



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**“DESARROLLO DE GELES DESHIDRATADOS
DE ROSA MOSQUETA: COMPARACIÓN DE
FORMULACIONES CON SACAROSA Y
POLIDEXTROSA”**

Tesista: Lic. Silvana María Demarchi

Director: Dr. Ing. Sergio Adrián Giner

Año: 2017

El presente trabajo de Tesis, para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Área Química, fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA – UNLP – CONICET) bajo la dirección del Dr. Ing. Sergio Adrián Giner.

Financiamiento

Este trabajo se financió con fondos de los siguientes proyectos:

- PICT 2007 1088 “Productos reestructurados de pulpa de rosa mosqueta, procesados mediante tecnologías innovadoras de secado al vacío y microondas”. Julio de 2009 a Julio de 2013. Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva.

- Proyecto 11 I 147 “Procesos innovadores de deshidratación para la obtención de alimentos saludables listos para consumir”. Enero de 2010 a Diciembre de 2013. Programa Nacional de Incentivos de la Universidad Nacional de La Plata.

- Proyecto 11 I 196 “Procesos de deshidratación para la producción de alimentos innovadores de quinoa y rosa mosqueta”. Enero de 2014 a Diciembre de 2017. Programa Nacional de Incentivos de la Universidad Nacional de La Plata.

Publicaciones y divulgación científica

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis fueron publicados en revistas internacionales con referato y en actas de congresos nacionales e internacionales. Además se realizaron trabajos de transferencia y divulgación científica.

Publicaciones en revistas internacionales

- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., De Michelis, A. y Giner, S.A. (2013). Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. *LWT - Food Science and Technology*, 52 (1), 21-26.

- 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 (1), 83-94.

- Quintero-Ruiz, N.A.; Demarchi, S.M. y Giner, S.A. (2014). Effect of hot air, vacuum and infrared drying methods on quality of rose hip (*Rosa rubiginosa*) leathers. *International Journal of Food Science and Technology*, 49 (8), 1799-1804.

Publicaciones y presentaciones en Congresos

- Demarchi, S.M. y Giner, S.A. (2012). Limitaciones del método higrométrico rápido para la construcción de isothermas de desorción en matrices alimentarias con alto contenido de azúcares. Actas del IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos Córdoba/Argentina 2012. Sección Análisis Físicos, Químicos y Sensoriales, pág. 148-158. ISBN 978-950-33-1070-0.

- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A. y Giner, S.A. (2013). Laminados de fruta: snacks nutritivos obtenidos por deshidratación. Primer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires. Teatro Argentino, La Plata, Argentina.

- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A. y Giner, S.A. (2015). Desarrollo de golosinas saludables a base de fruta. Libro de Resúmenes Extendidos de las Terceras Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería, UNLP. La Plata, Argentina, 2015. Pág. 515-519. ISBN 978-950-34-1189-6.

Trabajos de transferencia y divulgación científica

- Demarchi, S.M. y Giner, S.A. (2012). Asesoramiento sobre la producción de alimentos reestructurados-deshidratados de fruta para Kraft Foods Argentina. Contacto: Dra. Sandra Ailán.

- Giner, S.A.; Torrez Irigoyen, R.M. y Demarchi, S.M. (2012). Entrevista por snacks saludables de soja y fruta deshidratada, desgrabada por Télam el 21/8/2012 (<http://www.telam.com.ar/nota/35494/>).

- Demarchi, S.M. y Giner, S.A. (2012). Concesión al Dr. Adrián Paenza y Julia Eiberman de una entrevista filmada y emitida por televisión abierta, en el programa “Científicos Industria Argentina” (TV Pública, 22/12/2012, 11:30 hs), para describir los desarrollos en snacks saludables de rosa mosqueta.

