</sup>	0,3759 <sup>a</sup>	0,4272 <sup>a</sup>	0,4238 <sup>a</sup>

Puede verse que, para ambas temperaturas de bandeja, FSac requiere 60 minutos más que FPol para alcanzar la actividad acuosa del producto final, incluso cuando la humedad correspondiente es mayor para FSac (0,23 kg agua/ kg masa seca) que para FPol (0,17 kg agua/ kg masa seca). Entonces, a pesar de que el AA se degrada más rápido en FPol, la mayor velocidad de secado compensa este efecto, resultando en la misma retención nutricional para ambas formulaciones (ANAVA bifactorial,  $\alpha=0,05$ ). A su vez, la velocidad de secado también compensa el efecto de la temperatura de bandeja. En este caso, un aumento de 10 °C en  $T_b$  (de 60 a 70 °C) implica una reducción de 120 minutos en el tiempo de secado de cada formulación (ver Tabla 3), resultando en productos de igual retención de AA. Kurozawa *et al.* (2014) también observaron esta

relación entre el tiempo total de proceso y la retención nutricional en frutas. Erenturk *et al.* (2005) confirmaron que las temperaturas bajas (entre 40 y 50 °C) no resultaban favorables para el secado de rosa mosqueta, mientras que a 70 °C se obtenían productos con alta retención de vitamina C debido al menor tiempo requerido para el secado.

#### 4. Conclusiones

El modelado simultáneo de las variaciones de humedad, temperatura y contenido de AA durante el secado al vacío, permitió ajustar un conjunto de parámetros para cada formulación de rosa mosqueta, obteniéndose predicciones satisfactorias de las cinéticas de secado, historias térmicas y cinéticas de degradación de ácido ascórbico a distintas temperaturas de bandeja. La historia térmica fue la misma para ambas formulaciones, mientras que la matriz adicionada con povidexrosa mostró mayores velocidades de secado y de degradación de calidad. El orden de reacción para la degradación del ácido ascórbico durante el secado al vacío varió aproximadamente entre primer y segundo orden, de acuerdo a la temperatura de bandeja. En los procesos de secado a 40 y 50 °C no se alcanzó la humedad final del producto en el tiempo cubierto por los experimentos (8 horas). Por lo tanto, no se recomienda deshidratar a temperaturas inferiores a 50 °C, ya que la calidad final del producto se ve afectada igual o más que a mayores temperaturas y no se justifica la gran demora (más del doble) en el tiempo de proceso. Al deshidratar ambas formulaciones a 60 y 70 °C, las diferencias en la velocidad de secado fueron suficientes para compensar tanto el efecto del sacarido (la calidad se degrada más rápido en la formulación con povidexrosa) como el efecto de la temperatura de bandeja (la calidad se degrada más rápido a 70 °C), de modo que se obtuvo la misma retención nutricional en todos los casos. Por tanto, se recomienda deshidratar a 70 °C para minimizar los tiempos de proceso.

El modelo matemático propuesto resulta novedoso y superador, dado que se alimentaron historias térmicas y de secado paso a paso para resolver el problema inverso de una cinética de calidad de orden variable. Esto constituye una herramienta con potencial impacto positivo en la producción de snacks nutritivos a base de fruta, ya que permitiría un diseño más completo del procesamiento de alimentos, incorporando la variación de la calidad del producto en los modelos de simulación de equipos.

#### 5. Referencias

Amellal, H. y Benamara, S. (2008). *Vacuum drying of common date pulp cubes*. *Drying Technology*, 26, 378-382.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1998). *Official Methods of Analysis*, 16<sup>o</sup> ed. AOAC International, Gaithersburg, USA.

Arévalo-Pinedo, A. y Murr, F.E.X. (2006). *Kinetics of vacuum drying of pumpkin (Cucurbita maxima): Modeling with shrinkage*. *Journal of Food Engineering*, 76, 562-567.

Ashraf, Z., Hamidi-Esfahani, Z. y Sahari, M.A. (2012). *Evaluation and Characterization of Vacuum Drying of Date Paste*. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 14, 565-575.

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2<sup>o</sup> ed.). Oxford: Oxford University Press.

Crapiste, G.H. y Rotstein, E. (1997). *Design and performance evaluation of dryers*. In *Handbook of food engineering practice* by K.J. Valentas, E. Rotstein, R.P. Singh (pp. 718-726). Boca Raton, CRC Press.

Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A. y Giner, S.A. (2014). *Sorptional behaviour of rosehip leather formulations added with sucrose or polydextrose*. *Biosystems Engineering*, 118, 83-94.

Erenturk, S., Gulaboglu, M.S. y Gultekin, S. (2005). *The effects of cutting and drying medium on the vitamin C content of rosehip during drying*. *Journal of Food Engineering*, 68, 513-518.

Giner, S.A. (2001). *An improved cross-flow wheat drying model for equipment design*. *Acta Horti* 566, 467-476.

Goula, A.M. y Adamopoulos, K.G. (2006). *Retention of Ascorbic Acid during Drying of Tomato Halves and Tomato Pulp*. *Drying Technology: An International Journal*, 24(1), 57-64.

Hertog, M.L.A.T., Verlinden, B.E., Lammertyn, J. y Nicolai, B.M. (2007). *OptiPa, an essential primer to develop models in the postharvest area*. *Computers and Electronics in Agriculture*, 57, 99-106.

Jaya, S. y Das, H. (2003). *A vacuum drying model for mango pulp*. *Drying Technology*, 21(7), 1215-1234.

Jena, S. Y Das, H. (2007). *Modelling for vacuum drying characteristics of coconut presscake*. *Journal of Food Engineering*, 79, 92-99.

- Kafkas, E., Koşar, M., Türemiş, N. y Başer, K.H.C. (2006). *Analysis of sugars, organic acids and vitamin C contents of blackberry genotypes from turkey*. Food Chemistry, 97(4), 732-736.
- Khraisheh, M.A.M., McMinn, W.A.M. y Magee, T.R.A. (2004). *Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying*. Food Research International, 37, 497-503.
- Kurozawa, L.E., Terng, I., Dupas Hubinger, M. y Park, K.J. (2014). *Ascorbic acid degradation of papaya during drying: effect of process conditions and glass transition phenomenon*. Journal of Food Engineering, 123, 157-164.
- Lee, J.H. y Kim, H.J. (2009). *Vacuum drying kinetics of Asian white radish (*Raphanus sativus* L.) slices*. LWT-Food Science and Technology, 42, 180-186.
- Lee, S.H. y Labuza, T.P. (1975). *Destruction of ascorbic acid as a function of water activity*. Journal of Food Science, 40, 370-373.
- Leiva Díaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S. (2009). *Apple pectic gel produced by dehydration*. Food and Bioprocess Technology, 2(2), 194-207.
- Lin, S.H. y Agalloco, J. (1979). *Degradation kinetics of ascorbic acid*. Process Biochemistry, 32, 22-24.
- Lusas, E.W. y Rooney, L.W. (2001). *Snack Foods Processing*. Boca Raton, FL: CRC Press LLC.
- Mohsenin, N.N. (1980). *Thermal properties of food and agricultural materials*. Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Nojavan, S., Khalilian, F., Kiaie, F.M., Rahimi, A., Arabanian, A. y Chalavi, S. (2008). *Extraction and quantitative determination of ascorbic acid during different maturity stages of rosa canina l. fruit*. Journal of Food Composition and Analysis, 21(4), 300-305.
- Origin. (2009). *OriginPro 8.1*. Northampton, USA: Originlab Corporation.
- Pirone, B.N., Ochoa, M.R., Kessler, A.G. y De Michelis, A. (2007). *Chemical characterization and evolution of ascorbic acid concentration during dehydration of rosehip (*Rosa Eglanteria*) fruits*. American Journal of Food Technology, 2(5), 377-387.
- Ratti, C. (2001). *Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review*. Journal of Food Engineering, 49(4), 311-319.
- Ratti, C. y Crapiste, G.H. (1995). *Determination of heat transfer coefficients during drying of foodstuffs*. Journal of Food Processing Engineering, 18, 41-53.
- Richter Reis, F. (2014). *Studies on Conventional Vacuum Drying of Foods*. In Vacuum Drying for Extending Food Shelf-Life by F. Richter Reis, (pp. 7-18). SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer, London.
- Santos, P.H.S. y Silva, M.A. (2008). *Retention of Vitamin C in Drying Processes of Fruits and Vegetables - A Review*. Drying Technology, 26, 1421-1437.
- Singh, R.P., Heldman, D.R. y Kirk, J.R. (1976). *Kinetics of quality degradation: Ascorbic acid oxidation in infant formula during storage*. Journal of Food Science, 41, 304-307.
- Torrez Irigoyen, R.M. y Giner, S.A. (2014). *Drying-toasting kinetics of presoaked soybean in fluidised bed. Experimental study and mathematical modelling with analytical solutions*. Journal of Food Engineering, 128, 31-39.
- Torrez Irigoyen, R.M. y Giner, S.A. (2017). *Modelling thin layer drying-roasting kinetics of soaked quinoa. Coupled mass and energy transfer*. Biosystems Engineering, 157, 99-108. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/15375110>
- Uddin, M.S., Hawlader, M.N.A. y Zhou, L. (2001). *Kinetics of ascorbic acid degradation in dried kiwifruits during storage*. Drying Technology, 19, 437-446.
- Villota, R., y Karel, M. (1980). *Prediction of ascorbic acid retention during drying II. Simulation of retention in a model system*. Journal of Food Processing and Preservation, 4, 141-159.