La mujer que hoy concluye este trabajo de tesis fue alguna vez una niña muy curiosa, que para el 6 de enero esperaba un microscopio en lugar de juguetes. Le dedico este trabajo a mi papá, Jorge Demarchi, quien siempre me acompañó e inspiró, compartiendo mi curiosidad y mi interés por la ciencia.

~~~~~ ♡ ~~~~~

## **Agradecimientos**

A Simón y Male, por su amor y paciencia infinitos.

A mamá, por su cariño y apoyo incondicionales.

A toda la familia, por alentarme y acompañarme siempre.

A Sergio, mi director, por la confianza y el apoyo permanentes.

A mis compañeros Martín y Nati que tanto me han ayudado.

A los chicos del box, por su excelente compañía.

A los técnicos Javier, Daniel y Claudio, por su predisposición.

A Antonio De Michelis, por proveernos la pulpa de rosa mosqueta.

A Dardo Guaraglia, por su colaboración con el equipo de microondas.

A todos aquellos que colaboraron con su asesoramiento, o compartiendo sus equipos y reactivos.

Al CIDCA, a la UNLP y al CONICET, instituciones que me brindaron el espacio y los recursos necesarios para estudiar y trabajar.

**DESARROLLO DE GELES  
DESHIDRATADOS DE ROSA  
MOSQUETA: COMPARACIÓN DE  
FORMULACIONES CON  
SACAROSA Y POLIDEXTROSA**



## RESUMEN

En la búsqueda de productos alimenticios novedosos, que proporcionen valor agregado a la cadena de producción y que sean nutritivos y saludables, se planteó como objetivo del trabajo desarrollar un producto deshidratado tipo *snack* dulce con pulpa de fruta de rosa mosqueta, rico en ácido ascórbico (vitamina C). Esta Tesis Doctoral reúne el trabajo realizado, abarcando las etapas de formulación, procesamiento y almacenamiento del producto.

El Capítulo I comprende el estudio de la composición y características fisicoquímicas más relevantes de la pulpa de rosa mosqueta, destacando su potencial como materia prima para la obtención de geles de pectina con alto contenido de ácido ascórbico.

El Capítulo II se refiere a la etapa de desarrollo y optimización de las formulaciones, incluyendo la descripción de los ingredientes seleccionados para combinar con la pulpa de rosa mosqueta, los ensayos sensoriales y la caracterización de las dos formulaciones obtenidas. La diferencia fundamental entre ambas es la composición mayoritaria de sus sólidos solubles, sacarosa en un caso y polidextrosa en el otro, lo cual posibilita la obtención de un producto tipo *snack* dulce y su variante dietética.

En el Capítulo III se aborda el estudio de las interacciones agua-soluto en las formulaciones. El tema se desarrolla desde un punto de vista aplicado, por su utilidad en las etapas de proceso y almacenamiento, aunque sustentado en principios teóricos, ajustando modelos matemáticos y analizando los efectos de la composición y la temperatura sobre las isothermas y las curvas de transición vítrea.

Ya en la etapa de procesamiento, el Capítulo IV describe las tecnologías de convección, vacío y microondas y los equipos de secado utilizados en este trabajo, considerando el modo en que pueden influir sobre las características del producto.

Combinando las tecnologías mencionadas, se diseñaron ocho procesos de secado que se describen y comparan en el Capítulo V, evaluando los tiempos totales de proceso y las historias térmicas de los productos. Además se estudió la calidad organoléptica y nutricional de los geles deshidratados en relación a la formulación y al proceso

aplicado. Finalmente se seleccionó el proceso de secado al vacío porque permitió, en un tiempo aceptable, obtener productos con la mayor retención de ácido ascórbico.

En el Capítulo VI se profundizó en el estudio del proceso seleccionado. Se deshidrataron al vacío ambas formulaciones, aplicando distintas temperaturas de bandeja en el rango de 40 a 70 °C, y se modelaron y compararon las cinéticas de secado, las historias térmicas y las cinéticas de degradación de ácido ascórbico. Se observó una compensación de los efectos tiempo – temperatura, de modo que la mayor temperatura resultó en productos de mejor calidad en un tiempo de proceso menor.

Para concluir el estudio, se realizó un ensayo de almacenamiento de los geles deshidratados obtenidos por secado al vacío a 70 °C, a partir de las dos formulaciones mencionadas. Se comparó el comportamiento de ambas matrices durante un período prolongado, observando la evolución de varios parámetros indicadores de estabilidad física y de calidad organoléptica y nutricional. Los resultados muestran que el producto *snack* podría ser incorporado a la cadena de distribución de alimentos deshidratados, dado que mantiene parámetros de inocuidad y calidad suficientes durante un período prolongado.

**Palabras clave:** rosa mosqueta; deshidratación; calidad.

## CONTENIDOS

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCCIÓN                                                                                     | 1  |
| OBJETIVOS                                                                                        | 6  |
| CAPÍTULO I. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA                                                  | 7  |
| I.1. Introducción                                                                                | 8  |
| I.2. Materiales y métodos                                                                        | 11 |
| I.2.1. Obtención de la pulpa de rosa mosqueta                                                    | 11 |
| I.2.2. Caracterización de la pulpa                                                               | 11 |
| I.2.2.1. Determinación del contenido de humedad, actividad acuosa y pH                           | 11 |
| I.2.2.2. Análisis de macrocomponentes: cenizas, lípidos, proteínas y carbohidratos               | 12 |
| I.2.2.3. Cuantificación de azúcares libres: sacarosa, glucosa y fructosa                         | 16 |
| I.2.2.4. Determinación del contenido de pectina (fibra soluble)                                  | 16 |
| I.2.2.5. Cuantificación de ácido ascórbico por HPLC                                              | 18 |
| I.2.2.6. Actividad antioxidante (DPPH <sup>•</sup> y ABTS <sup>•+</sup> ) y contenido de fenoles | 19 |
| I.3. Resultados y discusión                                                                      | 21 |
| I.3.1. Contenido de humedad, actividad acuosa y pH de la pulpa                                   | 21 |
| I.3.2. Macrocomponentes                                                                          | 22 |
| I.3.3. Azúcares en la pulpa                                                                      | 23 |
| I.3.4. Contenido de pectina                                                                      | 24 |
| I.3.5. Ácido ascórbico                                                                           | 24 |
| I.3.6. Actividad antioxidante y contenido de fenoles                                             | 25 |
| I.4. Conclusiones                                                                                | 25 |
| I.5. Referencias                                                                                 | 26 |
| CAPÍTULO II. DESARROLLO DE LAS FORMULACIONES PARA LOS LAMINADOS DE ROSA MOSQUETA                 | 29 |
| II.1. Introducción                                                                               | 30 |
| II.2. Materiales y métodos                                                                       | 31 |
| II.2.1. Formulaciones                                                                            | 31 |
| II.2.1.1. Sacarosa                                                                               | 32 |
| II.2.1.2. Polidextrosa                                                                           | 33 |
| II.2.1.3. Ácido cítrico                                                                          | 34 |
| II.2.1.4. Sucralosa                                                                              | 35 |
| II.2.2. Preparación de las formulaciones                                                         | 36 |
| II.2.3. Medición de umbral diferencial de dulzor                                                 | 37 |
| II.2.4. Ensayo de aceptabilidad sensorial                                                        | 39 |
| II.2.5. Caracterización de las formulaciones                                                     | 41 |
| II.3. Resultados y discusión                                                                     | 43 |

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.3.1. Umbral de dulzor                                                       | 43  |
| II.3.2. Aceptabilidad sensorial                                                | 44  |
| II.3.3. Formulaciones definitivas: composición y caracterización               | 45  |
| II.4. Conclusiones                                                             | 47  |
| II.5. Referencias                                                              | 47  |
| <br>                                                                           |     |
| CAPÍTULO III. INTERACCIONES AGUA-SOLUTO EN LAS FORMULACIONES DE ROSA MOSQUETA  | 50  |
| III.1. Introducción                                                            | 51  |
| III.2. Materiales y métodos                                                    | 55  |
| III.2.1. Determinación del contenido de humedad y actividad acuosa iniciales   | 55  |
| III.2.2. Isotermas de desorción por el método estático gravimétrico            | 56  |
| III.2.3. Modelado matemático de las isotermas                                  | 58  |
| III.2.4. Determinación de la temperatura de transición vítrea                  | 59  |
| III.2.5. Modelado matemático de las curvas de transición vítrea                | 60  |
| III.2.6. Análisis estadístico                                                  | 61  |
| III.3. Resultados y discusión                                                  | 62  |
| III.3.1. Características de las formulaciones                                  | 62  |
| III.3.2. Isotermas experimentales de desorción                                 | 64  |
| III.3.3. Ajuste de los modelos matemáticos para isotermas                      | 66  |
| III.3.4. Efecto de la composición sobre el comportamiento sorcional            | 68  |
| III.3.5. Efecto de la temperatura sobre las propiedades sorcionales            | 70  |
| III.3.6. Determinación del punto final de secado                               | 73  |
| III.3.7. Curvas de transición vítrea                                           | 74  |
| III.4. Conclusiones                                                            | 77  |
| III.5. Referencias                                                             | 78  |
| <br>                                                                           |     |
| CAPÍTULO IV. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS APLICADAS Y LOS EQUIPOS UTILIZADOS | 84  |
| IV.1. Introducción                                                             | 85  |
| IV.2. Métodos de deshidratación y equipos utilizados                           | 86  |
| IV.2.1. Secado convectivo                                                      | 86  |
| IV.2.2. Secado al vacío                                                        | 87  |
| IV.2.3. Secado por microondas                                                  | 89  |
| IV.2.3.1. Descripción del equipo                                               | 89  |
| IV.2.3.2. Modificaciones realizadas                                            | 91  |
| IV.2.3.3. Caracterización del equipo modificado                                | 94  |
| IV.3. Resultados y discusión                                                   | 95  |
| IV.3.1. Valores de referencia para el equipo de microondas                     | 95  |
| IV.3.2. Efecto de la masa de muestra                                           | 96  |
| IV.3.3. Efecto de la tensión aplicada                                          | 100 |

|                                                                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.3.4. Efecto de la disposición de las muestras en la cavidad del microondas                                                | 101        |
| IV.4. Conclusiones                                                                                                           | 102        |
| IV.5. Referencias                                                                                                            | 102        |
| <b>CAPÍTULO V. EFECTO DE LA FORMULACIÓN Y EL PROCESO DE SECADO SOBRE LA CALIDAD ORGANOLÉPTICA Y NUTRICIONAL DEL PRODUCTO</b> | <b>105</b> |
| V.1. Introducción                                                                                                            | 106        |
| V.2. Materiales y métodos                                                                                                    | 107        |
| V.2.1. Consideraciones generales                                                                                             | 107        |
| V.2.2. Secado convectivo (C)                                                                                                 | 108        |
| V.2.3. Secado al vacío (V)                                                                                                   | 110        |
| V.2.4. Secado por microondas (MW)                                                                                            | 110        |
| V.2.5. Preconcentración seguida de secado convectivo (P+C)                                                                   | 111        |
| V.2.6. Preconcentración seguida de secado al vacío (P+V)                                                                     | 113        |
| V.2.7. Preconcentración seguida de secado por microondas (P+MW)                                                              | 113        |
| V.2.8. Secado convectivo con etapa final de microondas (C+MW)                                                                | 113        |
| V.2.9. Secado al vacío con etapa final de microondas (V+MW)                                                                  | 114        |
| V.2.10. Caracterización física de los laminados: contenido de humedad, actividad acuosa, pH y espesor                        | 114        |
| V.2.11. Medición del color instrumental en el producto final                                                                 | 115        |
| V.2.12. Contenido de ácido ascórbico en los laminados                                                                        | 117        |
| V.3. Resultados y discusión                                                                                                  | 118        |
| V.3.1. Caracterización física de los productos                                                                               | 118        |
| V.3.2. Color instrumental                                                                                                    | 121        |
| V.3.3. Cinéticas e historias térmicas                                                                                        | 123        |
| V.3.4. Retención de ácido ascórbico                                                                                          | 128        |
| V.4. Conclusiones                                                                                                            | 131        |
| V.5. Referencias                                                                                                             | 132        |
| <b>CAPÍTULO VI. CINÉTICAS DE SECADO AL VACÍO A DISTINTAS TEMPERATURAS</b>                                                    | <b>135</b> |
| VI.1. Introducción                                                                                                           | 136        |
| VI.2. Materiales y métodos                                                                                                   | 137        |
| VI.2.1. Arreglo experimental                                                                                                 | 137        |
| VI.2.2. Registro de humedad y temperatura del producto en función del tiempo                                                 | 138        |
| VI.2.3. Determinación del contenido de ácido ascórbico en función del tiempo                                                 | 139        |
| VI.2.4. Modelado matemático                                                                                                  | 139        |
| VI.2.5. Método de ajuste                                                                                                     | 142        |
| VI.3. Resultados y discusión                                                                                                 | 143        |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| VI.3.1. Datos experimentales                                                          | 143        |
| VI.3.2. Resultados del modelado matemático                                            | 145        |
| VI.4. Conclusiones                                                                    | 155        |
| VI.5. Referencias                                                                     | 156        |
| <b>CAPÍTULO VII. ALMACENAMIENTO DE LOS LAMINADOS DE ROSA MOSQUETA</b>                 | <b>159</b> |
| VII.1. Introducción                                                                   | 160        |
| VII.2. Materiales y métodos                                                           | 160        |
| VII.2.1. Preparación de las muestras y condiciones de almacenamiento                  | 160        |
| VII.2.2. Determinación del contenido de humedad, actividad acuosa y pH                | 162        |
| VII.2.3. Medición del color instrumental                                              | 163        |
| VII.2.4. Seguimiento de parámetros de textura                                         | 163        |
| VII.2.5. Determinación de la temperatura de transición vítrea                         | 164        |
| VII.2.6. Observación de la microestructura                                            | 165        |
| VII.2.7. Determinación del contenido de azúcares libres: glucosa, fructosa y sacarosa | 165        |
| VII.2.8. Cuantificación del contenido de ácido ascórbico por HPLC                     | 166        |
| VII.2.9. Evaluación de la capacidad antioxidante (TEAC)                               | 167        |
| VII.2.10. Ensayos microbiológicos                                                     | 167        |
| VII.3. Resultados y discusión                                                         | 168        |
| VII.3.1. Contenido de humedad, actividad acuosa y pH                                  | 168        |
| VII.3.2. Color instrumental                                                           | 170        |
| VII.3.3. Parámetros de textura                                                        | 172        |
| VII.3.4. Temperatura de transición vítrea                                             | 174        |
| VII.3.5. Microestructura                                                              | 175        |
| VII.3.6. Azúcares libres: glucosa, fructosa y sacarosa                                | 177        |
| VII.3.7. Ácido ascórbico                                                              | 180        |
| VII.3.8. Capacidad antioxidante (TEAC)                                                | 181        |
| VII.3.9. Recuentos microbiológicos                                                    | 182        |
| VII.4. Conclusiones                                                                   | 182        |
| VII.5. Referencias                                                                    | 183        |
| <b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO</b>                               | <b>185</b> |
| <b>NOMENCLATURA</b>                                                                   | <b>188</b> |

## INTRODUCCIÓN

El secado se considera un método convencional de preservación de los alimentos, que ha incrementado su vigencia en las últimas décadas y que tiene por objetivo prolongar la vida útil de alimentos naturales, además de reducir peso y volumen, lo que facilita el transporte y almacenamiento. El efecto principal de esta técnica de conservación radica en que los microorganismos no pueden desarrollarse a bajas actividades de agua y es por eso que los alimentos secos se pueden almacenar a temperatura ambiente por largos períodos de tiempo.

Actualmente, además de los clásicos productos como pastas secas, leche y chocolate en polvo, especias y frutas deshidratadas y en especial sopas y alimentos deshidratados instantáneos (café y jugos), se desarrollan productos que se adaptan a los nuevos ritmos de vida, son apreciados por el consumidor, aportan nutrientes valiosos, tienen poca o ninguna cantidad de aditivos y no necesitan refrigeración para su almacenamiento. Entre esta gama de nuevos productos se encuentran los geles pécticos deshidratados de fruta, denominados “laminados”, “láminas de fruta” o en inglés “fruit leathers”.

En la elaboración de estos productos, que se obtienen mediante la deshidratación de puré de frutas, se aprovecha el secado no sólo como factor de preservación, sino también como etapa de formación y reestructuración, generando una presentación novedosa de fruta que puede ofrecerse en forma de tiras o láminas flexibles para ser consumido como *snack*, golosina o postre. Este producto puede constituirse en una vía práctica de incorporación de sólidos de fruta, especialmente en poblaciones de niños y adolescentes renuentes a incorporar fruta fresca en la dieta. Por otra parte, siendo un producto de origen 100% vegetal, podría sustituir a los postres saborizados de gelatinas, geles de proteína de origen animal, en dietas de vegetarianos, complementando el mercado argentino que actualmente no cuenta con un producto de características similares.

Raab y Oehler (1976) publicaron lo que posiblemente haya sido la primera guía de preparación de “fruit leathers”, sin describir los mecanismos subyacentes de formación

del gel. Los primeros trabajos publicados en el tema describieron los métodos de obtención del producto empleando distintas condiciones de secado, sin reparar en sus características finales. Luego comenzaron a estudiarse las propiedades fisicoquímicas y atributos sensoriales que definen a los geles pécticos (Chan y Cavaletto, 1978; Vijayanand y col., 2001; Huang y Hsieh, 2005; Azeredo y col., 2006; Phimpfarian y col., 2011; Torres y col., 2015). En investigaciones más recientes se ha optimizado la formulación para reforzar los factores de gelificación azúcar - ácido - pectina de alto metoxilo, y se han realizado estudios detallados, teóricos y experimentales, del equilibrio sorcional, contracción volumétrica y cinética de secado de geles pécticos a base de distintas frutas (Kaya y Kahyaoglu, 2005; Fiorentini y col., 2008; Leiva Díaz y col., 2009; Jaturonglumlert y Kiatsiroat, 2010; Gujral y col., 2013; Demarchi y col., 2014; Fiorentini y col., 2015). Respecto de los parámetros de calidad del producto, algunos trabajos han analizado los cambios que suceden durante el procesamiento de geles pécticos deshidratados y posterior almacenamiento, en matrices a base de manzana, papaya, durian, mango y guayaba (Chan y Cavaletto, 1978; Irwandi y Che Man, 1996; Vijayanand y col., 2001; Azeredo y col., 2006; Quintero Ruiz y col., 2012; Demarchi y col., 2013).

De esta revisión bibliográfica y de los trabajos previos realizados por el grupo de investigación en matrices de manzana (Leiva Díaz y col., 2009; Quintero Ruiz y col., 2012; Demarchi y col., 2013), tomate (Fiorentini y col., 2008) y rosa mosqueta (Quintero Ruiz y col., 2014), se ha comprobado que las condiciones de operación típicas del secado con aire caliente son contraproducentes para la retención de los micronutrientes. De allí surge la necesidad de comparar ésta técnica de secado, establecida en la industria, con otras tecnologías menos empleadas y con alto potencial, como son el secado al vacío y la aplicación de microondas.

La selección del fruto de rosa mosqueta (*Rosa eglanteria* L., sinónimo *Rosa rubiginosa* L.) para la elaboración de los geles pécticos deshidratados, se basó en dos aspectos fundamentales: el primero, que se trata de un fruto cultivado en Argentina, en una zona sin demasiado desarrollo industrial; y el segundo, que tiene reconocidas propiedades nutricionales que pueden ser aprovechadas por el consumidor en un

formato alternativo, listo para consumir, como es el gel péctico deshidratado. La rosa mosqueta es una especie europea ampliamente naturalizada y asilvestrada en la zona andina, desde la provincia de Mendoza hasta el sur de Chubut. Esta especie adquiere valor por sus frutos, útiles para la elaboración de productos alimenticios y cosméticos. En los valles andino-patagónicos se los aprovecha para obtener dulces, salsas, licores, fruta entera deshidratada con aire caliente para infusiones y aceites de las semillas para uso alimentario y cosmético. El fruto presenta un alto contenido de ácido ascórbico, entre 8640 y 12300 mg/kg de fruto fresco, que resulta unas 20 veces superior al de un fruto cítrico característico como la naranja. La rosa mosqueta también presenta carotenos, principalmente  $\beta$ -caroteno (497,6 mg/kg peso seco), licopeno (391,9 mg/kg) y carotenoides (67,1 mg/kg) (Hornero-Méndez y Mínguez-Mosquera, 2000; Demir y Özcan, 2001; Ercisli, 2007; Pirone y col., 2007; Mabellini y col., 2011). En función de lo expuesto, en este trabajo se espera obtener un producto estable a temperatura ambiente, que conserve un alto contenido de ácido ascórbico y resulte agradable y conveniente para los potenciales consumidores.

## Referencias

- Azeredo, H.M.C., Brito, E.S., Moreira, G.E.G., Farias, V.L. y Bruno, L.M. (2006). Effect of drying and storage time on the physico-chemical properties of mango leathers. *International Journal of Food Science and Technology* 41(6), 635-638.
- Chan, H.T. y Cavaletto, C G. (1978). Dehydration and storage stability of papaya leather. *Journal of Food Science* 43(6), 1723-1725.
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., Concellón, A. y Giner, S.A. (2013). Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and Bioproducts Processing* 91(4), 310-318.
- 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.
- Demir, F. y Özcan, M. (2001). Chemical and technological properties of rose (*Rosa canina* L.) fruits grown wild in Turkey. *Journal of Food Engineering* 47(4), 333-336.

Ercisli, S. (2007). Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species. *Food Chemistry* 104(4), 1379-1384.

Fiorentini, C., Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., Torrez Irigoyen, R.M. y Giner, S.A. (2015). Arrhenius activation energy for water diffusion during drying of tomato leathers: The concept of characteristic product temperature. *Biosystems Engineering* 132, 39-46.

Fiorentini, C., Leiva Diaz, E. y Giner, S.A. (2008). A mass-transfer model for the drying of an innovative tomato gel. *Food Science and Technology International* 14(1), 39-46.

Gujral, H.S., Oberoi, D.P.S., Singh, R. y Gera, M. (2013). Moisture diffusivity during drying of pineapple and mango leather as affected by sucrose, pectin, and maltodextrin. *International Journal of Food Properties* 16(2), 359-368.

Hornero-Méndez, D. y Mínguez-Mosquera, M.I. (2000). Carotenoid Pigments in *Rosa mosqueta* Hips, an Alternative Carotenoid Source for Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(3), 825-828.

Huang, X. y Hsieh, F.-H. (2005). Physical Properties, Sensory Attributes, and Consumer Preference of Pear Fruit Leather. *Journal of Food Science* 70(3), E177-E186.

Irwandí, J. y Che Man, Y.B. (1996). Durian leather: development, properties and storage stability. *Journal of Food Quality* 19(6), 479-489.

Jaturonglumlert, S. y Kiatsiriroat, T. (2010). Heat and mass transfer in combined convective and far-infrared drying of fruit leather. *Journal of Food Engineering* 100(2), 254-260.

Kaya, S. y Kahyaoglu, T. (2005). Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering* 71(2), 200-207.

Leiva Díaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S. (2009). Apple pectic gel produced by dehydration. *Food and Bioprocess Technology* 2(2), 194-207.

Mabellini, A., Ohaco, E., Ochoa, M.R., Kessler, A.G., Márquez, C.A. y De Michelis, A. (2011). Chemical and Physical Characteristics of Several Wild Rose Species Used as Food or Food Ingredient. *International Journal of Industrial Chemistry* 2(3), 158-171.

Phimpharian, C., Jangchud, A., Jangchud, K., Therdthai, N., Prinyawiwatkul, W. y No, H.K. (2011). Physicochemical characteristics and sensory optimisation of pineapple

leather snack as affected by glucose syrup and pectin concentrations. *International Journal of Food Science and Technology* 46(5), 972-981.

Pirone, B.N., Ochoa, M.R., Kessler, A.G. y De Michelis, A. (2007). Chemical characterization and evolution of ascorbic acid during dehydration of rosehip (*Rosa eglanteria*) fruits. *American Journal of Food Technology* 2, 10.

Quintero Ruiz, N.A., Demarchi, S.M., Massolo, J.F., Rodoni, L.M. y Giner, S.A. (2012). Evaluation of quality during storage of apple leather. *LWT - Food Science and Technology* 47(2), 485-492.

Quintero Ruiz, N.A., Demarchi, S.M. y Giner, S.A. (2014). Effect of hot air, vacuum and infrared drying methods on quality of rose hip (*Rosa rubiginosa*) leathers. *International Journal of Food Science and Technology* 49, 1799-1804.

Raab, C. y Oehler, N. (1976). *Making Dried Fruit Leather*, Oregon State University. Extension Service.

Torres, C.A., Romero, L.A. y Diaz, R.I. (2015). Quality and sensory attributes of apple and quince leathers made without preservatives and with enhanced antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology* 62, 996-1003.

Vijayanand, P., Yadav, A.R., Balasubramanyam, N. y Narasimham, P. (2001). Storage Stability of Guava Fruit Bar Prepared Using a New Process. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie* 33(2), 132-137.

## OBJETIVOS DEL TRABAJO

### Objetivo general

Desarrollar un producto tipo *snack* o golosina con pulpa de fruta de rosa mosqueta, rico en ácido ascórbico (vitamina C), reestructurado como gel péctico deshidratado, que permanezca estable durante un almacenamiento prolongado.

### Objetivos específicos

-Desarrollar formulaciones alternativas a base de pulpa de rosa mosqueta mediante el agregado de sacarosa o povidona.

-Comparar las características fisicoquímicas y nutricionales de los geles obtenidos, en función de la composición y la tecnología de secado aplicada: por convección de aire caliente, al vacío, por pulsos de microondas y combinaciones de las anteriores, con o sin etapa de preconcentración.

-Estudiar la evolución de parámetros de calidad organoléptica y nutricional en los geles deshidratados durante el almacenamiento, y relacionar los resultados con características de la matriz (composición química, actividad de agua, temperatura de transición vítrea, características estructurales del gel, grado de cristalización de azúcares).

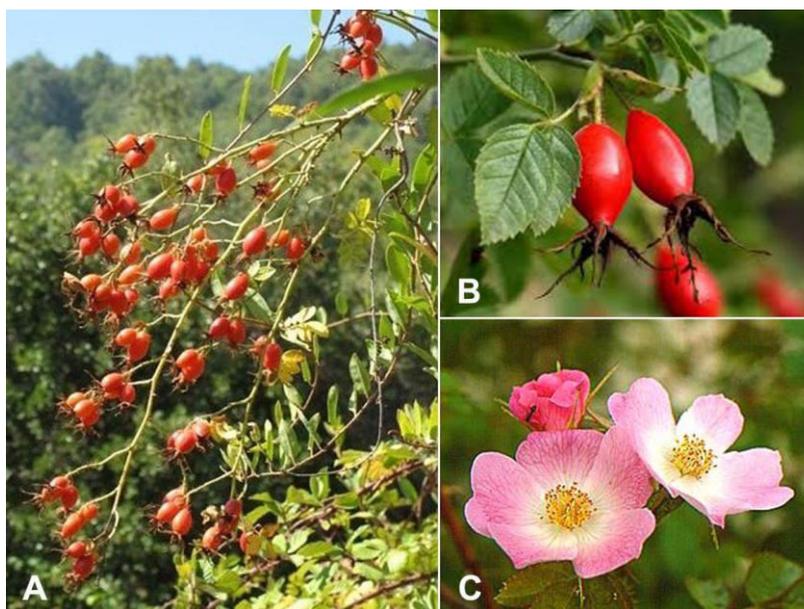
# CAPÍTULO I

## CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA



## I.1. Introducción

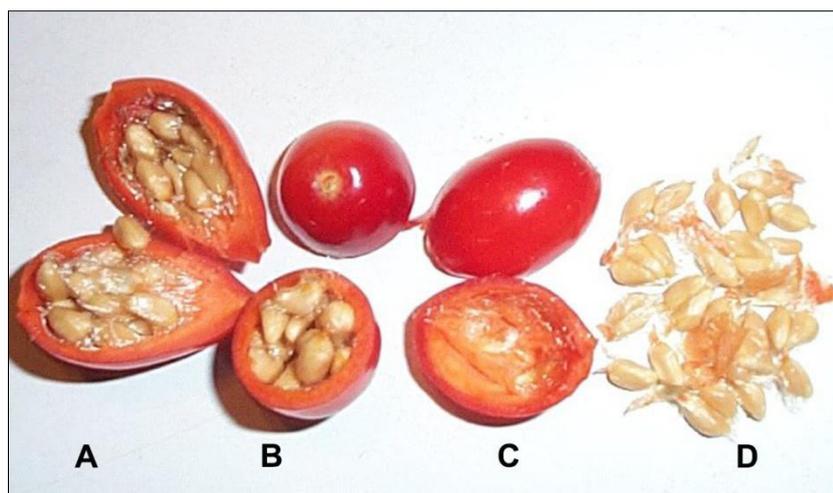
La Rosa mosqueta (*Rosa eglanteria* L., sinónimo *Rosa rubiginosa* L.) es una planta perteneciente a la familia de las rosáceas. El género rosa tiene más de 100 especies, de las cuales cerca del 10% se consideran comestibles (Mabellini y col., 2011). Es importante una correcta identificación, dado que en la literatura científica es usual encontrar diferentes denominaciones para una misma especie. La mayoría de los autores se refieren a la *Rosa rubiginosa* o *eglanteria* como “eglantine”, “sweet briar”, “rosehip”, “rosa mosqueta” o incluso “mosqueta”. Se trata de un arbusto que puede alcanzar los 2 metros de altura. Sus tallos de color verde son delgados y flexibles, cubiertos de espinas curvadas. Las hojas son caducas, alternas, compuestas de 5 a 9 folíolos ovales de bordes dentados. Las flores (solitarias o agrupadas en corimbos de hasta 4 flores) tienen de 4 a 6 cm de diámetro, con cinco pétalos libres de color rosado o blanco-rosado y aroma almizclado, y numerosos estambres de un vivo color amarillo. Su fruto, comúnmente llamado escaramujo, es un cinorrodón (pseudofruto) de forma ovoide y color rojo o naranja, de 1 a 3 cm de largo, con restos de sépalos espinosos en su extremo. La Fig. 1 muestra el aspecto del arbusto con sus flores y frutos.



**Figura 1.** A: planta silvestre de rosa mosqueta; B: detalle de las hojas dentadas y frutos con sépalos espinosos; C: corimbo de tres flores.

El origen botánico de la planta se asigna a países asiáticos (Irán, Iraq y Turquía) y europeos (Dinamarca, Irlanda, Noruega, Austria, Bélgica, Alemania, Republica Checa, Hungría, Ucrania, Italia, Grecia y España). Fuera de esas zonas, la rosa mosqueta se halla naturalizada en Australia, Nueva Zelanda, Argentina, Estados Unidos y Chile. En nuestro país se la encuentra en los valles andinos y zonas de pre meseta, desde el sur de la provincia de Mendoza hasta el sur de la provincia de Chubut, con alta densidad en los valles andino patagónicos. Estudios genéticos realizados sobre las especies predominantes en dicha zona, determinan que fueron traídas por inmigrantes europeos, ya que parte de su genoma es similar al de las especies presentes en Alemania, Republica Checa y Austria (Damascos y Bran, 2006). Las plantas asilvestradas florecen de mayo a julio y producen frutos al final del verano o a principios del otoño. Dado que no presentan problemas en cuanto a pestes y plagas, es posible recolectar los frutos directamente de las plantas silvestres sin necesidad de prácticas agrícolas adicionales, por lo que el producto se considera de tipo orgánico (Cameroni, 2013), lo cual es apreciado por el consumidor.

Desde tiempos muy remotos, la rosa mosqueta ha sido ampliamente reconocida por sus propiedades medicinales. Sus extractos han demostrado tener efectos antioxidantes, antiartríticos, antiinflamatorios, analgésicos, antidiabéticos, cardioprotectores, antimicrobianos, inmunomoduladores, gastroprotectores y reparadores de la piel (Patel, 2012; Ozturk Yilmaz y Ercisli, 2011). El fruto es una excelente fuente de vitamina C (con sólo 14 g se cubre el valor diario recomendado), y aporta flavonoides, pectinas, vitaminas A, B y E, y minerales como Ca, Fe, Mg, K y Mn (USDA, 2014). Consta de una parte carnosa o pulpa comestible, que tiene en su interior numerosas semillas y unas vellosidades abrasivas o “pelusa” formada por muy pequeñas y duras espinillas (ver Fig. 2) que deben retirarse cuidadosamente y dificultan su consumo en fresco. En Europa el fruto se consume en preparaciones tradicionales como sopas y bebidas fermentadas, mientras que en nuestro país se lo utiliza para producir principalmente dulces y mermeladas (con la pulpa fresca) o “cascarilla” para infusiones (con la pulpa deshidratada y molida). De las semillas se obtiene aceite esencial, aprovechado mayormente por la industria cosmética.



**Figura 2.** Cortes longitudinal (A) y transversal (B) del fruto, donde pueden distinguirse la pulpa (C) y las semillas y vellosidades (D).

Según datos estadísticos de producción de los últimos 5 años (Tabla 1) es consistente la exportación de algunos productos, sobre todo a países Europeos como Alemania (SENASA, 2016). A excepción del aceite, todos los ítems exportados se consideran materias primas, por lo que es importante estudiar el potencial de nuevos productos elaborados a base de rosa mosqueta.

| Año  | Cascarilla (kg) | Aceite (kg) | Semilla (kg) | Destino            |
|------|-----------------|-------------|--------------|--------------------|
| 2011 | 22430           | 345         | ---          | Alemania y Francia |
| 2012 | 55250           | ---         | 3000         | Alemania           |
| 2013 | 98000           | 20          | 3900         | Alemania           |
| 2014 | 45500           | 90          | 10000        | Unión Europea      |
| 2015 | 45500           | 90          | 10000        | Unión Europea      |

**Tabla 1.** Exportaciones de productos de rosa mosqueta en el período 2011-2015

El desarrollo de un producto deshidratado de rosa mosqueta tipo snack, nutritivo y saludable, con valor agregado, que puede ser consumido en el mercado interno o exportado sin necesidad de cadena de frío, sería un aporte a la economía local de la Patagonia Argentina así como a nivel nacional.

## I. 2. Materiales y métodos

### I.2.1. Obtención de la pulpa de rosa mosqueta

Se trabajó con frutos maduros cosechados en El Bolsón, provincia de Río Negro, antes de las primeras heladas para evitar el pardeamiento enzimático. Para obtener la pulpa, se colocan 0,2 kg de agua potable por cada kg de fruto entero en una paila a vapor a presión atmosférica, y se cocina a ebullición durante unos 30 minutos hasta que se ablandan completamente. La mezcla se pasa por una pulpadora con tamiz de 2 mm y luego por otra con tamiz de 0,5 mm, para eliminar semillas y filamentos. Se corrobora el contenido de sólidos solubles de la pulpa obtenida y, de ser necesario, se concentra en paila hasta 14 °Brix. La pulpa se enfría, se fracciona en bolsas de aproximadamente 4 kg dentro de cajas de cartón, se congela en un equipo discontinuo a -30 °C (hasta alcanzar -20 °C en el centro de la bolsa) y se almacena en cámara a -20 °C hasta su despacho. Una vez recibida en el laboratorio, la pulpa aún congelada se fracciona en bolsas herméticas de 0,4 kg y se mantiene a -20 °C hasta su uso.

### I.2.2. Caracterización de la pulpa

Para obtener muestras representativas del material ya fraccionado, se tomaron al azar 3 fracciones, se descongelaron a 4 °C, se combinaron y homogeneizaron completamente. Una porción se liofilizó para ser destinada al análisis de macrocomponentes, mientras que del resto (mantenido a 4 °C) se tomaron las alícuotas correspondientes para los demás ensayos.

#### I.2.2.1. Determinación del contenido de humedad, actividad acuosa y pH

El contenido de humedad ( $W$ ) se determinó en muestras de 5 g en un analizador de humedad Mettler LP16 fijado a 105 °C, hasta alcanzar peso constante, según el método de la AOAC 984.25 (AOAC, 1998). Por otra parte, la actividad de agua ( $a_w$ ) se midió a 25 °C por el método higrométrico AOAC 978.18 (AOAC, 1998), utilizando un equipo AquaLab 4TEV con control de temperatura (Decagon Devices, Inc., USA). Para la

determinación del pH se siguió el método AOAC 981.12 (AOAC, 1998): se dispersó 1 g de muestra en 10 ml de agua destilada y se midió el pH en la dispersión, utilizando un electrodo Alpha PW-40 conectado a un pHímetro digital Altronix TPA-V. Todas las determinaciones se replicaron 5 veces.

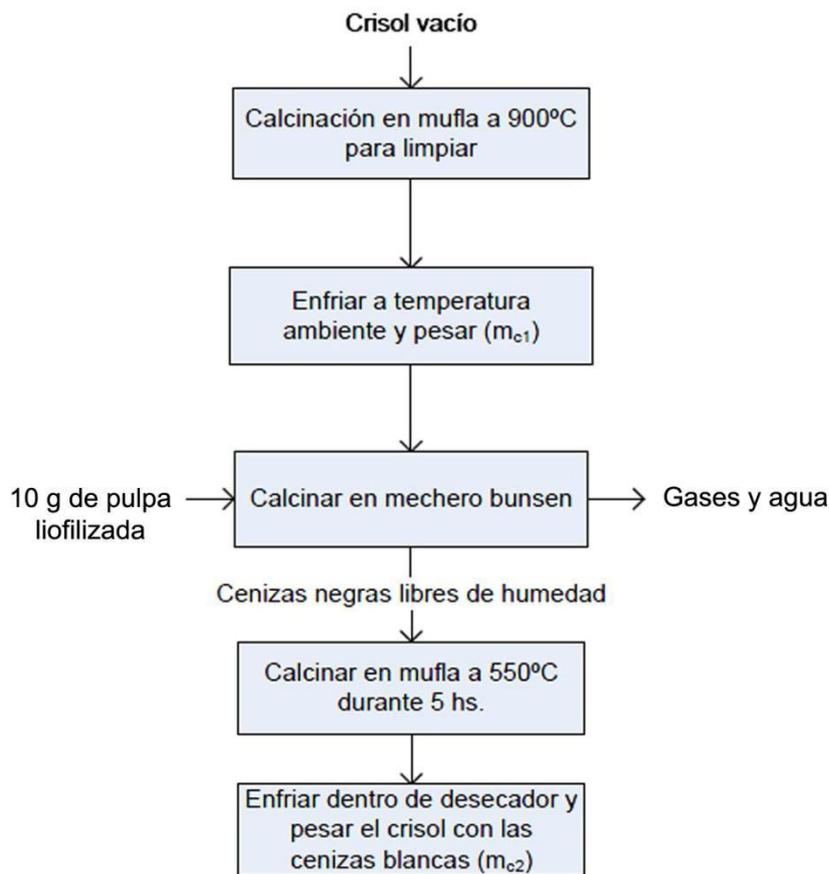
### I.2.2.2. Análisis de macrocomponentes: cenizas, lípidos, proteínas y carbohidratos

La cuantificación de los macrocomponentes se llevó a cabo sobre pulpa de rosa mosqueta previamente liofilizada, cuyo contenido de humedad fue de 0,17 kg agua/kg masa seca. Se realizaron 5 replicados para todas las técnicas y se informaron los resultados (% base seca) considerando la humedad del liofilizado. Los carbohidratos totales de la muestra se estimaron por diferencia en 100 g de masa seca.

Para la determinación de cenizas se realizó una calcinación directa de la muestra, siguiendo la metodología detallada por Matissek y col. (1998) para alimentos, la cual se esquematiza en la Fig. 3. Algunas consideraciones adicionales se tomaron en cuenta, como humedecer las cenizas con agua destilada si luego del primer paso por la mufla éstas aun conservaban un color negro grisáceo, para calcinarlas nuevamente. El contenido de cenizas se expresó como porcentaje en base seca y se calculó con la Ec. (1):

$$\text{Cenizas [g/100 g masa seca]} = \frac{m_{c2} - m_{c1}}{M} \times 100 \quad (1)$$

donde  $m_{c1}$  es la masa en g del crisol vacío;  $m_{c2}$ , la masa en g del crisol con las cenizas; y  $M$ , la masa seca de la muestra en g.

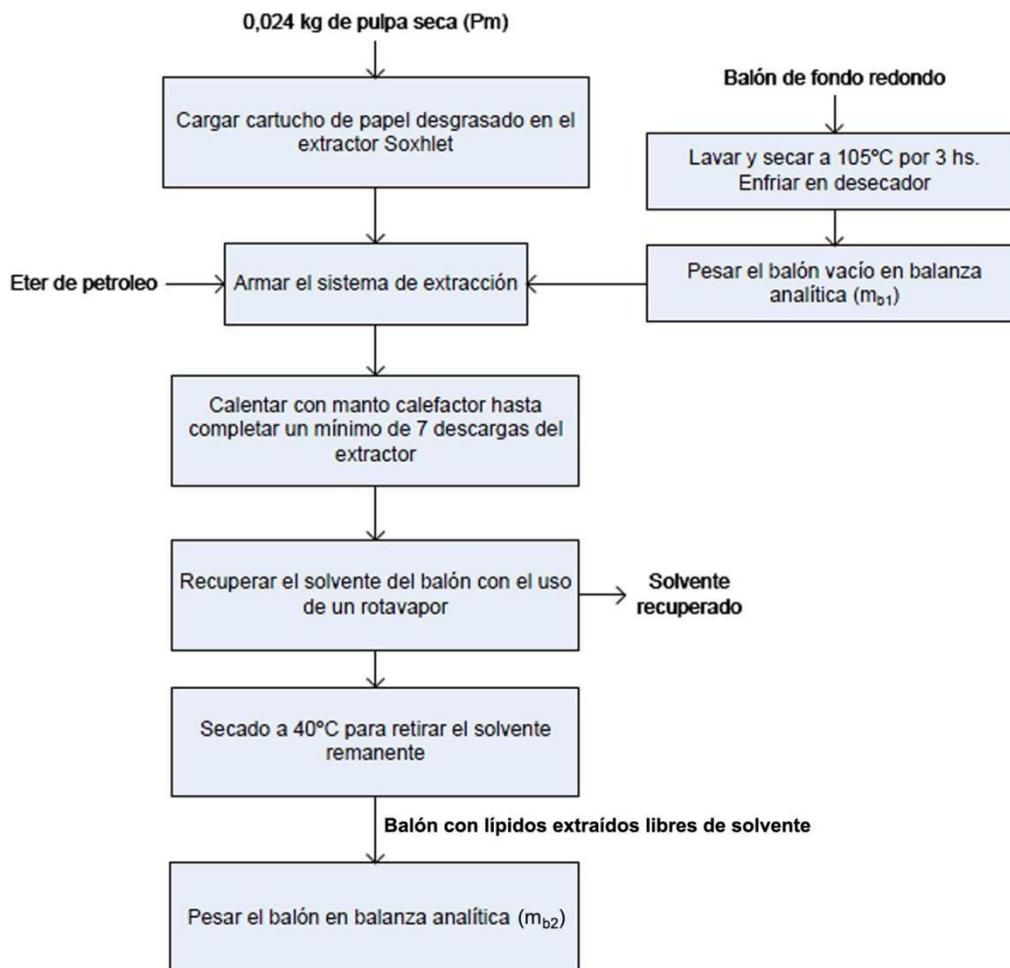


**Figura 3.** Procedimiento para la determinación de cenizas.

Los lípidos se cuantificaron por el método de Soxhlet, realizando 7 ciclos de extracción directa con éter de petróleo, según el procedimiento esquematizado en la Fig. 4. El contenido de lípidos expresado como porcentaje en base seca, se calculó con la Ec. (2):

$$\text{Lípidos [g/100 g masa seca]} = \frac{m_{b2} - m_{b1}}{M} \times 100 \quad (2)$$

donde  $m_{b1}$  es la masa en g del balón vacío;  $m_{b2}$ , la masa en g del balón con los lípidos extraídos libres de solvente; y  $M$ , la masa seca de la muestra en g.

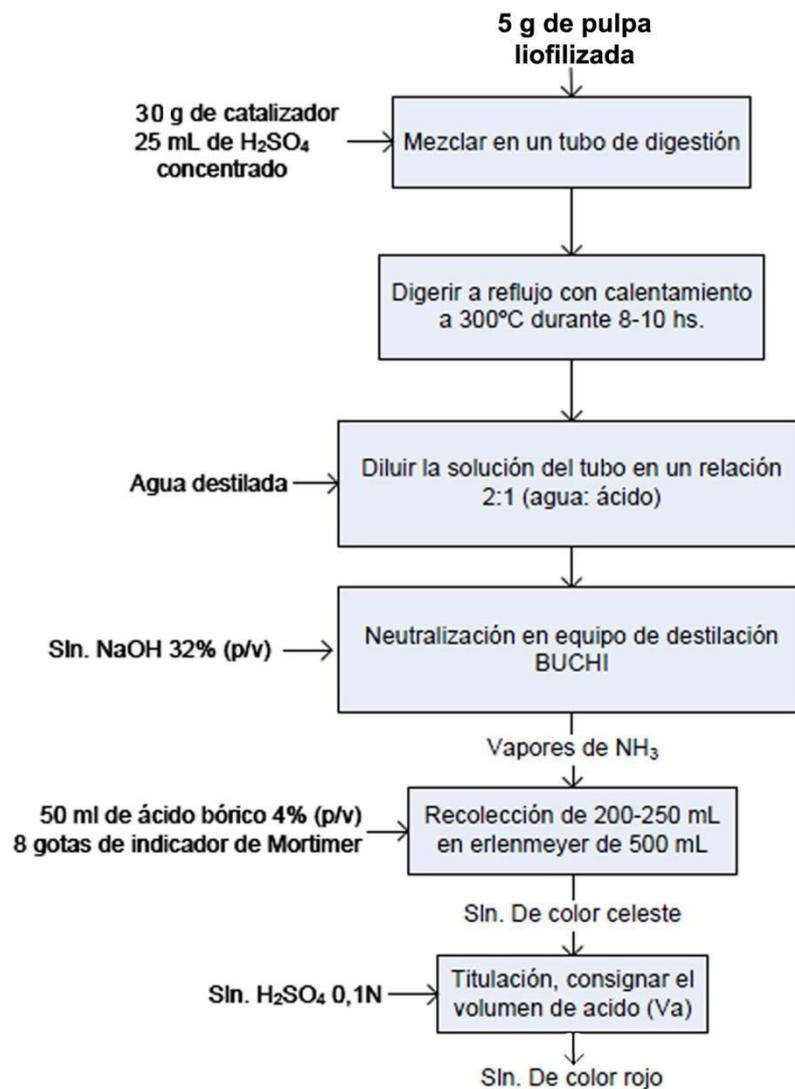


**Figura 4.** Procedimiento para la cuantificación de lípidos.

El contenido de proteína se determinó por el método de Kjeldahl (Fig. 5), recogiendo los vapores de amoníaco en ácido bórico y titulando con ácido sulfúrico 0,1 N. Para la conversión de nitrógeno a contenido proteico se aplicó un factor  $F'=6,25$  adecuado para frutas y verduras (Matissek y col., 1998). El contenido de proteínas se expresó como porcentaje en base seca y se calculó con la Ec. (3):

$$\text{Proteínas [g/100 g masa seca]} = \frac{(V_a - V_b) \times N \times 0,014 \times F'}{M} \quad (3)$$

donde  $V_a$  es el volumen en ml del ácido consumido al titular la muestra;  $V_b$ , el volumen en ml del ácido consumido al titular el blanco;  $N$ , la normalidad del ácido; 0,014 es la masa en g de un miliequivalente de Nitrógeno;  $F'$ , el factor de conversión antes mencionado; y  $M$ , la masa seca de la muestra en g.



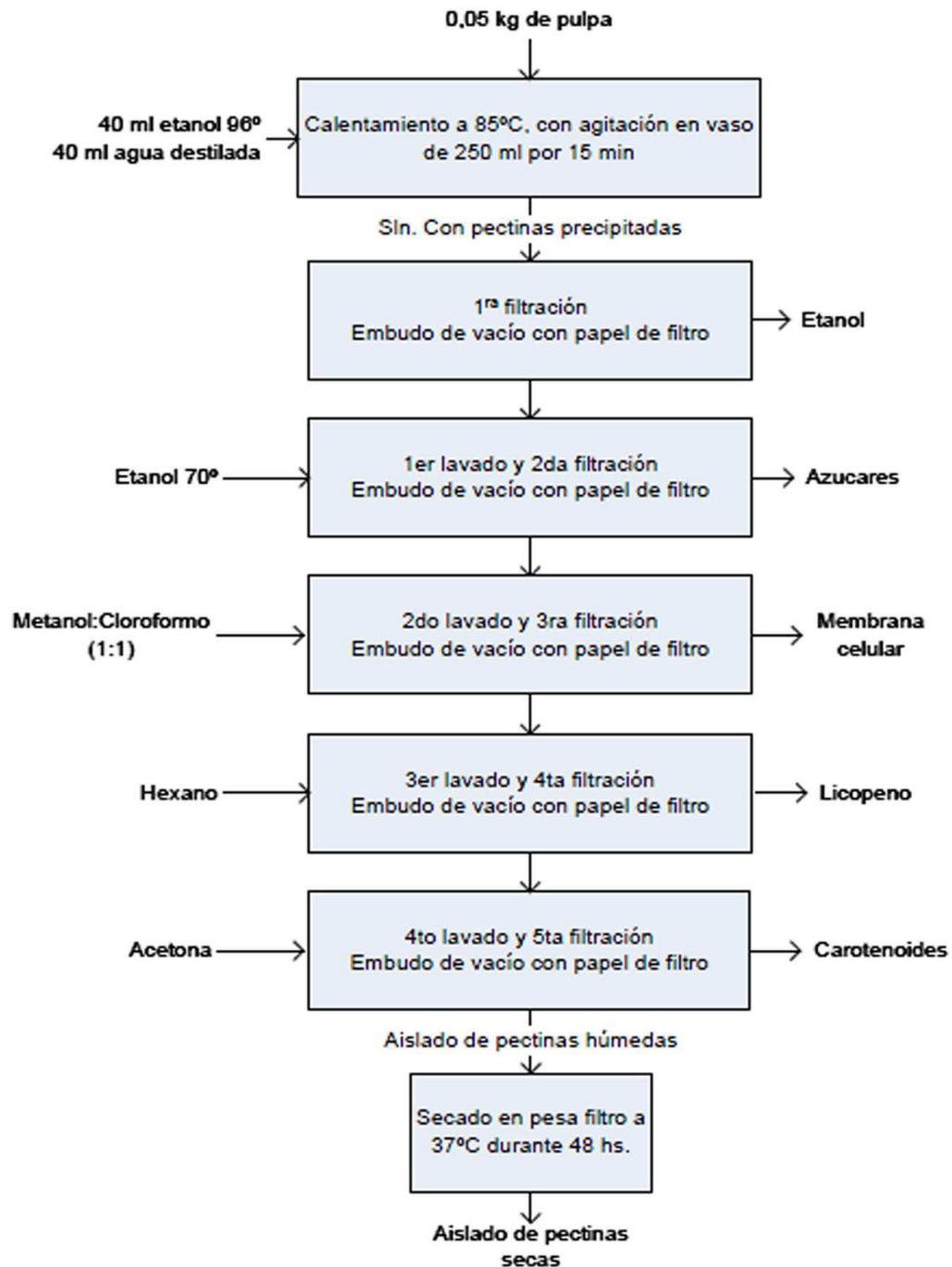
**Figura 5.** Procedimiento para la cuantificación de Nitrógeno.

### I.2.2.3. Cuantificación de azúcares libres: sacarosa, glucosa y fructosa

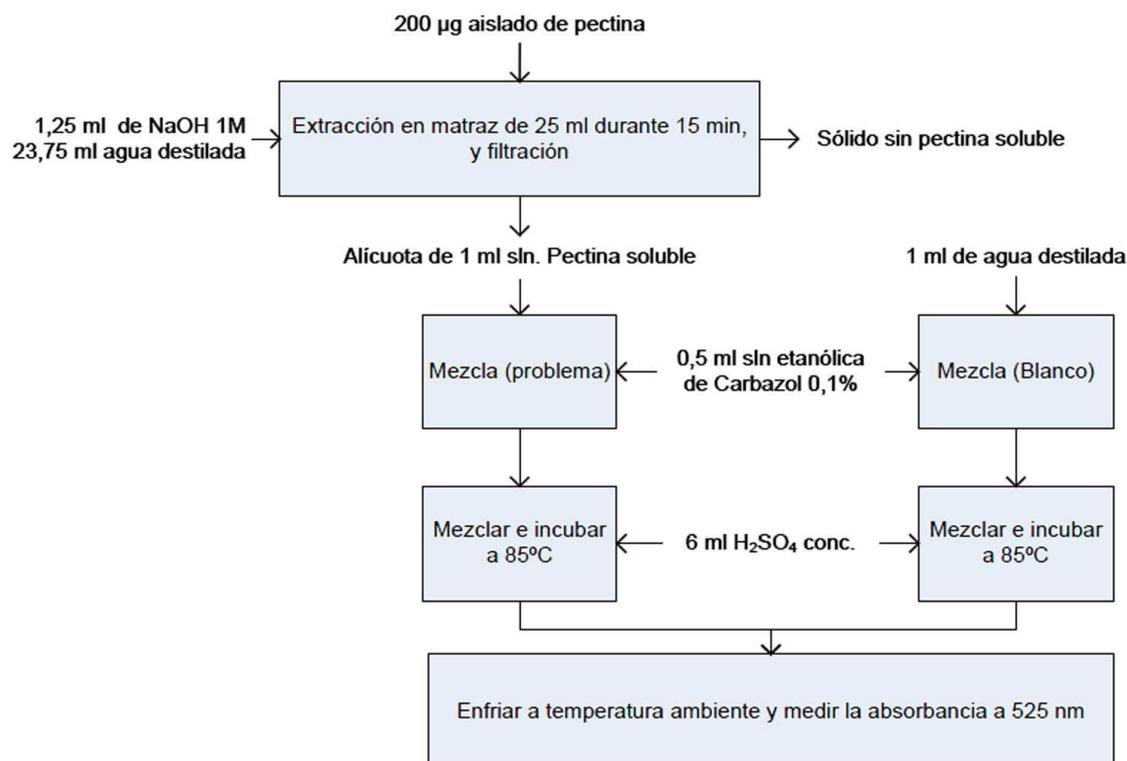
La extracción y análisis de los azúcares libres se realizó de acuerdo a lo recomendado por Folkes y Jordan (2006). Para preparar los extractos (por triplicado), se colocaron 10 g de pulpa de rosa mosqueta en tubos de centrifuga con 3 ml de agua y se dejó en agitación por 30 minutos a 60 °C. Luego se adicionaron 7 ml de acetonitrilo y se continuó la agitación a temperatura ambiente por 10 minutos más, logrando extractos lípidos con precipitación de pectinas y otros polisacáridos complejos. Los tubos se centrifugaron 15 minutos a 15000 rpm y el sobrenadante se filtró y reservó para su análisis. La sacarosa, glucosa y fructosa presentes en la pulpa se cuantificaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC por sus siglas en inglés). La separación se llevó a cabo con una elución isocrática a temperatura constante de 40 °C, en una columna Hypersil Gold Amino (dimensiones: 250 x 4,6 mm; tamaño de partícula: 5 µm; Thermo Scientific, USA) acoplada a un detector de índice de refracción. Se usó una mezcla de acetonitrilo y agua (70:30) como fase móvil, con un flujo de 1,2 ml/min y el volumen de inyección fue de 20 µl. Se realizó la calibración de acuerdo al área de los picos cromatográficos de soluciones estándar de sacarosa, glucosa y fructosa preparadas en fase móvil.

### I.2.2.4. Determinación del contenido de pectina (fibra soluble)

Las pectinas se cuantificaron por triplicado, como se describe en Matissek y col. (1998), según los procedimientos diagramados en las Fig. 6 y Fig. 7 que detallan los pasos para su extracción y análisis. Para la calibración del método colorimétrico se preparó una solución madre de ácido galacturónico (AG) ( $C_6H_{10}O_7$ ), mezclando 12,05 mg de AG monohidratado en un matraz de 100 ml con 0,05 ml de solución de NaOH 1M. Se enrasó con agua destilada, se mezcló y se dejó reposar durante la noche. Luego se prepararon diluciones de concentración entre 10 y 70 µg/l y se registró la respuesta (absorbancia a 525 nm) luego de la reacción correspondiente. Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. El resultado se expresó como equivalentes de AG en 100 g de muestra seca.



**Figura 6.** Procedimiento para obtener el aislado de pectinas de la pulpa.



**Figura 7.** Pasos para la extracción y cuantificación de pectinas solubles.

### I.2.2.5. Cuantificación de ácido ascórbico por HPLC

El método utilizado se adaptó a partir de los descriptos por Kafkas y col. (2006) y Nojavan y col. (2008). Para extraer el analito (por triplicado) se pesó alrededor de 0,5 g de pulpa y se la dispersó en 2,5 ml de una solución de ácido metafosfórico ( $\text{HPO}_3$ ) 5% (p/v) en un tubo de centrifuga. La dispersión fue centrifugada a 4°C y 15000 rpm durante 15 min, para luego recuperar y filtrar el sobrenadante. Se utilizó una columna RP C18 de 250 x 4,6 mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) acoplada a un guarda columna RP C18 de 20 x 4,6mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) y a un detector UV-Visible programado para leer a una longitud de onda de 245nm. La fase móvil consistió en una mezcla de ácido metafosfórico al 0,5% (p/v) y acetonitrilo, en una proporción de 93:7. Se realizó una elución isocrática a 25°C con un flujo de 1 ml/min y el volumen de inyección fue de 20 µl. Para la curva de calibración se utilizó ácido L-ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) grado HPLC disuelto en fase móvil, obteniéndose una

correlación lineal entre el área de pico y la concentración del analito en un rango de 5 a 200 mg/l.

#### I.2.2.6. Actividad antioxidante (DPPH<sup>•</sup> y ABTS<sup>•+</sup>) y contenido de fenoles

Se evaluó la actividad antioxidante de la pulpa de rosa mosqueta a partir de dos métodos colorimétricos, ambos basados en la capacidad de la muestra para inhibir radicales libres. Para obtener los extractos (por triplicado) se suspendieron 4 g de pulpa en 10 ml de etanol 96% (v/v) y se mantuvo en agitación durante 40 minutos a 4 °C. Luego se centrifugó por 10 minutos a 4 °C y 10000 rpm y se utilizó el sobrenadante para determinar la actividad antioxidante. Uno de los métodos aplicados fue el propuesto por Brand Williams y col. (1995), en el que se mide el consumo del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH<sup>•</sup>) en el extracto etanólico de la muestra. Se introdujeron algunas modificaciones según lo recomendado por Molyneux (2004). Las mezclas de reacción consistieron en un volumen de extracto que se varió entre 0 y 0,5 ml. En todos los casos se agregó 1 ml de solución etanólica de DPPH<sup>•</sup> (Sigma-Aldrich) 40 ppm, preparada en el día, y se completó con etanol hasta volumen final de 1,5 ml. Los tubos de ensayo se cubrieron con papel de aluminio para protegerlos de la luz y se dejó desarrollar la reacción durante 60 minutos. Al cabo de ese tiempo se midió la absorbancia a 517 nm en un espectrofotómetro Hitachi U-1900 y se calculó el porcentaje de DPPH<sup>•</sup> consumido para cada volumen de extracto mediante la Ec (4).

$$\% \text{DPPH}^{\bullet} \text{ consumido} = \frac{(A_0 - A_m)}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

donde  $A_0$  es la absorbancia de referencia, medida en la mezcla de reacción sin muestra, y  $A_m$  es la absorbancia (menor) de cada mezcla de reacción con los diferentes volúmenes de extracto. Luego se graficó el porcentaje de DPPH<sup>•</sup> consumido en función de la masa de muestra en la mezcla de reacción, para determinar la IC<sub>50</sub> (concentración

inhibitoria media) expresada en mg de masa seca/ml, definida como aquella necesaria para reducir en un 50% la concentración inicial de DPPH<sup>•</sup> en la mezcla de reacción.

El segundo método, descrito por Re y col. (1999), estima la capacidad antioxidante de la muestra a partir del consumo de otro radical libre estable, el catión del ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) (ABTS<sup>•+</sup>). Se dejan reaccionar durante 6 minutos 10 µl de extracto y 1 ml de solución etanólica de ABTS<sup>•+</sup>, luego de lo cual se registra la absorbancia de la mezcla a 734 nm. La solución de ABTS<sup>•+</sup> (Sigma-Aldrich) se preparó de modo de tener una absorbancia de 0,7 a 734 nm (absorbancia de referencia), la cual debe ser disminuida entre un 20 y un 80% al reaccionar con la muestra. Se preparó una calibración que correlaciona la absorbancia (o el porcentaje de ABTS<sup>•+</sup> consumido) con la concentración de Trolox, un análogo de la vitamina E con capacidad antioxidante ampliamente usado como referencia. Finalmente se expresó la capacidad antioxidante como equivalentes de Trolox en 1 g de muestra seca.

Los ensayos colorimétricos realizados son relativamente sencillos y dan información útil a nivel comparativo, para seguir los cambios en la actividad antioxidante durante el procesamiento de la pulpa y posterior almacenamiento del producto deshidratado. Sin embargo, en lo que respecta a la caracterización de la pulpa, no siempre resulta fácil hacer una comparación directa con datos de otros autores (sobre todo en el caso del DPPH<sup>•</sup> que no incluye una calibración). Por eso, como ensayo complementario, se determinó sobre los mismos extractos etanólicos el contenido de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu. Si bien se sabe que este método presenta interferencias con el ácido ascórbico (Lester y col., 2012; Prior y col., 2005), muchos autores lo aplican sobre frutos de rosa mosqueta y resulta útil como dato comparativo. Para la calibración se usó ácido gálico, compuesto de referencia recomendado para este método (Prior y col., 2005), de modo que los resultados, expresados como equivalentes de ácido gálico en 1 g de muestra seca, son comparables con datos bibliográficos.

### I.3. Resultados y discusión

#### I.3.1. Contenido de humedad, actividad acuosa y pH de la pulpa.

La pulpa de rosa mosqueta es fluida y homogénea, con un brillo característico y un intenso color rojo. Su aspecto puede apreciarse en la Fig. 8.



**Figura 8.** Aspecto de la pulpa de rosa mosqueta.

Presenta una humedad media de  $5,74 \pm 0,03$  kg agua/kg masa seca, lo que equivale a 85,16% en base húmeda. En un producto de este tipo (y en jugos y pulpas de frutas en general), donde los componentes mayoritarios son agua y carbohidratos solubles, se puede considerar que la suma de los sólidos solubles y la humedad se aproxima al 100%. Por tanto, el dato de humedad obtenido es coherente con los 14 °Brix ajustados en el proceso de elaboración de la pulpa. La actividad acuosa fue de  $0,983 \pm 0,003$ , valor que la hace susceptible a la proliferación de microorganismos y a diversas reacciones químicas que pueden afectar su composición. Por tanto es imprescindible mantenerla congelada y fraccionarla para evitar el manipuleo excesivo. El pH medio de la pulpa es de  $3,75 \pm 0,05$ , lo cual contribuye a inhibir el crecimiento microbiano. Para frutos de diversas especies de *Rosa* se han informado valores de pH superiores, entre 4,07 y 5,12 (Ercisli, 2007; Demir y Özcan, 2001). Sin embargo, en otros trabajos con *Rosa Eglantheria* de la zona de El Bolsón, se hallaron valores más cercanos, entre 3,85 y

3,99 (Mabellini y col., 2011; Pirone y col., 2007). Si bien la pulpa tiene un marcado sabor ácido, no debe confundirse la acidez (como atributo de sabor) con el bajo pH.

### I.3.2. Macrocomponentes.

El análisis de los macrocomponentes arrojó los resultados que se muestran en la última fila de la Tabla 2, que a su vez reúne información de otros investigadores que han trabajado con rosa mosqueta de la región patagónica, así como de trabajos con especies similares, como la *Rosa Canina*, que crece silvestre en Turquía.

| Referencia<br>(muestra)                                                                   | Carbohidratos       | Proteínas          | Lípidos            | Cenizas            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| USDA (2014)<br>(fruto entero de <i>Rosa</i> spp.)                                         | 92,5                | 3,87               | 0,73               | 2,90               |
| Barros y col. (2010)<br>(fruto entero de <i>Rosa Canina</i> , origen: Portugal)           | 93,16 ± 0,18        | 2,72 ± 0,05        | 0,65 ± 0,04        | 3,47 ± 0,20        |
| Demir y Özcan (2001)<br>(fruto entero de <i>Rosa Canina</i> , origen: Turquía)            | 83,9 a 84,3         | 6,71 a 8,44        | 1,2 a 1,6          | 6,48 a 7,35        |
| Quintero Ruiz (2016)<br>(pulpa de <i>Rosa Eglantheria</i> , cosecha 2011/2012, Argentina) | 91,55 ± 0,04        | 2,15 ± 0,01        | 0,39 ± 0,01        | 5,88 ± 0,05        |
| <b>Este trabajo</b><br>(pulpa de <i>Rosa Eglantheria</i> , cosecha 2013/2014, Argentina)  | <b>90,18 ± 0,25</b> | <b>2,48 ± 0,05</b> | <b>0,65 ± 0,03</b> | <b>6,69 ± 0,17</b> |

**Tabla 2.** Composición porcentual de la materia seca de pulpa y frutos de rosa mosqueta (media ± desvío estándar).

Dado que se expresan todos los resultados en base seca, los valores para la pulpa y el fruto son comparables, excepto que en el fruto entero se incluyen las semillas que aportan al contenido de lípidos. Como en todo material biológico, debe considerarse cierta variabilidad en la composición de la materia seca, debido a cuestiones propias de la muestra, así como a factores ambientales o climáticos que varían de una cosecha a otra (Demir y Özcan, 2001). Los carbohidratos constituyen la mayor parte de la masa seca y entre ellos pueden distinguirse dos fracciones a nivel nutricional: la fibra dietaria, constituida por polisacáridos complejos como celulosa, pectinas y otras fibras solubles e insolubles, y los azúcares simples, como glucosa y fructosa.

### I.3.3. Azúcares en la pulpa

Se encontraron en la pulpa de rosa mosqueta cantidades de glucosa, fructosa y sacarosa similares a las informadas por varios autores para el fruto entero. En este caso las semillas no dificultan la comparación, ya que prácticamente no aportan azúcares. En la Tabla 3 pueden verse los resultados obtenidos junto a datos bibliográficos.

| Referencia<br>(método)                         | Glucosa            | Fructosa           | Sacarosa           |
|------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Barros y col. (2010)<br>(HPLC)                 | 12,17 ± 0,95       | 12,89 ± 0,94       | 1,83 ± 0,27        |
| Pirone y col. (2007)<br>(método enzimático)    | 6,42 ± 0,11        | 6,50 ± 0,18        | 0,48 ± 0,07        |
| Mabellini y col. (2011)<br>(método enzimático) | 6,42 a 7,12        | 6,50 a 7,65        | 0,42 a 0,48        |
| <b>Este trabajo</b><br>(HPLC)                  | <b>6,18 ± 0,06</b> | <b>7,54 ± 0,13</b> | <b>4,41 ± 0,05</b> |

**Tabla 3.** Azúcares en la pulpa y frutos de rosa mosqueta expresados en porcentaje sobre masa seca (media ± desvío estándar).

Excepto el caso de Barros y col. (2010) que trabajó con frutos de *Rosa Canina* cosechados en Portugal, los datos que se muestran en la Tabla 3 corresponden a frutos de *Rosa Eglantheria* cosechados en la región de EL Bolsón, en la misma época del año. La cantidad de azúcares es muy dependiente del grado de maduración del fruto, así como de la especie. Sin embargo, no hay datos concluyentes que permitan diferenciar o identificar especies de acuerdo al perfil de azúcares.

#### I.3.4. Contenido de pectina

El método espectrofotométrico permitió cuantificar las pectinas presentes en la pulpa como equivalentes de ácido galacturónico (AG). La curva de calibración utilizada cubrió un rango de 0 a 100 mg/L y proporcionó una relación lineal con la absorbancia. Se obtuvo un valor de  $3,82 \pm 0,34$  g de AG/100 g de masa seca, levemente inferior a los 4,90 g de AG/100 g de masa seca informados por Pirone y col. (2007) para frutos de *Rosa Eglantheria* y en el orden del rango medido por Mabellini y col. (2011) para la misma especie (entre 4,90 y 5,26 g de AG/100 g de masa seca).

#### I.3.5. Ácido ascórbico

El contenido de ácido ascórbico, al igual que el de los macrocomponentes, es dependiente de la zona de recolección del fruto, la época del año e incluso de su grado de maduración. Las fuentes bibliográficas informan en general valores correspondientes al fruto fresco, que resultan superiores al encontrado en este trabajo para la pulpa ya procesada. El contenido medio de ácido ascórbico determinado por HPLC fue de  $1139,8 \pm 20,9$  mg/100 g de masa seca y presentó una buena estabilidad en las condiciones de almacenamiento apropiadas: baja temperatura, pH inferior a 4 (donde tiene el primer valor de pKa), poca exposición a la luz y al oxígeno (Damodaran y col., 2010). Pirone y col. (2007) hallaron un valor casi coincidente: 1141 mg/100 g masa seca, en frutos de la misma especie y procedencia, mientras que otros trabajos reportan valores en un amplio rango, entre 301 y 2700 mg/100 g masa seca (Mabellini y col., 2011; Kazankaya y col., 2005; Demir y Özcan, 2001).

### I.3.6. Actividad antioxidante y contenido de fenoles

De acuerdo al método del DPPH<sup>•</sup>, la IC<sub>50</sub> de la pulpa de rosa mosqueta resultó ser 0,120 ± 0,007 mg de materia seca, es decir que se necesitan 0,120 mg de sólidos de la pulpa (equivalente a 0,809 mg de pulpa) para inhibir en un 50% al radical libre. Considerando que el volumen de la mezcla de reacción fue de 1,5 ml, podemos expresar la IC<sub>50</sub> en términos de concentración, que resulta 0,080 mg masa seca/ml (ó 0,539 mg pulpa/ml), una unidad más fácilmente comparable con resultados de otros autores. Sin embargo, la técnica varía considerablemente entre autores (diferentes volúmenes, tiempos de reacción, etc.), lo cual debe considerarse para una adecuada comparación de los resultados. En el trabajo de Barros y col. (2010), donde la extracción y la determinación se ajustan al protocolo aplicado aquí, se informó una IC<sub>50</sub> de 0,429 mg/ml, que está en el orden del valor calculado para la pulpa.

En el ensayo con ABTS<sup>•+</sup> se encontró que la pulpa tiene el equivalente a 390 ± 27 mg Trolox/g masa seca. Gao y col. (2000) trabajaron con pulpa liofilizada y reportaron, para 9 muestras de varias especies de *Rosa*, una media de 176 ± 35 mg Trolox/g (aunque no se informa la humedad del liofilizado). Ghazghazi y col. (2010) obtuvieron valores inferiores para ambas técnicas, dado que sus extractos incluyeron los aceites esenciales de las hojas de la planta.

En cuanto a los fenoles totales determinados por la técnica de Folin-Ciocalteu, se halló el equivalente a 66,96 ± 4,85 mg ácido gálico/g masa seca. En bibliografía se encuentran valores superiores para el fruto fresco. Barros y col. (2010) informaron 143 ± 5 mg ácido gálico/g masa seca, mientras que Ercisli (2007) y Ozturk Yilmaz y Ercisli (2011) reportaron para varias especies, valores entre 73 y 102 mg ácido gálico/g masa seca. Es posible que el proceso térmico al que se expone el fruto para preparar la pulpa haya disminuido el contenido de fenoles.

## I.4. Conclusiones

Los resultados de la caracterización de la pulpa de rosa mosqueta fueron razonables, considerando que se trabajó con un material procesado de características particulares,

mostrando una composición acorde con lo reportado para el fruto fresco en diversas fuentes bibliográficas. Su potencial como materia prima está determinado por sus reconocidas propiedades nutricionales, además de ser un producto organolépticamente atractivo por su sabor y color. Su pH y contenido de pectinas de alto metoxilo la hacen apropiada para producir geles en medio ácido, mediante la adición de sacáridos y posterior deshidratación, permitiendo la reestructuración de la pulpa en variadas formas. Su contenido de ácido ascórbico es tan elevado que permite, incluso luego del procesamiento, formular un alimento funcional, con una concentrada capacidad antioxidante, un aporte adecuado de minerales, muy bajo en sodio y en grasas.

## I.5. Referencias

- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1998). *Official Methods of Analysis*, 16<sup>º</sup> ed. AOAC International, Gaithersburg, USA.
- Barros, L., Carvalho, A. M., Morais, J. S. y Ferreira, I.C.F.R. (2010). Strawberry-tree, blackthorn and rose fruits: Detailed characterisation in nutrients and phytochemicals with antioxidant properties. *Food Chemistry* 120, 247-254.
- Brand Williams, W., Cuvelier, M., Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie* 28, 25-30.
- Cameroni, G. (2013). *Ficha técnica de Rosa Mosqueta*. Dirección de Agroalimentos, Subsecretaría de Agregado de Valor y Nuevas Tecnologías, Argentina. 8pp.
- Damascos, M. A. y Bran, D. (2006). Rosa Canina (Rosaceae) nueva cita para la flora de Argentina. *Hickenia* 3(63), 285-288.
- Damodaran, S., Parkin, K. L. y Fennema, O. R. (2010). *Fennema Química de los Alimentos*. Editorial Acribia S.A. España.
- Demir, F. y Özcan, M. (2001). Chemical and technological properties of rose (Rosa canina L.) fruits grown wild in Turkey. *Journal of Food Engineering* 47(4), 333-336.
- Ercisli, S. (2007). Chemical composition of fruits in some rose (Rosa spp.) species. *Food Chemistry* 104, 1379-1384.

- Folkes, D.J. y Jordan, M.A. (2006). Chapter 1. Mono and disaccharides: Analytical aspects. En: *Carbohydrates in Food*, 2° Ed. (pag. 20-36). Ed: A.C. Eliasson. CRC Press, Boca Ratón.
- Gao, X., Björk, L., Trajkovski, V. y Uggla, M. (2000). Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80, 2021-2027.
- Ghazghazi, H., Miguel, M. G., Hasnaoui, B., Sebei, H., Ksontini, M., Figueiredo, A. C., Pedro, L. G. y Barroso, J. G. (2010). Phenols, essential oils and carotenoids of *Rosa canina* from Tunisia and their antioxidant activities. *African Journal of Biotechnology* 9(18), 2709-2716.
- 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.
- Kazankaya, A., Turkoglu, N., Yilmaz, M. y Balta, M. F. (2005). Pomological description of *Rosa canina* selections from Eastern Anatolia, Turkey. *International Journal of Botany*, 1(1), 100-102.
- Lester, G. E., Lewers, K. S., Medina, M. B. y Saftner, R. A. (2012). Comparative analysis of strawberry total phenolics via Fast Blue BB vs. Folin-Ciocalteu: Assay interference by ascorbic acid. *Journal of Food Composition and Analysis* 27(1), 102-107.
- Mabellini, A., Ohaco, E., Ochoa, M. R., Kessler, A. G., Márquez, C. A. y De Michelis, A. (2011). Chemical and Physical Characteristics of Several Wild Rose Species Used as Food or Food Ingredient. *International Journal of Industrial Chemistry* 2(3), 158-171.
- Matissek, R., Schnepel, F.-M. y Steiner, G. (1998). *Análisis de los alimentos. Fundamentos, métodos, aplicaciones*. Editorial Acribia S.A. España.
- Molyneux, P. (2004). The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 26(2), 211-219.
- 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.
- Ozturk Yilmaz, S. y Ercisli, S. (2011). Antibacterial and antioxidant activity of fruits of some rose species from Turkey. *Romanian Biotechnological Letters*, 16(4), 6407-6411.
- Patel, S. (2012). Rose hips as complementary and alternative medicine: overview of the present status and prospects. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism* 6(2), 9 pp.
- Prior, R. L., Wu, X. y Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 4290-4302.
- Quintero Ruiz, N. A. (2016). Efecto del secado y el almacenamiento en la calidad de geles pécticos deshidratados de rosa mosqueta (*Rosa Rubiginosa* L). Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. 158 Págs.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., y Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-1237.
- SENASA (Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria) (2016). *Situación de la producción orgánica en la Argentina durante el año 2015*. Dirección Nacional de Inocuidad y Calidad Agroalimentaria. Dirección de Calidad Agroalimentaria. Coordinación de Productos Ecológicos. Argentina. 40pp.
- <http://www.oia.com.ar/documentos/1%20Situacion%20de%20la%20PO%20en%20la%20Argentina%202015.pdf>. Acceso: 14/06/2016.
- USDA (U. S. Department of Agriculture) (2014). USDA National Nutrient Database for Standard Reference. Release 27. <http://www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/ndl>. Acceso: 22/05/2016.

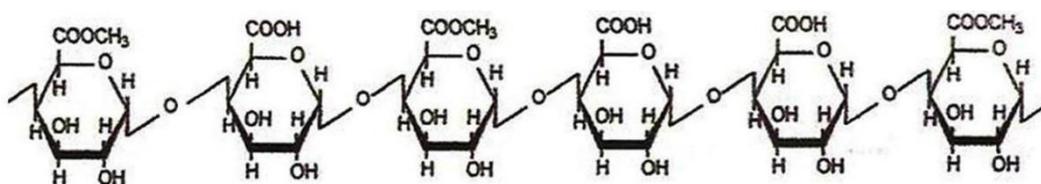
# **CAPÍTULO II**

## **DESARROLLO DE LAS FORMULACIONES PARA LOS LAMINADOS DE ROSA MOSQUETA**



## II.1. Introducción

Como se concluyó en el [Capítulo I](#), la pulpa de rosa mosqueta tiene características adecuadas para usarse como materia prima en la producción de geles pécticos, requiriendo sólo de la adición de sacáridos y de una leve disminución del pH. Las pectinas son polisacáridos complejos que tienen una función estructural en los tejidos vegetales, donde participan en la retención y transferencia de agua. Se encuentran en las paredes celulares, principalmente en la lámina media, y uniendo las células vegetales entre sí. Básicamente se trata de cadenas de ácido galacturónico unidos por enlaces glucosídicos alfa(1-4), donde algunos de los grupos carboxilo se encuentran esterificados con metanol (Damodarán y col., 2010) (Fig. 1).



**Figura 1.** Estructura molecular básica de las pectinas

En su estado natural, la proporción de grupos esterificados, que se denomina grado de esterificación, es de alrededor del 80% (Rinaudo, 1996), pero esta cantidad decrece cuando se realiza la extracción de las pectinas para su uso comercial. Por ello se las clasifica en dos grupos que tienen distintas características y aplicaciones en los alimentos: pectinas de alto metoxilo (con grado de esterificación mayor al 50%) y de bajo metoxilo (con grado de esterificación menor al 50%). Las pectinas de alto metoxilo, naturalmente presentes en la pulpa de rosa mosqueta, gelifican por el mecanismo “sacárido-ácido-pectina”, para el cual los factores determinantes son la concentración de sólidos y el pH del medio (Rinaudo, 1996). Cuando el pH es superior a 3,5 los grupos carboxilo de las pectinas se disocian, generando un polímero con carga negativa y altamente hidratado. En cambio, si el pH del medio es inferior a 3,5, los grupos carboxilo retienen sus protones, no tienen carga y están sólo ligeramente

hidratados. En estas condiciones, las moléculas del polímero pueden asociarse entre sí a lo largo de sus cadenas. Para que esto ocurra es necesaria la presencia de sacáridos que “compitan” por ligar las moléculas de agua, disminuyendo el nivel de hidratación de las pectinas, para que éstas se estabilicen formando puentes de hidrógeno y uniones hidrofóbicas entre cadenas (Damodarán y col., 2010; Oakenfull, 1991). De acuerdo a lo mencionado se desarrollaron dos formulaciones a base de pulpa de rosa mosqueta, la cual aporta las pectinas de alto metoxilo en concentración suficiente para la gelificación. El agregado de ácido cítrico contribuyó a la disminución del pH, mientras que la adición de sacáridos y posterior deshidratación de la formulación, permitió alcanzar un contenido de sólidos solubles superior al 60% p/p, condición en que se genera la red molecular tridimensional de pectina que, “encerrando” la solución acuosa, compone la estructura del gel.

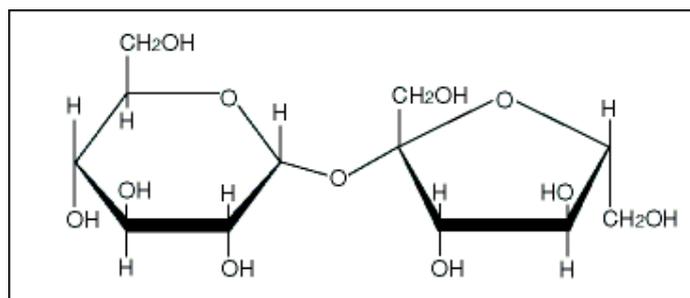
## II.2. Materiales y métodos

### II.2.1. Formulaciones

La selección de ingredientes y de sus proporciones adecuadas se basó fundamentalmente en trabajos previos realizados en nuestro laboratorio, en los cuales se desarrollaron geles pécticos deshidratados de tomate (Fiorentini y col., 2008), de manzana (Leiva Díaz y col., 2009) y de manzana reducido en calorías (Demarchi y col., 2013; Cicuttin y Giner, 2006). Se trabajó con dos formulaciones: una convencional, con sacarosa agregada y otra alternativa, con un contenido calórico menor, en que la sacarosa es reemplazada por povidex, un polisacárido parcialmente metabolizable, compensando el sabor con un edulcorante adecuado. Luego de varias pruebas se determinó que una formulación base con 78% de pulpa, 21% de sacárido (sacarosa o povidex) y 1% de ácido cítrico gelificaba adecuadamente luego de su deshidratación hasta un contenido de humedad de 0,23 kg agua/kg masa seca. Las proporciones definitivas se definieron a partir de dicha formulación base. El ingrediente principal de ambas formulaciones, la pulpa de rosa mosqueta, fue descrito en el [Capítulo I](#). A continuación se describe el resto de los ingredientes seleccionados.

### II.2.1.1. Sacarosa

La sacarosa o azúcar comercial es un disacárido no reductor, compuesto por los monosacáridos glucosa y fructosa unidos por un enlace del tipo O-glucosídico alfa(1-2) (Fig. 2).



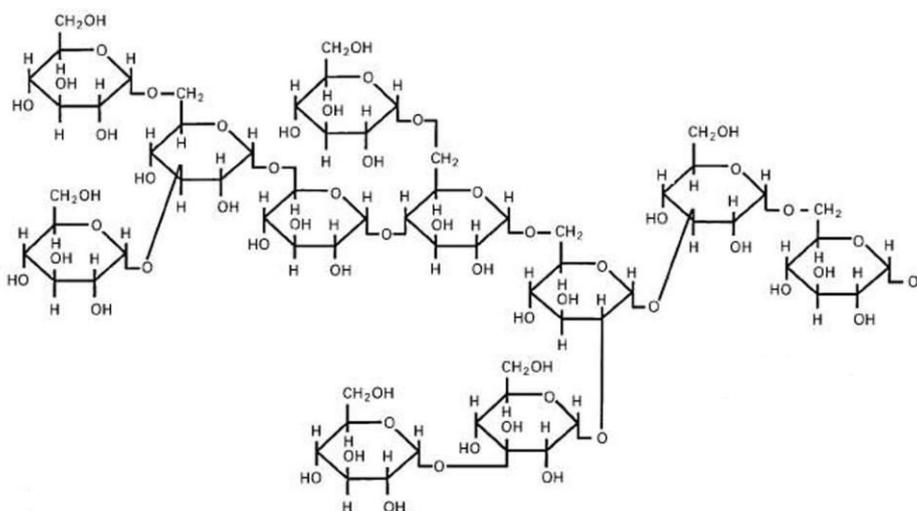
**Figura 2.** Molécula de sacarosa

Su amplia utilización en los alimentos se debe no sólo a su poder edulcorante, sino también a sus propiedades funcionales. Tiene una alta solubilidad en agua (67% p/p a 20 °C). Su capacidad humectante, es decir, de ligar moléculas de agua, le permite reducir la actividad acuosa en alimentos de alta humedad, contribuyendo a su conservación. Además participa en la estructura de muchas matrices alimentarias aportando consistencia y texturas características (Damodarán y col., 2010). En la formulación convencional se utilizó sacarosa comercial (azúcar blanco refinado Chango Premium, Tabacal Agroindustria, Salta, Argentina) como principal contribuyente a los sólidos solubles. Además de ser imprescindible para la gelificación péctica, aporta el dulzor necesario para equilibrar el sabor del producto (que está pensado como un *snack* dulce o golosina), dado que la pulpa de rosa mosqueta tiene un sabor fuertemente ácido. Una desventaja de su uso en la concentración aquí requerida, es la posibilidad de que ocurra cristalización durante el almacenamiento del producto deshidratado, pudiendo alterarse su textura y actividad acuosa. A su vez, debe mencionarse que un contenido elevado de azúcar puede comprometer la salud dental

de los consumidores frecuentes, además de presentar un índice glucémico moderadamente alto.

### II.2.1.2. Polidextrosa

La propuesta de un *snack* de alto valor nutricional que aporte energía se desarrolló en paralelo con una alternativa de bajas calorías, para la cual se recurrió al uso de polidextrosa en polvo (Winway I Polydextrose powder, Winway Biotechnology Nantong, China, desde Septiembre de 2014 parte del holding Tate & Lyle, Reino Unido). La polidextrosa (Fig. 3) es un polisacárido sintético que se obtiene a partir de la condensación aleatoria de D-glucosa, sorbitol y ácido cítrico en condiciones de vacío parcial y altas temperaturas (Zhong y col., 2000).



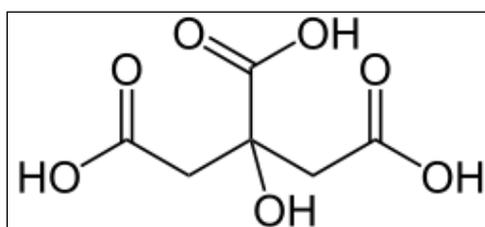
**Figura 3.** Molécula de polidextrosa. R = H, sorbitol o más polímero ramificado.

Se utiliza como espesante, estabilizante y humectante en una amplia variedad de alimentos y bebidas. Se caracteriza por su alta solubilidad en agua (80% p/p a 20 °C) que la diferencia de la mayoría de los carbohidratos complejos y polioles. Sus características fisicoquímicas le permiten ser un excelente reemplazo del azúcar, el almidón y las grasas, manteniendo la textura y palatabilidad deseadas en productos

como helados y panificados (Specter y Setser, 1994). Su efecto sobre la actividad acuosa es similar al de la sacarosa, con la ventaja de que no cristaliza, resultando más eficiente para ligar agua en el rango de concentraciones requerido (Danisco Sweeteners, 2005; Ribeiro y col., 2003). A pesar de ser un polímero sintético, se lo considera como fibra dietaria ya que su metabolismo y propiedades fisiológicas son comparables a las de las fibras naturales presentes en los alimentos. Es fuente de fibra soluble con un aporte energético de sólo 1 kcal/g (un 25% del aporte calórico de los azúcares simples). Es apta para diabéticos y no cariogénica. No se digiere ni se absorbe en el intestino delgado, pero es parcialmente fermentada por microorganismos, produciendo ácidos grasos volátiles que se absorben en el intestino grueso. Esta fermentación promueve el crecimiento de microflora favorable, es decir que la povidexrosa actúa como prebiótico, además de mejorar la función gastrointestinal (Flood y col., 2004; Zhong y col., 2000). En la formulación alternativa, la povidexrosa aportó los sólidos solubles necesarios para la gelificación sin contribuir al dulzor, para lo cual debió recurrirse al agregado de un edulcorante no calórico.

### II.2.1.3. Ácido cítrico

El ácido cítrico (Fig. 4) es un ácido orgánico tricarbóxico presente en la mayoría de las frutas. Es un buen antioxidante natural y se utiliza industrialmente como aditivo en muchos alimentos y bebidas.

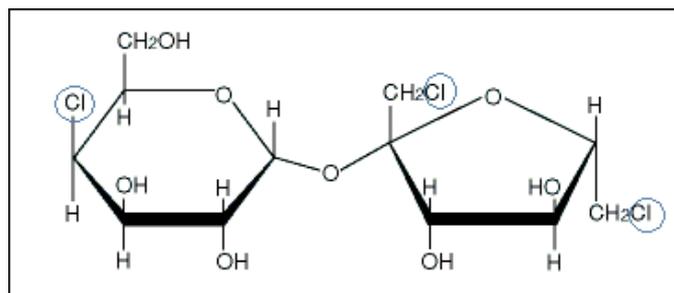


**Figura 4.** Molécula de ácido cítrico

Actúa como acidulante, saborizante, regulador de acidez y antioxidante (CAA, Cap. XVIII, 2014). En este caso se lo agregó a las formulaciones para conseguir un pH inferior a 3,5 que es necesario para que los grupos carboxilo de las pectinas se encuentren en su forma no disociada, retengan sus protones y puedan formar los puentes de hidrógeno que constituyen la estructura del gel (Damodarán y col., 2010). En trabajos previos con pulpa de manzana, donde la cantidad de ácido cítrico a adicionar era muy pequeña (Leiva Díaz y col., 2009), se utilizó una solución 0,302 M ó 5,8% (p/p), concentración equivalente a la de éste ácido en el jugo de limón. No obstante, para pulpa de rosa mosqueta, la cantidad de ácido requerida fue mayor a la esperada, debido probablemente a propiedades buffer de esta pulpa, por lo cual el uso de la solución suponía una adición innecesaria de agua a la formulación. Por ello se decidió utilizar directamente el ácido cítrico en su forma sólida.

#### II.2.1.4. Sucralosa

Evaluaciones sensoriales previas realizadas sobre geles pécticos de manzana Granny Smith (de sabor levemente ácido), revelaron una preferencia de los consumidores por los productos dulces con una moderada acidez. En base a esto, y considerando la elevada acidez que aporta la pulpa de rosa mosqueta, incluso en la formulación convencional con sacarosa, se decidió evaluar el efecto de distintos niveles de dulzor sobre la preferencia de los consumidores. Para incrementar el dulzor de las formulaciones sin alterar significativamente su composición y propiedades físicas, se utilizó sucralosa en polvo, un edulcorante no calórico que es 600 veces más dulce que la sacarosa y no presenta sabores residuales desagradables. Es el único edulcorante no calórico que se fabrica a partir del azúcar. Se obtiene industrialmente por halogenación selectiva de la sacarosa, donde tres grupos hidroxilo son reemplazados por cloruros (Fig. 5).



**Figura 5.** Molécula de sucralosa donde se marcan las posiciones halogenadas.

El cloro transforma a la molécula de sucralosa en inerte, química y biológicamente, por lo cual atraviesa el cuerpo sin ser metabolizada y se elimina después de su consumo. Puede aplicarse en todo tipo de alimentos y procesos, incluyendo productos a ser horneados y cocidos, gracias a su excelente estabilidad química y biológica, tanto en su estado deshidratado como en soluciones acuosas (ADA, 2006). Además, la sucralosa no es cariogénica (FDA, 2007) y es apta para diabéticos ya que no tiene ningún efecto en los niveles de glucosa en sangre, en el metabolismo de los hidratos de carbono ni en la producción de insulina (Wu y col., 2013). Se utilizó sucralosa en polvo (Tate & Lyle, Splenda Sucralose Micronized), que permitió desarrollar formulaciones con un amplio rango de niveles de dulzor, utilizando cantidades del orden de las ppm, de modo que no se alteró significativamente ni el contenido de humedad ni la composición de la formulación base.

### II.2.2. Preparación de las formulaciones

Una vez definidas las proporciones de cada ingrediente, se pesó en un recipiente adecuado la cantidad necesaria de pulpa de rosa mosqueta descongelada a 4 °C y se agregaron los ingredientes sólidos previamente pesados, homogeneizando inmediatamente con una procesadora de mano (Braun Multiquick Advantage, MR4050, 400 W, España). Las formulaciones se mantuvieron a 4 °C en recipientes herméticamente cerrados hasta el día siguiente, permitiendo la disolución total de los sólidos y la distribución uniforme de la humedad.

### II.2.3. Medición de umbral diferencial de dulzor

Si bien existen diferentes definiciones de umbral, aquí se aplicó el concepto de umbral de diferencia, definido como el grado de cambio en el estímulo, necesario para producir un cambio detectable en la percepción (Bi y Ennis, 1998; Hough y col., 1992; ASTM, 1991). La determinación del umbral de una sustancia deseable resulta ser una herramienta muy útil para la formulación de nuevos productos. En este caso, el valor de umbral diferencial de sucralosa permitió preparar formulaciones que fueron percibidas por los consumidores como diferentes en dulzor, para que luego pudieran indicar el nivel de dulzor preferido.

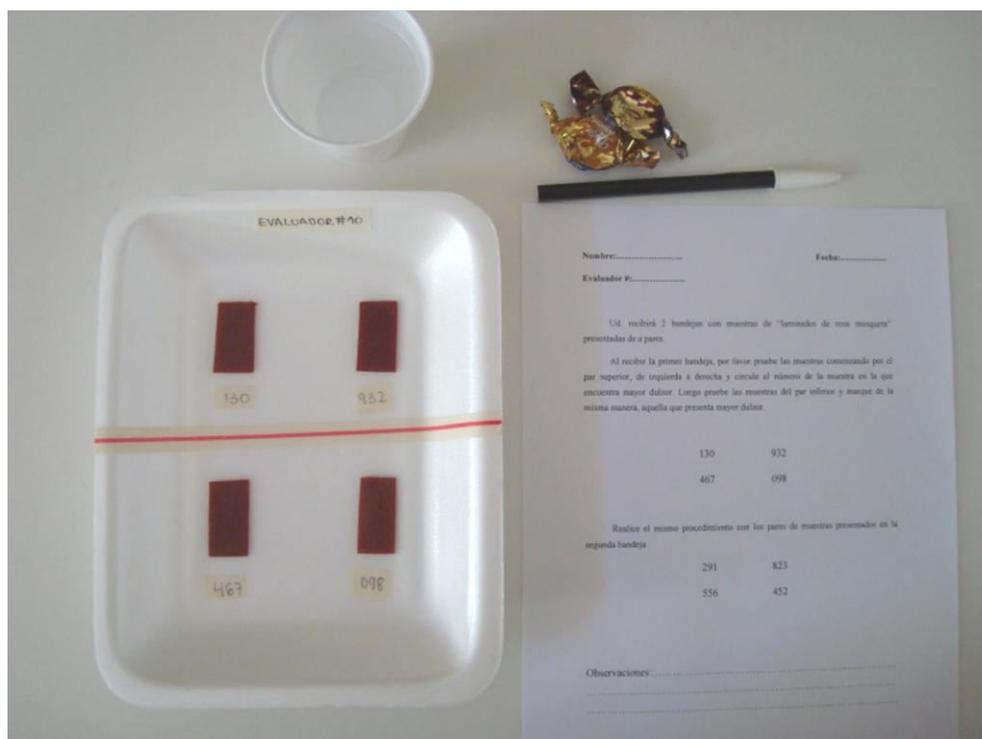
Para el ensayo se prepararon laminados de 5 formulaciones base con sacarosa y cantidades crecientes de sucralosa (ver Tabla 1).

| Formulación | Ingredientes (% p/p) |          |               |           | Sucralosa en producto final* (% p/p) |
|-------------|----------------------|----------|---------------|-----------|--------------------------------------|
|             | Pulpa                | Sacarosa | Ácido cítrico | Sucralosa |                                      |
| C0          | 78.000               | 21.000   | 1.000         | 0.000     | 0.000                                |
| C1          | 77.980               | 21.000   | 1.000         | 0.020     | 0.047                                |
| C2          | 77.960               | 21.000   | 1.000         | 0.040     | 0.093                                |
| C3          | 77.920               | 21.000   | 1.000         | 0.080     | 0.186                                |
| C4          | 77.840               | 21.000   | 1.000         | 0.160     | 0.373                                |

**Tabla 1.** Muestras para el ensayo de umbral diferencial de sucralosa.

\*Contenido de humedad: 0,23 kg agua/kg masa seca.

La formulación base C0, que no tiene sucralosa agregada, es la de referencia. Se realizó un ensayo de comparación de a pares de los productos correspondientes a cada concentración versus la referencia: C1 vs C0, C2 vs C0, C3 vs C0, C4 vs C0. Los pares se presentaron en forma totalmente aleatoria y además se determinó al azar el orden de las muestras dentro de cada par (C0 a la izquierda o a la derecha). En la Fig. 6 puede observarse el modo en que fueron presentadas las muestras.



**Figura 6.** Forma de presentación de las muestras para determinación de umbral de dulzor.

Se contó con la participación de 15 evaluadores no entrenados, cada uno de los cuales realizó un total de 8 comparaciones pareadas en dos etapas (4 comparaciones en el día 1 y sus duplicados en el día 2). En la Fig. 7 se muestra en detalle la planilla empleada para dichos ensayos. Una vez analizadas las respuestas de los evaluadores, se graficó el porcentaje de respuestas correctas (que encontraron las muestras C1 a C4 más dulces que la C0), en función de la concentración de sucralosa en los productos deshidratados. Mediante regresión logística de los datos se estableció la concentración para la cual se predice un 75% de respuestas correctas. La diferencia entre esa concentración y la de C0 se consideró como el umbral diferencial de dulzor, que indica cuánta sucralosa debe agregarse a la formulación base para que el producto sea detectado como más dulce.

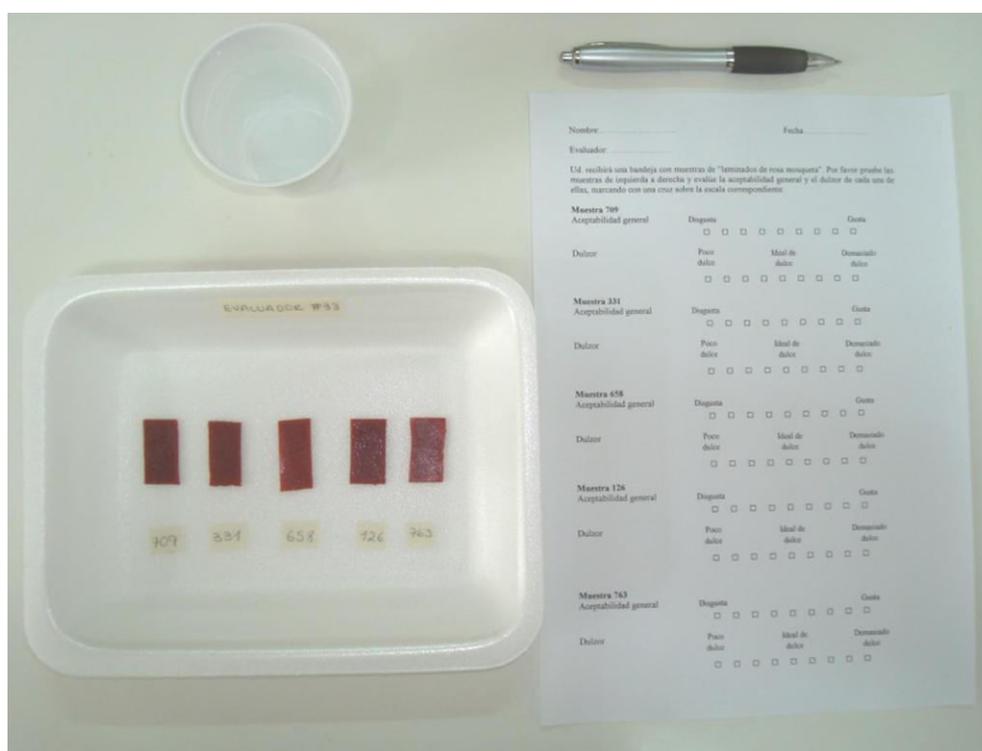
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| <b>Nombre:</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>Fecha:</b> ..... |
| <b>Evaluador:</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                     |
| <p>Ud. recibirá 2 bandejas con muestras de “laminados de rosa mosqueta” presentadas de a pares.</p> <p>Al recibir la primera bandeja, por favor pruebe las muestras comenzando por el par superior, de izquierda a derecha y circule el número de la muestra en la que encuentra mayor dulzor. Luego pruebe las muestras del par inferior y marque da la misma manera, aquella que presenta mayor dulzor.</p> |                     |
| 130                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 932                 |
| 467                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 098                 |
| <p>Realice el mismo procedimiento con los pares de muestras presentados en la segunda bandeja.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                     |
| 291                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 823                 |
| 556                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 452                 |
| <p>Observaciones:.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                     |

**Figura 7.** Planilla utilizada para la determinación de umbral de dulzor con sucralosa en geles pécticos de rosa mosqueta.

#### II.2.4. Ensayo de aceptabilidad sensorial

Los ensayos de aceptabilidad con escalas hedónicas brindan información acerca de las preferencias del consumidor en relación a un producto, así como a uno o varios

atributos del mismo. En nuestro caso el dulzor fue el atributo de interés, y fue evaluado mediante la aplicación de una escala de punto ideal (conocida en inglés como “Just About Right” scale), que brinda más información que una escala hedónica estándar, ya que proporciona de manera simultánea información sobre la intensidad del atributo y la aceptabilidad del consumidor (Moskowitz y col., 2008). Por ejemplo, si un evaluador da un puntaje bajo al atributo dulzor en una escala estándar de 9 puntos, indica que la muestra no le gustó, pero pudo suceder que le resultó poco dulce o demasiado dulce. Esta ambigüedad se resuelve con la escala de punto ideal, que permite establecer los niveles preferidos para un atributo, aportando información valiosa para la formulación de alimentos (Rothman, 2007). Para este ensayo se prepararon laminados de 5 formulaciones (F0, F1, F2, F3, F4) con concentraciones crecientes de sucralosa, tomando incrementos equivalentes a 1,2 veces el valor del umbral diferencial, para asegurar que existan claras diferencias de dulzor entre los productos. Las cinco muestras se presentaron en forma totalmente aleatoria, en el formato que se muestra en la Fig. 8.



**Figura 8.** Forma de presentación de las muestras para el ensayo de aceptabilidad.

Se conformó un panel de 40 consumidores habituales de mermeladas de frutas, los cuales evaluaron la aceptabilidad global y el nivel de dulzor de todas las muestras, con una escala hedónica de nueve puntos (con punto ideal para el atributo dulzor). La planilla utilizada para este ensayo se muestra en detalle en la Fig. 9. Al finalizar la prueba, las respuestas de los evaluadores (marcas sobre la escala) fueron traducidas a valores de -4 a +4, asignando el valor 0 al punto ideal de dulzor. Se promediaron los valores asignados por los 40 evaluadores para cada muestra, y dichos promedios se graficaron en función de la concentración de sucralosa en los laminados. Aplicando una regresión lineal, se estableció la concentración óptima de sucralosa como aquella para la cual el valor de dulzor fue cero (ideal).

### II.2.5. Caracterización de las formulaciones

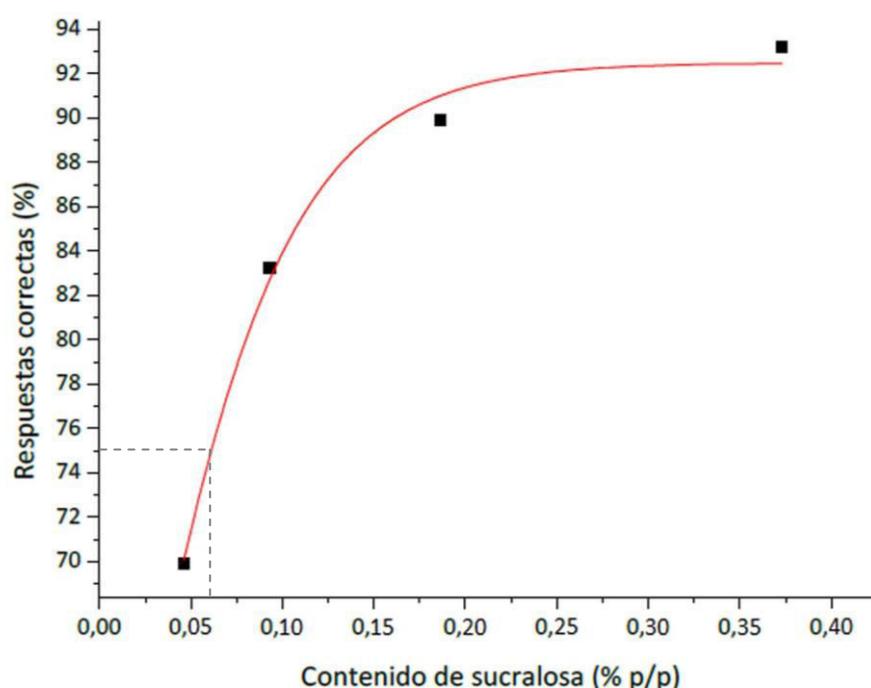
Sobre las formulaciones definitivas se determinó el contenido de humedad, la actividad acuosa y el pH, según los procedimientos detallados en la Sección 2.2.1. del [Capítulo I](#). Además se calculó el aporte calórico de las formulaciones mediante balances de masa, de acuerdo a los datos experimentales de composición de la pulpa ([Capítulo I](#)) y considerando al resto de los ingredientes como anhidros y puros (aproximación suficiente para la estima del aporte energético). Los hidratos de carbono asimilables (sacarosa) y las proteínas se contabilizaron con 4 kcal/g, los lípidos con 9 kcal/g, el ácido cítrico con 3 kcal/g y la povidexrosa con 1 kcal/g (CAA, Cap. XVII, 2013). Finalmente se estimaron las calorías aportadas por el producto final, considerando masa seca constante durante el secado.



## II.3. Resultados y discusión

### II.3.1. Umbral de dulzor

En la Fig. 10 se muestra la proporción de respuestas correctas obtenidas de los evaluadores en función de la concentración de sucralosa en los laminados.



**Figura 10.** Porcentaje de respuestas correctas en función de la concentración de sucralosa en los laminados.

Se observa un típico comportamiento no lineal que debe ajustarse mediante regresión logística (Ec. (1)), adecuada para el caso de respuesta binomial (correcto/incorrecto) y variable dependiente de proporciones de respuestas correctas.

$$\% \text{ respuestas correctas} = \frac{a}{1 + b e^{-kC}} \quad (1)$$

donde  $C$  es el contenido de sucralosa expresado como % (p/p). Se ajustaron los parámetros  $a = 92,60$ ,  $b = 0,86$  y  $k = 49,56$  con  $r^2 = 0,98$ . El umbral diferencial de dulzor con sucralosa en el laminado de rosa mosqueta (concentración estimada para un 75% de respuestas correctas) resultó ser de 0,058% (p/p).

### II.3.2. Aceptabilidad sensorial

En base al resultado previo, el incremento en la concentración de sucralosa en las muestras para el ensayo de aceptabilidad fue de 0,070% (1,2 veces el valor del umbral diferencial hallado). La Tabla 2 muestra la composición de las formulaciones preparadas.

| Formulación | Ingredientes (% p/p) |          |               |           | Sucralosa en producto final* (% p/p) |
|-------------|----------------------|----------|---------------|-----------|--------------------------------------|
|             | Pulpa                | Sacarosa | Ácido cítrico | Sucralosa |                                      |
| F0          | 78.000               | 21.000   | 1.000         | 0.000     | 0.000                                |
| F1          | 77.970               | 21.000   | 1.000         | 0.030     | 0.070                                |
| F2          | 77.940               | 21.000   | 1.000         | 0.060     | 0.140                                |
| F3          | 77.910               | 21.000   | 1.000         | 0.090     | 0.210                                |
| F4          | 77.880               | 21.000   | 1.000         | 0.120     | 0.280                                |

**Tabla 2.** Muestras para el ensayo de aceptabilidad.

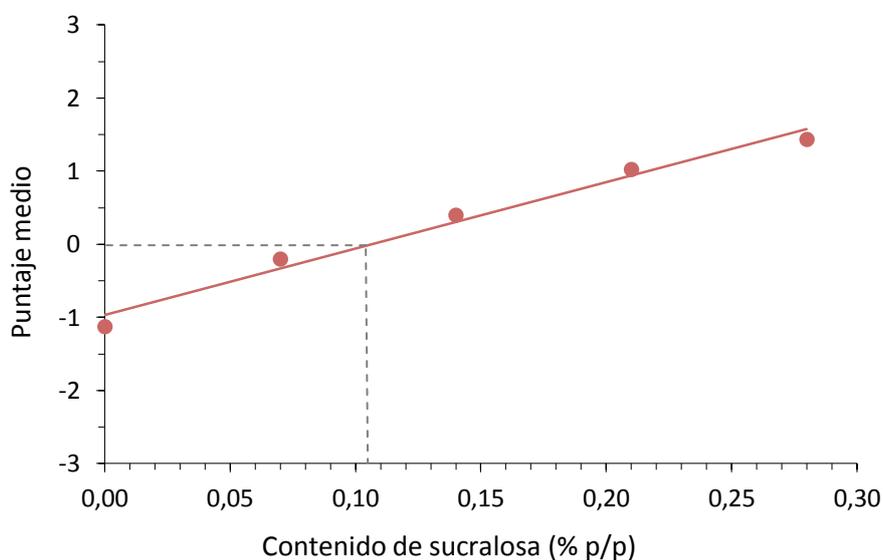
\*Contenido de humedad: 0,23 kg agua/kg masa seca.

En la Fig. 11 se observan los resultados del ensayo junto a la regresión lineal (Ec. (2)).

$$Puntaje = a + b (\text{contenido de sucralosa}) \quad (2)$$

donde se ajustaron los parámetros  $a = -0,962$  y  $b = 9,119$  con  $r^2 = 0,98$ . Puede verse una buena correlación lineal entre la cantidad de sucralosa y los puntajes asignados a

las muestras. Se observa claramente que, en promedio, los evaluadores no tienden a usar demasiado los extremos de la escala.



**Figura 11.** Puntaje medio asignado por los evaluadores para el atributo dulzor en función de la concentración de sucralosa en los laminados.

El rango de concentraciones utilizado fue adecuado para la prueba, encontrándose el punto ideal de dulzor entre las muestras F1 y F2. De acuerdo con la regresión lineal, la concentración óptima de sucralosa en el producto resultó ser de 0,106% (p/p). Si bien esta es la manera correcta de expresar los resultados, dado que los consumidores evaluaron el dulzor en los productos y no en las formulaciones, el dato de interés es la concentración de sucralosa correspondiente en la formulación, que resulta ser 0,045% (p/p).

### II.3.3. Formulaciones definitivas: composición y caracterización

A partir de la formulación base que cubre los requerimientos fisicoquímicos, y de la información obtenida de los ensayos sensoriales, se determinó la composición para la formulación convencional con sacarosa (en adelante FSac) que se muestra en la Tabla

3. Para la formulación alternativa con polidextrosa (en adelante FPol), simplemente se reemplazó la proporción de sacarosa por polidextrosa y se agregó una cantidad de sucralosa adicional de modo de aportar el dulzor equivalente al de la sacarosa faltante (ver Tabla 3), considerando que, en términos de dulzor, 1 g de sucralosa equivale a 600 g de sacarosa.

| Formulación | Ingredientes (% p/p) |          |              |            |           | W    | aw    | pH   |
|-------------|----------------------|----------|--------------|------------|-----------|------|-------|------|
|             | Pulpa                | Sacarosa | Polidextrosa | Á. cítrico | Sucralosa |      |       |      |
| FSac        | 77.95                | 21.00    | ---          | 1.00       | 0.05      | 2,18 | 0,966 | 3,22 |
| FPol        | 77.92                | ---      | 21.00        | 1.00       | 0.08      | 2,19 | 0,972 | 3,25 |

**Tabla 3.** Composición y características de las formulaciones desarrolladas.

W: contenido de humedad (kg agua/kg masa seca); aw: actividad acuosa.

Según el análisis estadístico (prueba *t-Student*;  $\alpha=0,05$ ) la humedad, actividad acuosa y pH de las formulaciones no se vio significativamente alterado por los ingredientes. Es decir que, con dos sacáridos diferentes, se logró desarrollar dos formulaciones de propiedades físicas similares, aptas como material de partida para generar geles pécticos deshidratados sensorialmente aceptables. En cuanto al aporte calórico, los datos se detallan en la Tabla 4. De acuerdo a la composición de la pulpa determinada experimentalmente, la misma aporta 13,14 Kcal/100 g. Contabilizando la sacarosa, polidextrosa y ácido cítrico adicionados, se calcularon los aportes energéticos de las formulaciones, que fueron de 97,24 Kcal/100 g de FSac y 34,24 Kcal/100 g de FPol. Considerando masa seca constante luego de la deshidratación, se obtiene un valor de 251,78 Kcal/100 g para el producto deshidratado a partir de FSac y 88,65 Kcal/100 g para el obtenido a partir de FPol, es decir que se consiguió una reducción del 64,8% en el aporte energético del *snack* en relación al convencional, con lo cual podría aplicarse la denominación de “producto dietético” (CAA, Cap. XVII, 2013).

| Ingrediente          | Kcal/100 g de ingrediente | Aporte calórico (Kcal/100 g) |         |                      |                      |
|----------------------|---------------------------|------------------------------|---------|----------------------|----------------------|
|                      |                           | En FSac                      | En FPol | En laminado de FSac* | En laminado de FPol* |
| Pulpa <sup>(a)</sup> | 13,14 <sup>(b)</sup>      | 10,24                        | 10,24   | 26,51                | 26,51                |
| Sacarosa             | 400                       | 84,00                        | ---     | 217,50               | ---                  |
| Polidextrosa         | 100                       | ---                          | 21,00   | ---                  | 54,37                |
| Ác. Cítrico          | 300                       | 3,00                         | 3,00    | 7,77                 | 7,77                 |
| Sucralosa            | 0,00                      | 0,00                         | 0,00    | 0,00                 | 0,00                 |
| Total                | N.C.                      | 97,24                        | 34,24   | 251,78               | 88,65                |

**Tabla 4.** Detalle del aporte energético de las formulaciones y el producto final.

\*Contenido de humedad: 0,23 kg agua/kg masa seca. <sup>(a)</sup> 85,16% de humedad. <sup>(b)</sup> Corresponde a 10,76 Kcal de azúcares + 0,90 de lípidos + 1,48 de proteínas. N.C.: no corresponde.

## II.4. Conclusiones

Se desarrollaron dos formulaciones a base de pulpa de rosa mosqueta, capaces de gelificar por el mecanismo “sacárido-ácido-pectina” inducido por deshidratación. La diferencia fundamental entre ambas es la composición mayoritaria de sus sólidos solubles, sacarosa en un caso y polidextrosa en el otro, lo cual posibilita la obtención de un producto tipo *snack* dulce y su variante dietética.

Los ensayos sensoriales fueron de gran ayuda para el desarrollo de las formulaciones, permitiendo definir el nivel ideal de dulzor.

## II.5. Referencias

ADA (American Dietetic Association) (2006). “Facts About Sucralose”. *Nutrition fact sheet*. 12 June 2008.

[http://www.sucralose-org.co.uk/pdf/ADAFactSheet\\_FINAL.pdf](http://www.sucralose-org.co.uk/pdf/ADAFactSheet_FINAL.pdf) (Acceso: junio 2016).

ASTM (American Society for Testing and Materials) (1991). Standard practice for determination of odor and taste thresholds by a forced choice ascending concentration series method of limits. ASTM Standard E 679-79.

- Bi, J. y Ennis, D.M. (1998). Sensory thresholds: concepts and methods. *Journal of Sensory Studies* 13(2), 133-148.
- CAA (Código Alimentario Argentino) (2013). Capítulo XVII: Alimentos de régimen o dietéticos. Art. 1345 – (Res 305, 26.03.93).
- CAA (Código Alimentario Argentino) (2014). Capítulo XVIII: Aditivos Alimentarios. Resolución GMC N° 11/06.
- Cicuttin, S.R. y Giner, S.A. (2006). Geles Pécticos Semideshidratados Dietéticos de Manzana. Simulación Numérica Considerando Contracción Volumétrica. Anais do Simposio Brasileiro Sobre Desenvolvimento de Novos Produtos Alimentícios. Alimentos Funcionais e para Fins Especiais. ITAL-Campinas-SP, Brasil. ISBN 857029065-9 Trabalho 3. (6 pp).
- Damodaran, S., Parkin, K. y Fennema, O.R. (2010). *Fennema Química de los Alimentos*, 3° edición. Editorial Acribia S.A., Zaragoza, España.
- Danisco Sweeteners (2016). *Polydextrose: Technical Properties*. Disponible en: <http://www.danisco.com/product-range/dietary-fibers/litesse/> (Acceso: junio 2016).
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., Concellón, A. y Giner, S.A. (2013). Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and bioproducts processing* 91, 310-318.
- FDA (Food and Drug Administration) (2007). "Food labeling: health claims; dietary noncariogenic carbohydrate sweeteners and dental caries". *Federal Register* 71 (60), 15559-15564. PMID [16572525](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16572525/).
- Fiorentini, C., Leiva Díaz, E. y Giner, S.A. (2008). A mass transfer model for the drying of an innovative tomato gel. *Food Science and Technology International* 14(1), 39-46
- Flood, M.T., Auerbach, M.H. y Craig, S.A.S. (2004). A review of the clinical toleration studies of polydextrose in food. *Food and Chemical Toxicology* 42, 1531-1542.
- Leiva Díaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S.A. (2009). Apple pectic gel produced by dehydration. *Food and Bioprocess Technology* 2(2), 194-207.
- Oakenfull, D.G. (1991). The chemistry of high-methoxyl pectins. En: *The Chemistry and Technology of Pectins*. Editor: R. H. Walter, San Diego, CA, U.S.A. Academic Press Inc., pp. 87-106.

- Ribeiro, C., Zimeri, J.E., Yildiz, E. y Kokini, J.L. (2003). Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content. *Carbohydrate Polymers* 51, 273-280.
- Rinaudo, M. (1996). Physicochemical properties of pectins in solution and gel states. En: *Progress in Biotechnology Volume 14: Pectins and Pectinases*. Editores: J. Visser y A.G.J. Voragen, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, pp. 21-33.
- Rothman, L. (2007). The use of just-about-right (JAR) scales in food product development and reformulation. En: *Consumer-Led Food Product Development*. Editor: H. MacFie, Woodhead Publishing, pp. 407-433.
- Specter, S.E. y Setser, C.S. (1994). Sensory and physical properties of a reduced-calorie frozen dessert system made with milk fat and sucrose substitutes. *Journal of Dairy Science* 77 (3), 708-717.
- Wu, T., Bound, M.J., Standfield, S.D., Bellon, M., Young, R.L., Jones, K.L., Horowitz, M. y Rayner, C.K. (2013). Artificial sweeteners have no effect on gastric emptying, glucagon-like peptide-1, or glycemia after oral glucose in healthy humans. *Diabetes Care* 36, 202-203.
- Zhong, J., Luo, B., Xiang, M., Liu, H., Zhai, Z., Wang, T. y Craig, S.A.S. (2000). Studies on the effects of polydextrose on physiological function in Chinese people. *American Journal of Clinical Nutrition* 72(6), 1503-1509.

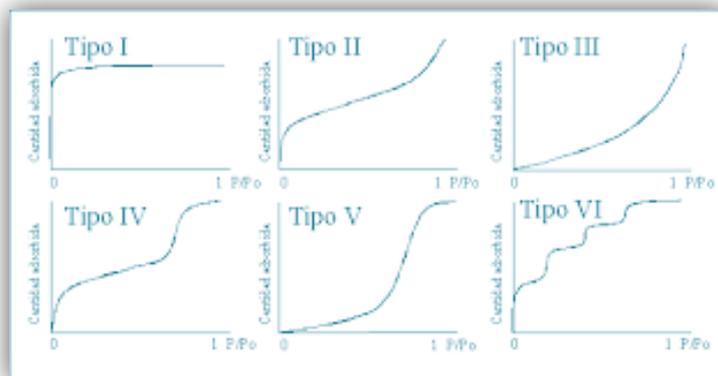
# CAPÍTULO III

## INTERACCIONES

### AGUA-SOLUTO EN

### LAS FORMULACIONES

### DE ROSA MOSQUETA



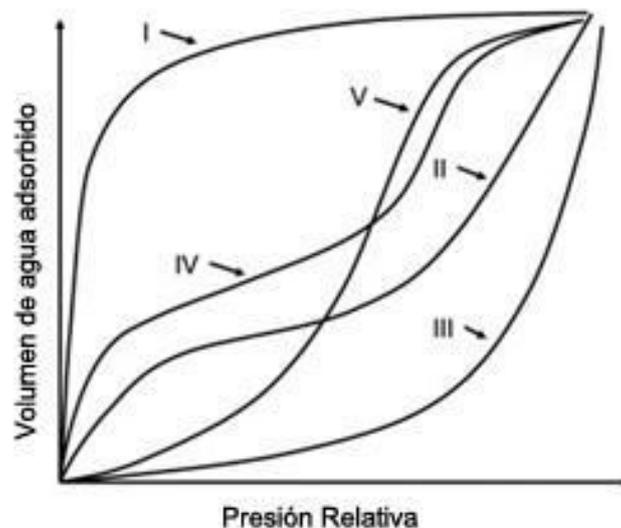
### III.1. Introducción

La estabilidad general y vida útil de un alimento, están reguladas por el modo en que el agua interacciona con el resto de sus componentes. Por ello, el estudio de las características sorcionales es esencial para diversas ramas de la tecnología de los alimentos. Es la actividad acuosa ( $a_w$ ) y no el contenido de humedad, la variable que correlaciona con el desarrollo de microorganismos (Scott, 1957) así como con la velocidad de diferentes reacciones químicas y enzimáticas que afectan la calidad de los alimentos. Lewis y Randall (1961) definieron el concepto de “actividad” de una sustancia en un sistema multifásico, como la relación entre las fugacidades de la misma en el sistema y en un estado de referencia conveniente, a una dada temperatura. En base a ello Scott sugirió la incorporación del concepto de “actividad de agua” definida como la relación entre la fugacidad del agua en el sistema y la del agua pura a la misma temperatura. Para los sistemas estudiados en ciencia y tecnología de los alimentos, la fugacidad puede reemplazarse por la presión de vapor en equilibrio, con un error menor al 0,1% (Reid, 2007), de modo que la  $a_w$  se define convencionalmente como una relación entre la presión de vapor de agua en el alimento ( $p_w$ ) y la presión de vapor del agua pura ( $p_w^0$ ) a la misma temperatura ( $T$ ) (Ec. (1)).

$$a_w = \left( \frac{p_w}{p_w^0} \right)_T \quad (1)$$

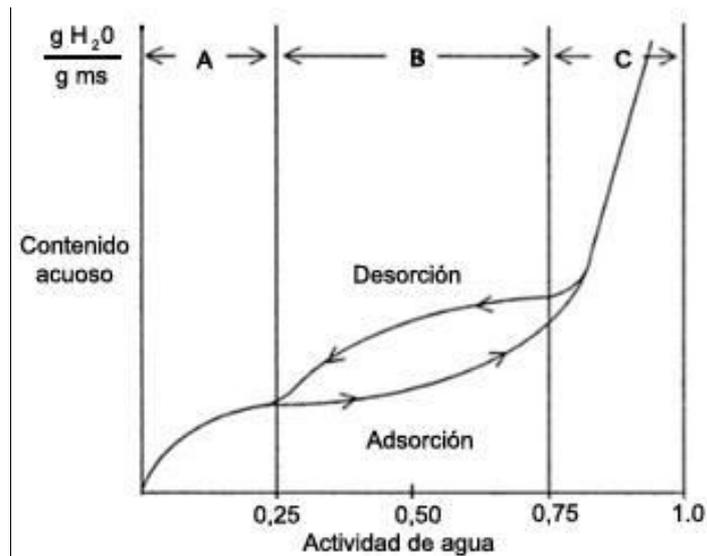
La isoterma de sorción de agua para un producto, es decir, la gráfica donde se representa el contenido de humedad en base seca, en función de la actividad acuosa a temperatura constante, describe el estado fisicoquímico del agua en el sistema, relacionado a su vez con la termodinámica de la sorción. El conocimiento de dicha relación es útil para predecir la estabilidad microbiológica, enzimática, física y química del producto, parámetros que resultan necesarios para estimar la vida útil de alimentos deshidratados (Al-Muhtaseb y col., 2002). Las isotermas de sorción también se utilizan para formular nuevos productos, seleccionar materiales de embalaje y condiciones de almacenamiento, así como para diseñar procesos de secado (Rahman y

Labuza, 1999; Sablani y col., 2004; Pinedo Arévalo y col., 2006). Es imprescindible determinarlas de forma experimental, dado que estas curvas son únicas para cada producto y están notablemente afectadas por la cantidad y el tipo de sólidos solubles presentes, así como también por la microestructura del alimento (Giovanelli y col., 2002; Goula y col., 2008; Labuza y Altunakar, 2007). Las formas de las isotermas, en general sigmoideas o exponenciales, reflejan el modo en que el agua interactúa con los sólidos del alimento. Brunauer y col. (1940) clasificaron las isotermas de adsorción de gases sobre sólidos de distinta porosidad en al menos 5 tipos, lo que se conoce como clasificación BET (Fig. 1), siendo los tipos II y III los más comunes para alimentos (Barbosa-Cánovas y col., 2008).



**Figura 1.** Clasificación de las isotermas según Brunauer y col. (1940).

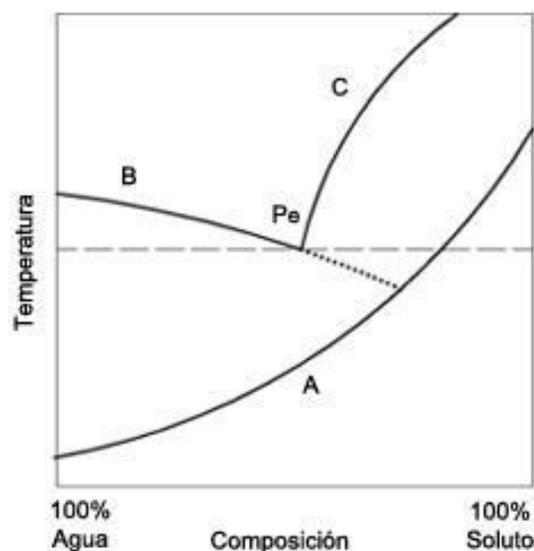
La Fig. 2 muestra una isoterma de sorción típica de un alimento, caracterizada por tres zonas: A, B y C. La zona A representa la región donde el agua se adsorbe como una monocapa y no está disponible como solvente; la zona B corresponde a una adsorción en multicapas, donde parte del agua se encuentra libre o débilmente ligada a los sólidos, y en la zona C el agua se encuentra disponible para participar en reacciones químicas o como solvente (Ratti, 2009).



**Figura 2.** Isotermas de sorción típicas de un alimento, mostrando las zonas características y el fenómeno de histéresis

El fenómeno de histéresis (diferencia entre las curvas de adsorción y desorción) suele atribuirse a cuestiones relacionadas con la microestructura de la matriz, como la forma en que el agua entra o sale de los poros y capilares. Otra explicación posible para el caso de alimentos con alto contenido de sacáridos es que, durante la desorción, puede ocurrir cristalización de solutos con la consecuente captura de moléculas de agua en los cristales. Así se tiene menor  $a_w$  para el mismo contenido de humedad (Labuza y Altunakar, 2007). En este caso se trabajará siempre con curvas de desorción, dado que nos interesa estudiar el comportamiento de las formulaciones durante su deshidratación para evaluar, entre otros parámetros, el contenido de humedad de seguridad, es decir, el valor al que el producto es microbiológicamente estable (para  $a_w < 0,7$ ). El efecto de la temperatura en el comportamiento sorcional es particularmente importante en los alimentos, a la vez que representa un desafío desde el punto de vista académico, dado que involucra fenómenos complejos en matrices con alto contenido de sólidos solubles (Ayranci y col., 1990; Labuza y Altunakar, 2007; Saravacos y col., 1986; Tsami y col., 1990; Yu y col., 1999). Respecto del efecto de la composición, los alimentos con alto contenido de azúcar, en los cuales pueden coexistir azúcares cristalizados, amorfos y en solución concentrada, constituyen sistemas metaestables complejos, que se encuentran alejados del verdadero equilibrio termodinámico, y experimentan cambios dependientes del tiempo (Roos, 1995).

Otra propiedad de los materiales amorfos relacionada con la concentración y naturaleza de sus sólidos, es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Ésta puede definirse como aquella temperatura a la cual un sólido amorfo experimenta una transición desde el estado vítreo (rígido) al gomoso o de líquido sobreenfriado (más blando y flexible) (Roos, 1993). Se trata de una transición de segundo orden, que ocurre en condiciones de no equilibrio, a diferencia de las transiciones de primer orden, como la fusión de un sólido cristalino que pasa al estado líquido. No es un cambio de fase, sino un cambio estructural en una matriz metaestable (Acevedo y col., 2006). Franks y col. (1977) enfatizaron que debería usarse el término “estado” en lugar de “fase” cuando se trata de sistemas fuera del equilibrio termodinámico. Si se grafica la  $T_g$  de un sistema amorfo en función del contenido de humedad (ver Fig. 3, curva (A)), se obtiene una curva que delimita dos zonas: la inferior corresponde al estado vítreo, de muy baja movilidad molecular y muy alta viscosidad (alrededor de  $10^{12}$  Pa s), lo cual constituye una fuerte restricción cinética para las reacciones químicas controladas por difusión; si se eleva la temperatura por encima de  $T_g$  o se humidifica suficientemente el producto, se produce la transición al estado gomoso, más inestable (Levine y Slade, 1986).



**Figura 3.** Diagrama de estado suplementado para un sistema binario agua-soluto, donde se muestran las curvas de transición vítrea (A), fusión del hielo (B) y solubilidad (C).  $Pe$  es el punto eutéctico.

Por lo tanto, la determinación experimental de la curva de transición vítrea para un producto, resulta útil para estimar su estabilidad en distintas condiciones de humedad y temperatura. Aproximando un alimento a un sistema binario constituido por agua y un soluto mayoritario del mismo, se pueden construir diagramas de estado suplementados como el de la Fig. 3, donde la curva de no equilibrio ( $T_g$ ) se combina con las curvas de equilibrio del sistema (temperaturas de fusión y solubilidad). En definitiva, se obtiene un diagrama de fase que incluye la noción de tiempo, considerando estados metaestables fuera del equilibrio. Alternativamente, pueden construirse diagramas de estabilidad, en los que la curva de  $T_g$  se grafica en función de la actividad acuosa y se acompaña de una isoterma del producto a una temperatura de interés (en general, la de almacenamiento). Todos estos diagramas son especialmente útiles para analizar la estabilidad de sistemas congelados o deshidratados y para definir condiciones de almacenamiento y manipulación de los alimentos (Rodríguez y col., 2011; Buera y col., 2011; Roos y Karel, 1991a).

Sobre la base de las consideraciones anteriores, se plantearon los siguientes objetivos: construir las isotermas de desorción experimentales de las dos formulaciones de rosa mosqueta (FSac y FPol), en el intervalo de temperatura de 10°C a 60°C, encontrar modelos matemáticos que predigan las isotermas con precisión y evaluar el efecto de la composición y la temperatura en el comportamiento sorcional de las formulaciones de rosa mosqueta; determinar y modelar matemáticamente las curvas de transición vítrea y construir diagramas de estabilidad para ambas formulaciones.

## III.2. Materiales y métodos

### III.2.1. Determinación del contenido de humedad y actividad acuosa iniciales

Las formulaciones de rosa mosqueta se almacenaron en frascos herméticos a 4 °C durante 24 h, permitiendo la total disolución de los sacáridos añadidos y la distribución uniforme de la humedad. Luego se tomaron alícuotas de cada formulación y se las dejó equilibrar con la temperatura ambiente antes de las determinaciones. El contenido de humedad se midió en muestras de 5 g en un analizador de humedad Mettler LP16 fijado a 105 °C, hasta alcanzar peso constante, según el método de la AOAC 984.25

(AOAC 1998). La actividad de agua ( $a_w$ ) se determinó a 25 °C por el método higrométrico AOAC 978.18 (AOAC 1998), utilizando un equipo AquaLab 4TEV con control de temperatura (Decagon Devices, Inc., USA). Se midieron cuatro replicados para cada determinación.

### III.2.2. Isotermas de desorción por el método estático gravimétrico

Cuando se construyen isotermas por el método gravimétrico no se mide la actividad de agua de las muestras, sino que se la fuerza a variar hasta alcanzar el equilibrio con un ambiente de humedad relativa constante. Luego se determina el contenido de humedad de las muestras en equilibrio. En este trabajo se siguió la metodología descrita por Rahman y Sablani (2008) para determinar las isotermas de desorción de las dos formulaciones a 10, 20, 40 y 60 °C. El rango de temperatura seleccionado abarca valores usualmente alcanzados en procesos de secado, así como en condiciones de almacenamiento (refrigerado y a temperatura ambiente). Para equilibrar las muestras se prepararon diez soluciones salinas saturadas, que generan atmósferas de  $a_w$  constante, siguiendo el método de la AOAC 978.18 (AOAC, 1998). Las actividades acuosas de dichas soluciones a las temperaturas experimentales se muestran en la Tabla 1.

| Solución salina saturada          | Actividad acuosa |       |       |       |
|-----------------------------------|------------------|-------|-------|-------|
|                                   | 10°C             | 20°C  | 40°C  | 60°C  |
| LiCl                              | 0,113            | 0,113 | 0,112 | 0,109 |
| KCH <sub>3</sub> COO              | 0,245            | 0,234 | 0,208 | 0,160 |
| MgCl <sub>2</sub>                 | 0,340            | 0,330 | 0,320 | 0,300 |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>    | 0,431            | 0,432 | 0,433 | 0,432 |
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,574            | 0,544 | 0,484 | 0,440 |
| NaNO <sub>2</sub>                 | 0,654            | 0,654 | 0,614 | 0,593 |
| NaCl                              | 0,760            | 0,754 | 0,747 | 0,745 |
| KCl                               | 0,879            | 0,867 | 0,843 | 0,819 |
| BaCl <sub>2</sub>                 | 0,919            | 0,904 | 0,884 | 0,840 |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,982            | 0,976 | 0,964 | 0,964 |

**Tabla 1.** Soluciones salinas saturadas utilizadas para el método estático gravimétrico y sus actividades acuosas a 10, 20, 40 y 60 °C. (Adaptado de Greenspan (1977), Kiranoudis y col. (1993) y TAPPI (2002)).

Las soluciones se colocaron en frascos herméticos, con la precaución de cubrir el fondo con cristales de sal, y se colocó una estructura plástica dentro de cada frasco para sostener la muestra (Fig. 4). A continuación se pesaron 2 g de formulación en pequeñas placas de vidrio, se las apoyó sobre los soportes plásticos y se cerraron los frascos en forma hermética, permitiendo la transferencia de vapor entre la muestra y la solución.



**Figura 4.** Sistema de actividad acuosa constante montado para la determinación de las isotermas.

Para atmósferas con  $a_w > 0,75$ , se incluyó en el frasco un microtubo Eppendorf con la tapa perforada conteniendo tolueno, para evitar crecimiento microbiano sobre la muestra (Rahman y Sablani 2008). Cada punto de las isotermas se determinó por triplicado, es decir, se prepararon tres frascos para cada solución salina (30 frascos para cada isoterma). Para mantener la temperatura constante durante las experiencias, un grupo de 30 frascos se colocó en una cámara refrigerada a 10 °C, mientras que otro grupo se mantuvo en una habitación termostatzada a 20 °C. Para el material correspondiente a 40 y 60 °C, se utilizaron estufas de convección con control automático de temperatura. Los frascos fueron abiertos periódicamente para pesar las muestras. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando la variación en la humedad de las muestras (calculada por las variaciones de peso considerando masa seca constante), resultaba inferior a 0,003 kg agua/kg materia seca, que es el error

comúnmente aceptado para las determinaciones de contenido de humedad de sólidos en estufa (Lomauro y col., 1985).

### III.2.3. Modelado matemático de las isotermas

La Tabla 2 describe las ecuaciones propuestas para representar el comportamiento sorcional de las formulaciones de rosa mosqueta en condiciones isotérmicas.

| Modelo                   | Ecuación                                                             |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Halsey                   | $W = \left( \frac{-A}{\ln(a_w)} \right)^{1/B} \quad (2)$             |
| GAB                      | $W = \frac{W_M C k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \quad (3)$ |
| Leiva Díaz y col. (2009) | $W = C_1 \exp(C_2 a_w^{C_3}) \quad (4)$                              |
| Oswin                    | $W = \frac{D}{((1/a_w) - 1)^F} \quad (5)$                            |

**Tabla 2.** Modelos ajustados a las isotermas experimentales.

$W$ : contenido de humedad (kg agua/kg masa seca);  $a_w$ : actividad acuosa;  $A$ ,  $B$ ,  $W_M$ ,  $C$ ,  $k$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $D$  y  $F$ : parámetros de ajuste de los modelos.

En todas las ecuaciones, el contenido de humedad ( $W$ , en kg agua/kg materia seca) se expresa como una función de la actividad de agua ( $a_w$ ). El modelo de Halsey (Ec. (2)) presenta dos parámetros de ajuste,  $A$  y  $B$ , y por lo general es adecuado para frutas y oleaginosas (Demarchi y col., 2013; Giner y Gely, 2005). Esta expresión tiene en cuenta la sorción en multicapa y el parámetro  $B$  caracteriza el tipo de interacción entre el vapor y los sólidos (Al-Muhtaseb y col., 2002). El modelo de Guggenheim, Anderson y De Boer (GAB) (Ec. (3)), basado en la teoría de adsorción multicapa, ha sido evaluado en la literatura como el más versátil (Bizot, 1983; Labuza y Altunakar, 2007; Van den Berg y Bruin, 1981). En esta ecuación,  $W_M$  representa el contenido de humedad de monocapa (en base seca, decimal) mientras que  $C$  y  $k$  son parámetros relacionados con el equilibrio dinámico de sorción. La Ec. (4) es un modelo fenomenológico con tres parámetros de ajuste  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ , apto para curvas en forma de "J", desarrollado por

Leiva Díaz y col. (2009) para “leathers” de manzana. Este modelo predijo con exactitud las isotermas de adsorción para formulaciones de manzana, rosa mosqueta y tomate en trabajos previos (Demarchi y col., 2013). Por último, se probó el modelo empírico desarrollado por Oswin (Ec. (5)). Los ajustes de estos modelos no lineales se llevaron a cabo por el método de cuadrados mínimos en el software *OriginPro 8* (Origin, 2009), que utiliza algoritmos de optimización iterativos. La bondad de ajuste se evaluó mediante dos índices: el coeficiente de determinación,  $r^2$  (Ec. (6)) y la raíz del cuadrado medio del error,  $E_{RMS}$ , que tiene en cuenta el número parámetros de ajuste (Eq. (7))

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (W_i - W_{ic})^2}{\sum_{i=1}^n (W_i - W_m)^2} \quad (6)$$

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - W_{ic})^2}{N - p}} \quad (7)$$

donde  $W_i$ ,  $W_{ic}$  y  $W_m$  son los contenidos de humedad experimental, calculado y experimental medio respectivamente, mientras  $N$  es el número de datos experimentales y  $p$  el número de parámetros de ajuste en cada modelo.

#### III.2.4. Determinación de la temperatura de transición vítrea

Para obtener la curva de transición vítrea de cada formulación, se determinó por duplicado la  $T_g$  de muestras de FSac y FPol con distinto contenido de humedad, en el rango completo abarcado por las isotermas experimentales. Se aprovecharon las muestras de las isotermas correspondientes a 20 °C, de las cuales se tomaron alícuotas una vez alcanzado el equilibrio. El contenido de humedad y la actividad acuosa de dichas muestras, conocidos ya mediante las isotermas experimentales, fueron corroborados mediante los métodos AOAC 984.25 y AOAC 978.18 (AOAC, 1998) ya mencionados en el punto III.2.1. La temperatura de transición vítrea se determinó por

Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC por sus siglas en inglés), según el método aplicado por Torley y col., (2008) en laminados de frutilla. Los ensayos se realizaron en un equipo DSC Q100 (TA Instruments, USA) calibrado con un estándar de Indio. Se utilizaron cápsulas herméticas de aluminio de 30  $\mu$ l de capacidad, donde se colocaron aproximadamente 6 mg de muestra cuidadosamente cortada con bisturí para no dañar la estructura por compresión. Se enfrió la muestra hasta  $-80$  °C y se mantuvo 10 minutos en esa condición. Luego se elevó la temperatura a una velocidad de  $10$  °C/min hasta llegar a  $270$  °C, con una modulación de  $\pm 0,50$  °C cada 40 s. Los termogramas obtenidos fueron analizados con el software *Universal Analysis 2000* (TA Instruments, 2005), tomando como  $T_g$  la temperatura en que se inicia (onset) el descenso del flujo de calor.

### III.2.5. Modelado matemático de las curvas de transición vítrea

Para modelar la relación entre la  $T_g$  y el contenido de humedad de las muestras, se aplicó la ecuación de Gordon y Taylor (Ec. 8), que relaciona la  $T_g$  de una mezcla binaria con la fracción en masa y la  $T_g$  de los componentes individuales:

$$T_g = \frac{x_s T_{gs} + k_g x_w T_{gw}}{x_s + k_g x_w} \quad (8)$$

En este caso,  $T_g$  corresponde a la temperatura de transición vítrea de la muestra, determinada experimentalmente;  $x_s$  es la fracción másica de los sólidos (principalmente sacarosa o povidexrosa) y  $x_w$ , la del agua;  $T_{gs}$  es la  $T_g$  de los sólidos (amorfo y anhidro) y  $T_{gw} = -135$  °C es la  $T_g$  del agua pura; por último, la constante  $k_g$  representa la fuerza de interacción entre los componentes del sistema. Mediante el software *OriginPro 8* (Origin, 2009) se realizó el ajuste no lineal de los parámetros  $T_{gs}$  y  $k_g$  para cada formulación de rosa mosqueta, evaluando la calidad del ajuste a partir del coeficiente de determinación,  $r^2$  (Ec. (6)).

### III.2.6. Análisis estadístico

Con el fin de evaluar el efecto de la composición y de la temperatura en las isothermas, se realizó un test  $F$  para comparación de curvas ( $\alpha=0,05$ ), descrito por Green y Margerison (1978). Dado que la comparación requiere el uso de modelos, en cada condición se utilizó el modelo con menor error para llevar a cabo el análisis. Este procedimiento es adecuado para comparar el comportamiento sorcional general, ya que evalúa si diversos conjuntos de datos (es decir, para distintas temperaturas y formulaciones) son suficientemente diferentes como para ser representados por distintos grupos de parámetros. En esta prueba, el estadístico  $f$  calculado mediante la Ec. (9) se compara con el valor tabulado  $F$  de Snedecor correspondiente a  $\phi_{Dc} - \phi_D$  grados de libertad para el numerador y  $\phi_D$  grados de libertad para el denominador.

$$f = \frac{(S_{Dc} - \sum_{j=1}^m S_{Dj}) / (\phi_{Dc} - \phi_D)}{\sum_{j=1}^m S_{Dj} / \phi_D} \quad (9)$$

donde

$$S_{Dc} = \sum_{ij} (y_{ij} - \hat{y}_{ij,c})^2 \quad (10)$$

$$S_{Dj} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (11)$$

$$\phi_{Dc} = \sum_{j=1}^m n_j - p \quad (12)$$

$$\phi_D = \sum_{j=1}^m n_j - p * m \quad (13)$$

Como se muestra en la Ec. (10),  $S_{Dc}$  es la sumatoria de los desvíos al cuadrado correspondiente a un único ajuste para todos los datos combinados, donde  $y_{ij}$  es cada

valor experimental del contenido de humedad e  $\hat{y}_{ij,c}$  es el valor calculado por el modelo con el grupo de parámetros ajustados para los datos combinados. Por otro lado,  $S_{Dj}$  (Ec. (11)) es la sumatoria de los desvíos al cuadrado para el ajuste de cada conjunto de datos (es decir, para una temperatura o composición dadas), siendo  $y_i$  el contenido de humedad experimental e  $\hat{y}_i$  el valor predicho según los parámetros ajustados para ese conjunto de datos. Los grados de libertad se calculan por la Ec. (12) y Ec. (13), donde  $n_j$  es el número de datos en cada conjunto,  $p$  es el número de parámetros ajustados, mientras que  $m$  es el número de conjuntos de datos a comparar. Para hacer una comparación detallada de las curvas a niveles específicos de  $a_w$ , se realizó un análisis de varianza (ANOVA) bifactorial punto a punto en el rango de  $a_w$  de 0,11 a 0,86 (es decir, un ANOVA para los datos de todas las temperaturas y formulaciones, a cada nivel de  $a_w$ ). Este tipo de análisis permitió la comparación de datos en zonas particulares de la curva, en especial en aquellas donde la estabilidad del producto es crítica. Cuando se detectaron diferencias significativas entre las isothermas por ANOVA ( $\alpha=0,05$ ), los contenidos medios de humedad se compararon mediante el test de Fisher ( $\alpha=0,05$ ).

Las curvas experimentales de transición vítrea de ambas formulaciones se compararon mediante el mismo método usado para la comparación de isothermas. Además se aplicó el test de Tukey ( $\alpha=0,05$ ) para comparar valores de  $T_g$  correspondientes a ciertos contenidos de humedad de interés particular.

### III.3. Resultados y discusión

#### III.3.1. Características de las formulaciones

Para una adecuada discusión de los resultados, consideraremos el contenido de humedad, la  $a_w$  y la composición aproximada de las formulaciones de rosa mosqueta adicionadas con sacarosa (FSac) o povidexrosa (FPol), que se describen en la Tabla 3.

|                                      | FSac          | FPol          |
|--------------------------------------|---------------|---------------|
| Actividad acuosa <sup>(a)</sup>      | 0,966 ± 0,004 | 0,972 ± 0,002 |
| Contenido de humedad <sup>(b)</sup>  | 68,56 ± 1,31  | 68,71 ± 0,29  |
| Carbohidratos totales <sup>(c)</sup> | 30,04         | 30,04         |
| Azúcares <sup>(c)</sup>              | 22,70         | 2,70          |
| Fibra <sup>(c)</sup>                 | 1,00          | 21,00         |
| Proteínas <sup>(c)</sup>             | 0,24          | 0,24          |
| Lípidos totales <sup>(c)</sup>       | 0,05          | 0,05          |
| Cenizas <sup>(c)</sup>               | 0,80          | 0,80          |

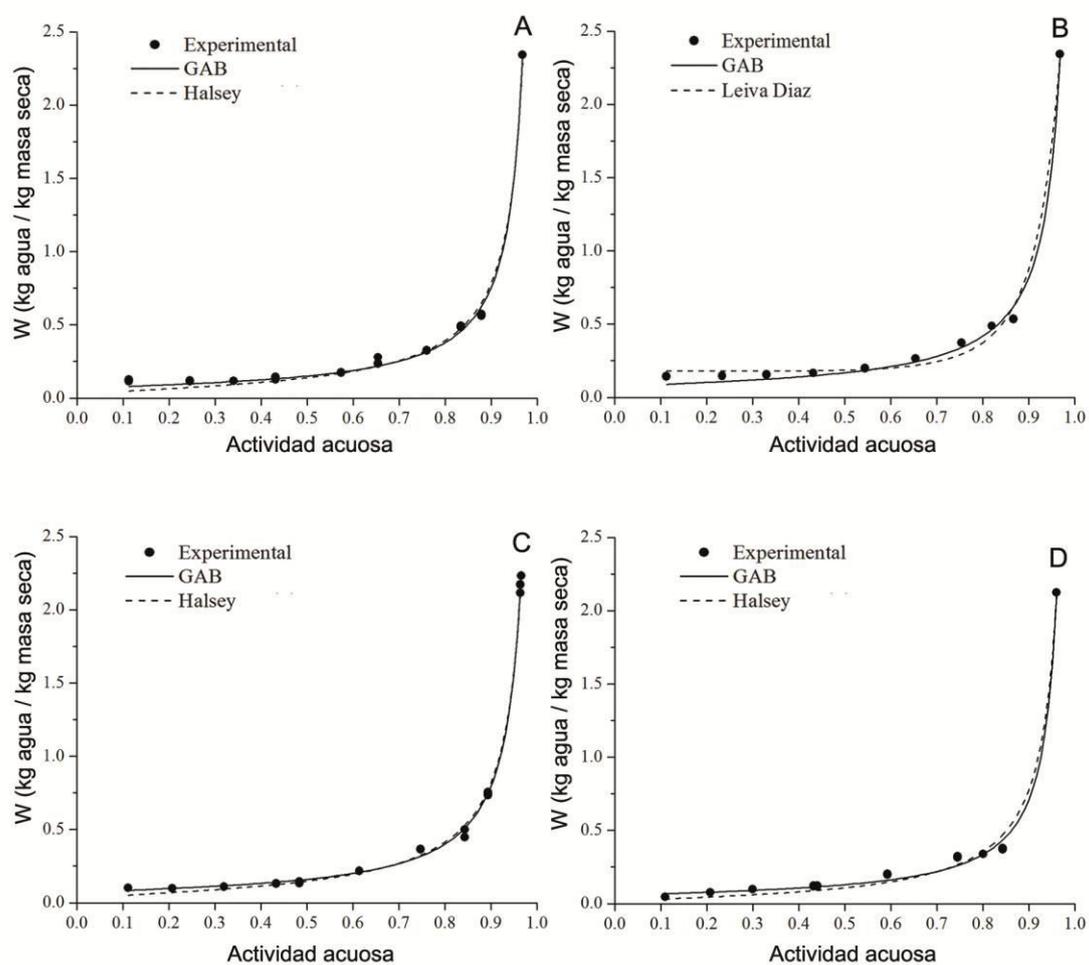
**Tabla 3.** Características de las formulaciones.

<sup>(a)</sup> Dato experimental (expresado como media ± desvío estándar). <sup>(b)</sup> Dato experimental (g/100 g formulación, expresado como media ± desvío estándar). <sup>(c)</sup> Dato calculado (g/100 g formulación).

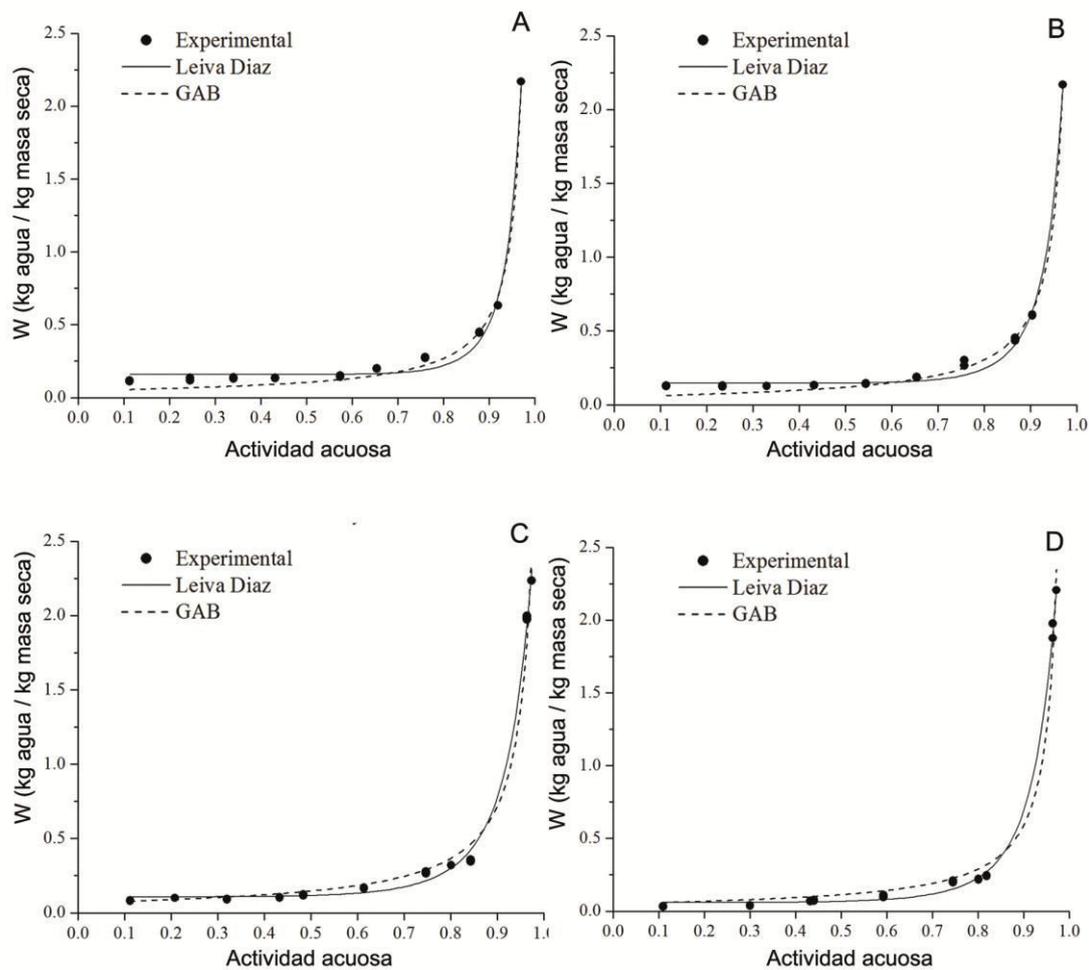
Excepto el contenido de humedad, sus composiciones se calcularon mediante balances de materia, utilizando como datos las composiciones de los ingredientes. La composición de la pulpa de rosa mosqueta fue determinada experimentalmente (ver [Capítulo I](#)), mientras que la sacarosa añadida (azúcares), la povidexrosa (considerada como fibra soluble) y el ácido cítrico se consideraron como carbohidratos totales. Las diferencias entre la suma de componentes y el total teórico (100%) fueron menores al desvío estándar del contenido de humedad para cada formulación. Esto indica que las consideraciones realizadas en el balance de masa fueron acertadas. La cantidad de carbohidratos totales fue la misma para ambas formulaciones. Sin embargo, los sólidos solubles en FSac son principalmente azúcares (los propios de la pulpa de rosa mosqueta más la sacarosa agregada), mientras que los carbohidratos en FPol son predominantemente polisacáridos (fibra soluble proporcionada mayormente por la povidexrosa). Mediante una prueba *t* con un nivel de confianza del 95% no se encontró una diferencia significativa entre las humedades iniciales de ambas formulaciones. Sin embargo, la actividad de agua de FSac resultó ser significativamente menor que la de FPol ( $P = 0,03$ ), lo que sugiere que las interacciones entre el agua y los sólidos son dependientes del sacárido usado.

## III.3.2. Isotermas experimentales de desorción

El tiempo transcurrido hasta alcanzar el equilibrio práctico varió entre los 7 días para las isotermas medidas a 60 °C y los 90 días para las estabilizadas a 10 °C. Los datos experimentales obtenidos para FSac a cada temperatura se muestran en la Fig. 5, mientras que los correspondientes para FPol se presentan en la Fig. 6. También se ilustran las predicciones de los dos modelos más precisos para cada curva.



**Figura 5.** Isotermas de desorción para la formulación con sacarosa a 10 °C (A), 20 °C (B), 40 °C (C) y 60 °C (D). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas, los dos modelos más precisos para cada caso.



**Figura 6.** Isothermas de desorción para la formulación con polidextrosa a 10 °C (A), 20 °C (B), 40 °C (C) y 60 °C (D). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas, los dos modelos más precisos para cada caso.

Como puede verse, las isothermas experimentales fueron en forma de “J”, que corresponde al tipo III de la clasificación BET (Brunauer y col., 1940), como se esperaba para estas matrices con un alto contenido de sólidos solubles (Iglesias y Chirife, 1982). Para todas las formulaciones y temperaturas, la actividad de agua fue extremadamente sensible a los cambios en el contenido de humedad, en el rango de bajas  $a_w$ , mientras que varió de forma menos pronunciada con el contenido de humedad en el rango de altas actividades acuosas. Un comportamiento sorcional similar se ha informado para varias frutas y alimentos ricos en azúcar (Djendoubi Mrad y col., 2012a; Kaya y Kahyaoglu, 2005; Tsami y col., 1990; Vullioud y col., 2006).

### III.3.3. Ajuste de los modelos matemáticos para isothermas

En la Tabla 4 se muestran los parámetros de los modelos probados para representar el comportamiento sorcional, junto con sus correspondientes índices de bondad de ajuste. Para todas las temperaturas estudiadas, el modelo de GAB dio la mejor representación de los datos experimentales (máximo  $r^2$  y mínimo  $E_{RMS}$ ) para la formulación con sacarosa, mientras que el modelo de Leiva Díaz y col. (2009) (en adelante "modelo de Leiva Díaz") resultó ser el más preciso (usando el mismo criterio) para la formulación con povidexrosa. A pesar de presentar el ajuste más apropiado para FSac, el modelo de GAB mostró una ligera subestimación del contenido de humedad alrededor de la zona de seguridad microbiológica ( $a_w$  entre 0,6 y 0,8) a todas las temperaturas (ver Fig. 5). Lo mismo se observó para el modelo Leiva Díaz en FPol (Fig. 6). Dicha subestimación del contenido de humedad resulta, en todo caso, conservadora a la hora de definir el punto final de secado.

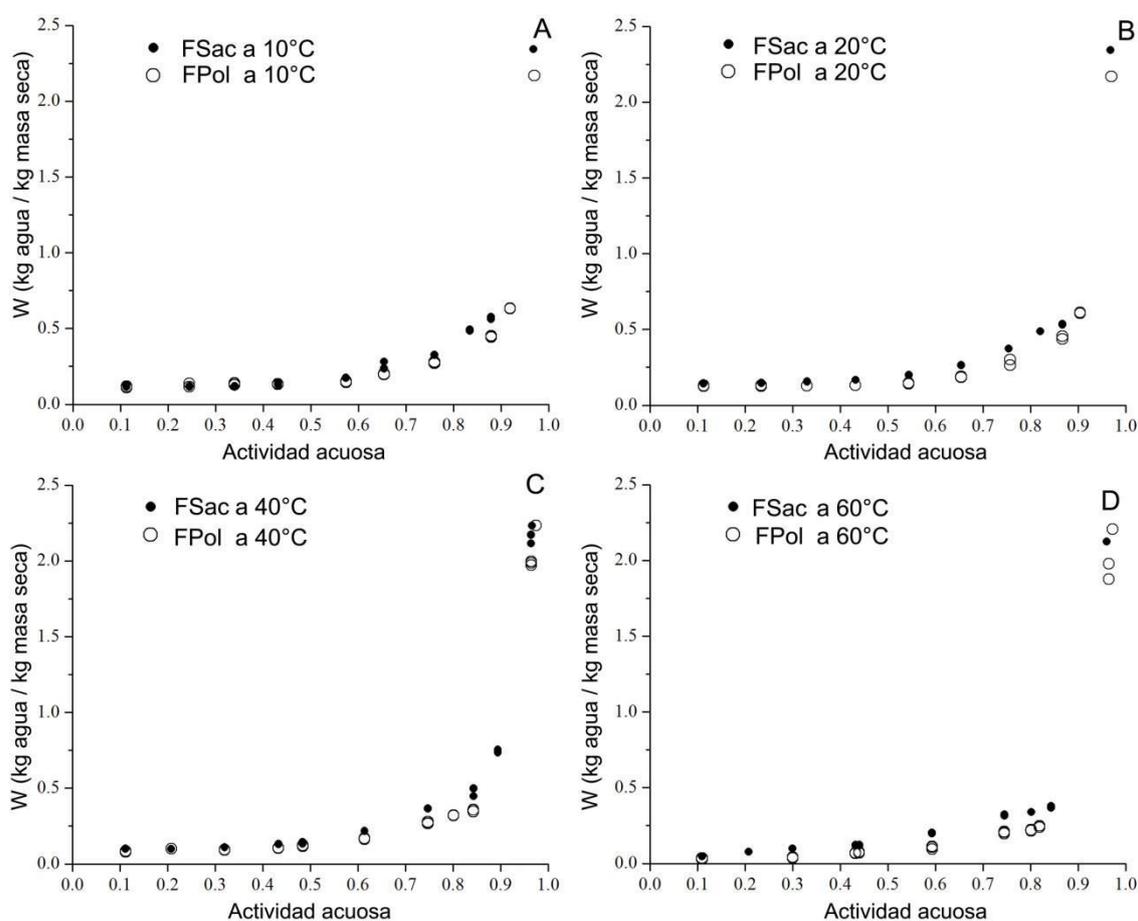
Los ajustes han revelado que el parámetro  $k$  de la ecuación de GAB es muy cercano a la unidad por lo que, en la práctica, los modelos de GAB y BET tienden a coincidir para estas formulaciones. Dado que el contenido de humedad aumenta bruscamente para  $a_w$  por encima de 0,9, es probable que el procedimiento de ajuste conduzca a valores de  $k$  mayores que la unidad. Tales valores no tienen un significado físico, ya que corresponden a una isoterma cuyo contenido de humedad tiende a infinito para  $a_w$  inferior a la unidad (Chirife y col., 1992). Por esa razón, y especialmente en las isothermas en forma de "J", el uso del modelo de GAB se recomienda sólo para actividades acuosas inferiores a 0,95 (Labuza y Altunakar, 2007). Sin embargo, valores de  $k > 1$  han sido informados sin comentarios por Bronlund y Paterson (2004) para lactosa amorfa en polvo, por Djendoubi Mrad y col. (2012a) para peras y manzanas, por Giovanelli y col. (2002) para productos deshidratados de tomate, y por Kim y col. (1998) para mermelada de frutilla, entre otros.

| Formulación | Modelo     | Temperatura (°C) |                 |                 |                 |
|-------------|------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|             |            | 10               | 20              | 40              | 60              |
| FSac        | Halsey     |                  |                 |                 |                 |
|             | <i>A</i>   | 0,0808 (0,0015)  | 0,0854 (0,0020) | 0,0845 (0,0010) | 0,0829 (0,0018) |
|             | <i>B</i>   | 1,0880 (0,0216)  | 1,1620 (0,0280) | 1,1001 (0,0148) | 0,9570 (0,0251) |
|             | $r^2$      | 0,989            | 0,983           | 0,998           | 0,985           |
|             | $E_{RMS}$  | 0,0446           | 0,0554          | 0,0325          | 0,0496          |
|             | GAB        |                  |                 |                 |                 |
|             | $W_m$      | 0,0760 (0,0018)  | 0,0853 (0,0027) | 0,0809 (0,0014) | 0,0647 (0,0022) |
|             | <i>C</i>   | 100,000 (0,000)  | 100,000 (0,000) | 100,000 (0,000) | 100,000 (0,000) |
|             | <i>k</i>   | 0,9995 (0,0008)  | 0,9953 (0,0012) | 0,9982 (0,0006) | 1,0099 (0,0010) |
|             | $r^2$      | 0,995            | 0,990           | 0,999           | 0,993           |
|             | $E_{RMS}$  | 0,0306           | 0,0430          | 0,0243          | 0,0349          |
|             | Leiva Díaz |                  |                 |                 |                 |
|             | $C_1$      | 0,1510 (0,0129)  | 0,1797 (0,0131) | 0,1384 (0,0120) | 0,1173 (0,0158) |
|             | $C_2$      | 3,3818 (0,0799)  | 3,1730 (0,0703) | 3,4111 (0,0789) | 3,6832 (0,1170) |
|             | $C_3$      | 6,5271 (0,4353)  | 6,5833 (0,4446) | 5,9514 (0,3574) | 5,9245 (0,5957) |
|             | $r^2$      | 0,986            | 0,985           | 0,995           | 0,980           |
|             | $E_{RMS}$  | 0,0524           | 0,0531          | 0,0502          | 0,0588          |
|             | Oswin      |                  |                 |                 |                 |
|             | <i>D</i>   | 0,1194 (0,0086)  | 0,1447 (0,0115) | 0,1282 (0,0071) | 0,0921 (0,0086) |
|             | <i>F</i>   | 0,8670 (0,0243)  | 0,8086 (0,0272) | 0,8550 (0,0176) | 0,9821 (0,0325) |
| $r^2$       | 0,980      | 0,969            | 0,995           | 0,978           |                 |
| $E_{RMS}$   | 0,0615     | 0,0752           | 0,0486          | 0,0615          |                 |
| FPol        | Halsey     |                  |                 |                 |                 |
|             | <i>A</i>   | 0,0628 (0,0018)  | 0,0667 (0,0018) | 0,0711 (0,0022) | 0,0636 (0,0015) |
|             | <i>B</i>   | 0,9881 (0,0399)  | 1,0418 (0,0364) | 1,0862 (0,0407) | 0,9346 (0,0314) |
|             | $r^2$      | 0,968            | 0,982           | 0,986           | 0,992           |
|             | $E_{RMS}$  | 0,0746           | 0,0618          | 0,0818          | 0,0573          |
|             | GAB        |                  |                 |                 |                 |
|             | $W_m$      | 0,0527 (0,0022)  | 0,0604 (0,0022) | 0,0747 (0,0046) | 0,0571 (0,0041) |
|             | <i>C</i>   | 100,000 (0,000)  | 100,000 (0,000) | 100,000 (0,000) | 100,000 (0,000) |
|             | <i>k</i>   | 1,0057 (0,0010)  | 1,0021 (0,0010) | 0,9954 (0,0020) | 1,0039 (0,0014) |
|             | $r^2$      | 0,985            | 0,992           | 0,987           | 0,987           |
|             | $E_{RMS}$  | 0,0503           | 0,0404          | 0,0786          | 0,0731          |
|             | Leiva Díaz |                  |                 |                 |                 |
|             | $C_1$      | 0,1576 (0,0108)  | 0,1455 (0,0094) | 0,1077 (0,0116) | 0,0592 (0,0089) |
|             | $C_2$      | 3,6235 (0,0775)  | 3,4975 (0,0637) | 3,5515 (0,0925) | 4,1832 (0,1301) |
|             | $C_3$      | 10,7056 (0,6254) | 8,5180 (0,4208) | 5,5691 (0,4076) | 5,0427 (0,4122) |
|             | $r^2$      | 0,988            | 0,994           | 0,996           | 0,997           |
|             | $E_{RMS}$  | 0,0467           | 0,0357          | 0,0415          | 0,0322          |
|             | Oswin      |                  |                 |                 |                 |
|             | <i>D</i>   | 0,0691 (0,0102)  | 0,0850 (0,0112) | 0,1054 (0,0118) | 0,0652 (0,0075) |
|             | <i>F</i>   | 0,9789 (0,0479)  | 0,9252 (0,0420) | 0,8714 (0,0337) | 1,0116 (0,0339) |
| $r^2$       | 0,955      | 0,970            | 0,986           | 0,992           |                 |
| $E_{RMS}$   | 0,0883     | 0,0784           | 0,0832          | 0,0566          |                 |

**Tabla 4.** Parámetros de ajuste de los modelos que describen las isotermas de desorción para ambas formulaciones a las temperaturas estudiadas. Los valores entre paréntesis son los desvíos estándar correspondientes.

## III.3.4. Efecto de la composición sobre el comportamiento sorcional

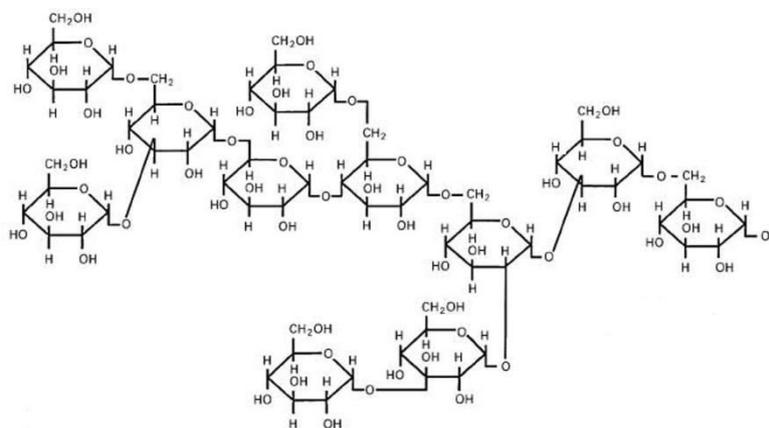
Al comparar las isotermas de FSac y FPol en la Fig. 7, se observó un efecto similar para todas las temperaturas: las curvas de FPol estuvieron siempre por debajo de las de FSac, es decir que, para una  $a_w$  dada, la matriz con povidexrosa mostró contenidos de humedad más bajos que la adicionada con sacarosa.



**Figura 7.** Isotermas de desorción obtenidas para las formulaciones adicionadas con sacarosa (●) y povidexrosa (○) a 10 °C (A), 20 °C (B), 40 °C (C) y 60 °C (D).

Los resultados del test  $F$  confirmaron que la composición tiene un efecto significativo en el comportamiento sorcional para todas las temperaturas estudiadas ( $P < 0,01$ ), lo que indica que la sacarosa fue más eficaz que la povidexrosa en la reducción de la  $a_w$  para el mismo contenido de agua. Esto podría explicarse a través de la capacidad de ligar agua por unidad de masa del disacárido, que es más alta que la del polímero. La

sacarosa tiene una masa molar de 342 g/mol, con 8 grupos hidroxilo disponibles para unirse a moléculas de agua por puentes de hidrógeno. Sin embargo, en la muy ramificada molécula de povidona, muchos de los hidroxilos están implicados en los enlaces aleatorios entre unidades de glucosa, como se puede ver en la Fig. 8.



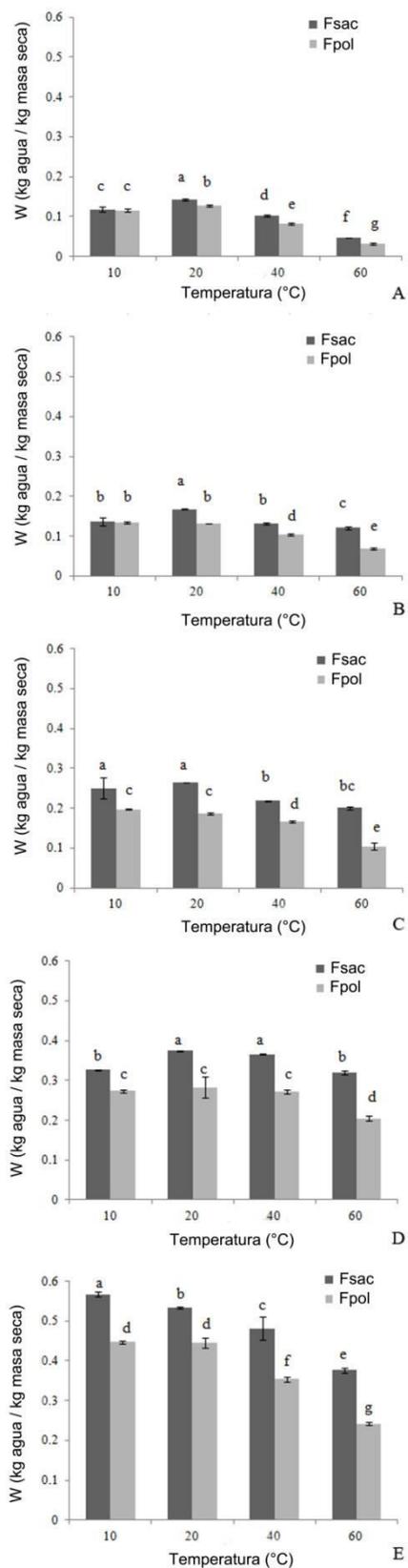
**Figura 8.** Estructura molecular de la povidona (R=H, sorbitol o más polímero ramificado).

Esta ilustración muestra 11 monómeros de glucosa conectadas al azar por 10 enlaces glucosídicos, que se traducen en una unidad de 1800 g/mol con 34 hidroxilos libres. La relación de grupos hidroxilo a la masa molar es, por lo tanto, de 0,0234 en la sacarosa y de 0,0189 en la povidona. Por otra parte, esta relación en la povidona puede variar de 0,0172 para una zona altamente ramificada del polímero a 0,0210 para unidades de glucosa unidas linealmente, pero nunca alcanza el valor de la sacarosa. Entonces, para un contenido de humedad y temperatura dados, se espera que una masa específica de sacarosa ligue más moléculas de agua que la misma masa de povidona, lo que resulta en una actividad acuosa inferior para la primera. Esta tendencia fue observada, asimismo, por Kaymak-Ertekin y Gedik (2004), al comparar isothermas de desorción de muestras con alto contenido de azúcar, como las uvas (78-82 g azúcar/100 g masa seca), y de matrices ricas en polisacáridos, como las papas (77-84 g almidón/100 g masa seca).

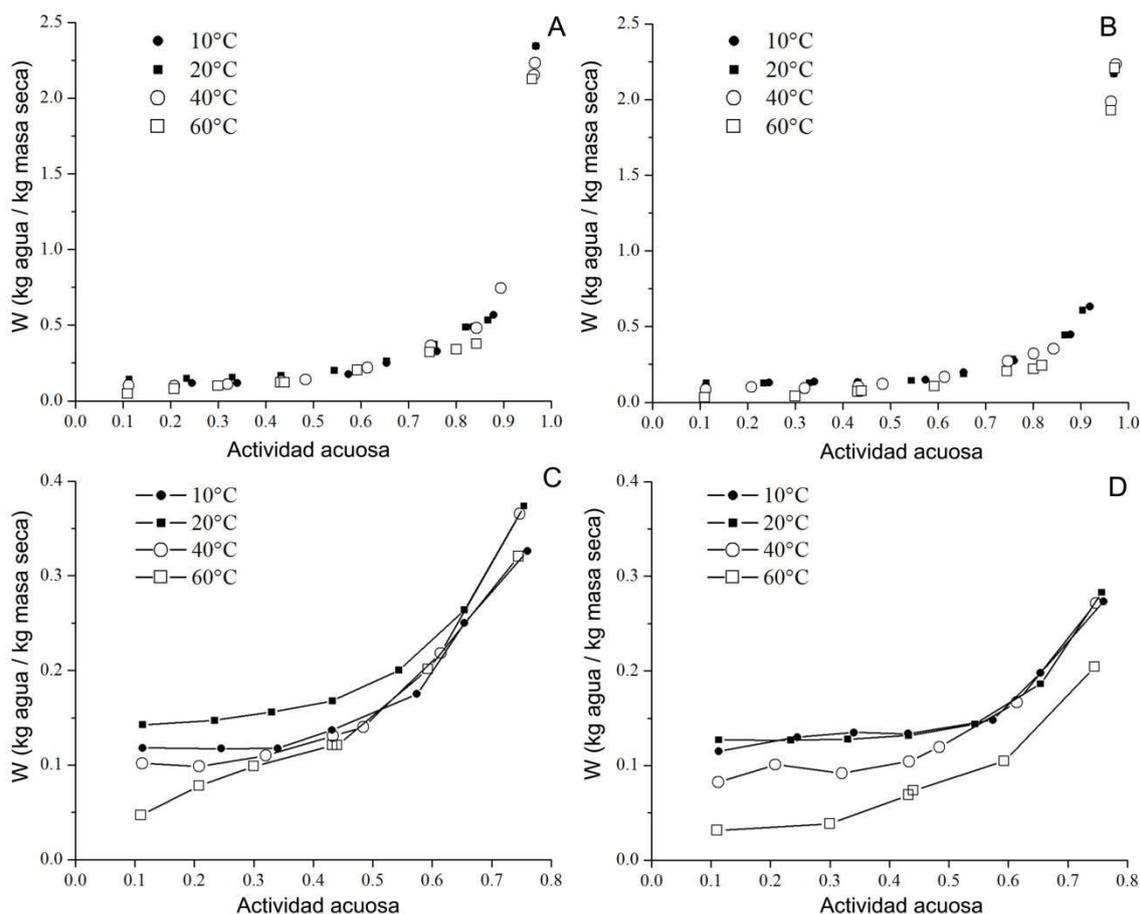
El ANAVA y el test de Fisher realizados punto a punto permitieron un análisis más detallado. Se concluyó que la interacción entre la composición y la temperatura fue significativa ( $P < 0,05$ ) en el rango de  $a_w$  entre 0,11 y 0,86. La composición no afectó las isotermas a 10 °C para  $a_w$  inferiores a 0,432 (ver Fig. 7A). Dado que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio a 10 °C fue relativamente largo (56-90 días), es posible que una cantidad sustancial de sacarosa haya cristalizado en las muestras de moderada y baja actividad de agua, lo que reduce la capacidad de retención de agua de FSac para  $a_w$  inferiores a 0,432 (Chinachoti y Steinberg, 1984). Eso explicaría la ausencia de diferencias entre las dos formulaciones a 10 °C en este rango de  $a_w$ . Además, el fenómeno cinético de cristalización también justificaría los resultados obtenidos al analizar el efecto de la temperatura sobre las isotermas (sección siguiente). Para las curvas medidas a 20, 40 y 60 °C el efecto de la composición fue significativo en todo el rango de  $a_w$ , haciéndose más marcado a medida que aumentó la actividad acuosa. Por otra parte, el efecto de la composición fue ligeramente más notorio a 60 °C. Si bien estos resultados se pueden deducir de las isotermas en la Fig. 7, las diferencias entre formulaciones se observan más claramente en los gráficos de interacción (Fig. 9), donde se presenta el contenido de humedad promedio para cada formulación y temperatura en distintos niveles de  $a_w$ . Dado que las isotermas se ven afectadas por la composición en la zona de seguridad microbiológica, el contenido final de humedad o punto final de secado del gel péctico preparado con FSac, será mayor que el del producto alternativo con polidextrosa. Incluso para el mismo valor de  $a_w$ , el gel péctico obtenido con FPol podría ser más estable durante el almacenamiento que la matriz con sacarosa, debido a su menor contenido de humedad y a su posiblemente mayor temperatura de transición vítrea (Roos y Karel, 1991b).

### III.3.5. Efecto de la temperatura sobre las propiedades sorcionales

En la Fig. 10A y B las isotermas fueron agrupadas por composición para visualizar el efecto de la temperatura en el comportamiento sorcional. Dado que la diferencia entre las curvas no se ve en forma suficientemente clara, se propuso un cambio de escala en la Fig. 10C y D, que muestra el rango de  $a_w$  entre 0,11 y 0,80.



**Figura 9.** Contenido medio de humedad ( $W$ ) para cada formulación y temperatura a varios niveles de actividad acuosa:  $a_w=0,112$  (A),  $a_w=0,432$  (B),  $a_w=0,629$  (C),  $a_w=0,751$  (D) y  $a_w=0,855$  (E). Las barras de error corresponden al desvío estándar. En cada gráfica, letras diferentes indican medias diferentes ( $P < 0,05$ ).



**Figura 10.** Isothermas de desorción obtenidas para las formulaciones adicionadas con sacarosa (A) y polidextrosa (B) a varias temperaturas, en el rango completo de actividad acuosa. (C) y (D) son las gráficas correspondientes en un rango reducido de  $a_w$  (de 0 a 0,8). Los símbolos representan los datos experimentales. En (C) y (D) los símbolos se unieron con segmentos para facilitar la observación de la tendencia de los datos.

Para la formulación con polidextrosa, se encontró en general un efecto convencional de la temperatura, es decir, una disminución en el contenido de humedad al aumentar la temperatura, para actividad de agua constante. Por su parte, las isothermas de la formulación con sacarosa parecen estar muy cerca unas de otras, aunque la correspondiente a 60 °C mostró un menor contenido de humedad. Los resultados de la prueba  $F$  ( $P < 0,01$ ) revelaron que el efecto de la temperatura fue más notable en FPol, para la cual las isothermas a todas las temperaturas fueron significativamente diferentes, que en FSac, para la que sólo la isoterma a 60 °C se diferenció del resto. Cuando el test  $F$  se aplicó en el rango reducido de  $a_w$  entre 0,11 y 0,80 (ver Fig. 10C y

D), los resultados no fueron los mismos ( $P < 0,01$ ): las isoterma de FSac a todas las temperaturas resultaron ser diferentes, con un cruce alrededor de  $a_w = 0,65$ . A su vez, no se encontró diferencia entre las curvas de FPol a 10 °C y 20 °C, lo cual se observa claramente en la Fig. 10D y también en la Fig. 9, que ilustra los resultados de los ANAVAs y test de Fisher realizados punto a punto. Este análisis detallado mostró que el efecto de la temperatura parece ser más fuerte a valores inferiores de  $a_w$ . Más aun, para actividades acuosas entre 0,6 y 0,8, solamente la isoterma de FPol a 60 °C se diferenció de las otras curvas de FPol.

Como se dijo antes, las isoterma de la formulación con sacarosa no presentaron una tendencia clara en relación a la temperatura. Esto puede deberse a que las curvas se ven afectadas por la cristalización del azúcar, un fenómeno cinético, por lo que el efecto del tiempo en estas isoterma prevalece sobre el efecto convencional de la temperatura (Roos y Drusch, 2016). A 60 °C, condición en que el equilibrio práctico se alcanza rápidamente por desorción (7 a 10 días), la rápida pérdida de agua y el consiguiente aumento de la viscosidad de la matriz (ya acentuada por el agregado de sacarosa), pueden ser suficientes para reducir la movilidad de las moléculas de azúcar y por tanto evitar la cristalización (Chinachoti y Steinberg, 1986). A 10 °C, por el contrario, el equilibrio por desorción se alcanza lentamente (56 a 90 días). En estas condiciones, aunque la movilidad de las moléculas de azúcar se reduce por la temperatura, el tiempo puede ser suficientemente largo como para permitir la transición de la forma amorfa a la cristalina, menos higroscópica (Hartel, 2001; Djendoubi Mrad y col., 2012b). Esto puede explicar por qué la isoterma de desorción de FSac a 10 °C exhibió un contenido de humedad inferior al esperado (ver Fig. 10C). Como la povidona no cristaliza (Murray, 1988; Torres y Thomas, 1981), el efecto de la temperatura en las isoterma de FPol fue más fácil de interpretar, justificado por la mayor movilidad de las moléculas de agua a temperaturas más altas, de acuerdo con las predicciones de la ampliamente aceptada teoría de la adsorción física.

### III.3.6. Determinación del punto final de secado

Los laminados de rosa mosqueta están pensados como productos que no requieren refrigeración para su almacenamiento. Por lo tanto, para evitar el crecimiento

microbiano, su actividad acuosa debe ser inferior a 0,7 en un rango considerable de temperatura ambiente. En ensayos previos con laminados de FSac, se comprobó que el producto con  $a_w=0,7$  presenta dificultades para su desmoldado y manipulación (estructura débil y alta pegajosidad), por lo que se fijó una actividad acuosa de 0,6 (a 25 °C) para obtener productos microbiológicamente seguros con las características de textura requeridas. La Tabla 5 muestra los valores de contenido de humedad calculados para  $a_w=0,6$  usando los modelos que mejor predicen la isoterma para cada formulación y temperatura.

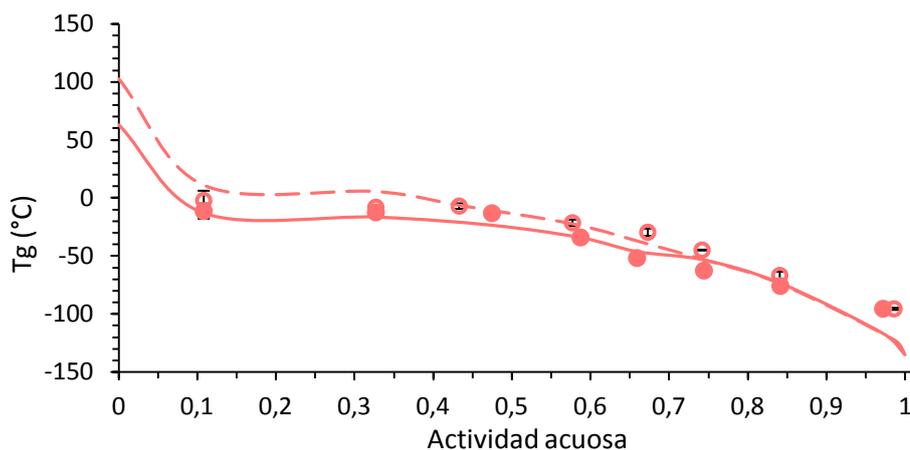
| Formulación | Temperatura (°C)   |                    |                    |                    |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|             | 10                 | 20                 | 40                 | 60                 |
| FSac        | 0,205 (GAB)        | 0,232 (GAB)        | 0,218 (GAB)        | 0,161 (GAB)        |
|             | 0,202 (Halsey)     | 0,229 (Leiva Díaz) | 0,215 (Halsey)     | 0,158 (Halsey)     |
| FPol        | 0,173 (Leiva Díaz) | 0,170 (Leiva Díaz) | 0,158 (Leiva Díaz) | 0,098 (Leiva Díaz) |
|             | 0,158 (GAB)        | 0,168 (GAB)        | 0,176 (GAB)        | 0,114 (GAB)        |

**Tabla 5.** Valores del contenido de humedad expresado en kg agua/kg masa seca, predichos para  $a_w=0,6$  por los dos modelos más precisos para cada formulación y temperatura (los modelos correspondientes se indican entre paréntesis).

Habiendo observado que alrededor de  $a_w=0,6$  las isotermas para 20 y 40 °C son muy cercanas, se propone promediar los valores de humedad predichos a estas temperaturas, asumiendo que se tendrán, en la práctica, productos de  $a_w=0,6$  a 25 °C. Así, se define un contenido de humedad final de 0,223 kg agua/kg masa seca para FSac y de 0,168 kg agua/kg masa seca para FPol. Con estos valores, los productos podrían incluso alcanzar los 60 °C sin superar una actividad acuosa de 0,7.

### III.3.7. Curvas de transición vítrea

La Fig. 11 muestra las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) obtenidas para muestras de FSac y FPol en todo el rango de actividad acuosa (a 20 °C), junto a los valores predichos por el modelo de Gordon y Taylor (Ec. 8) para los contenidos de humedad correspondientes.



**Figura 11.** Temperaturas de transición vítrea experimentales (símbolos) y predichas (líneas) en función de la actividad acuosa a 20 °C, para FSac (●—) y FPol (○- -).

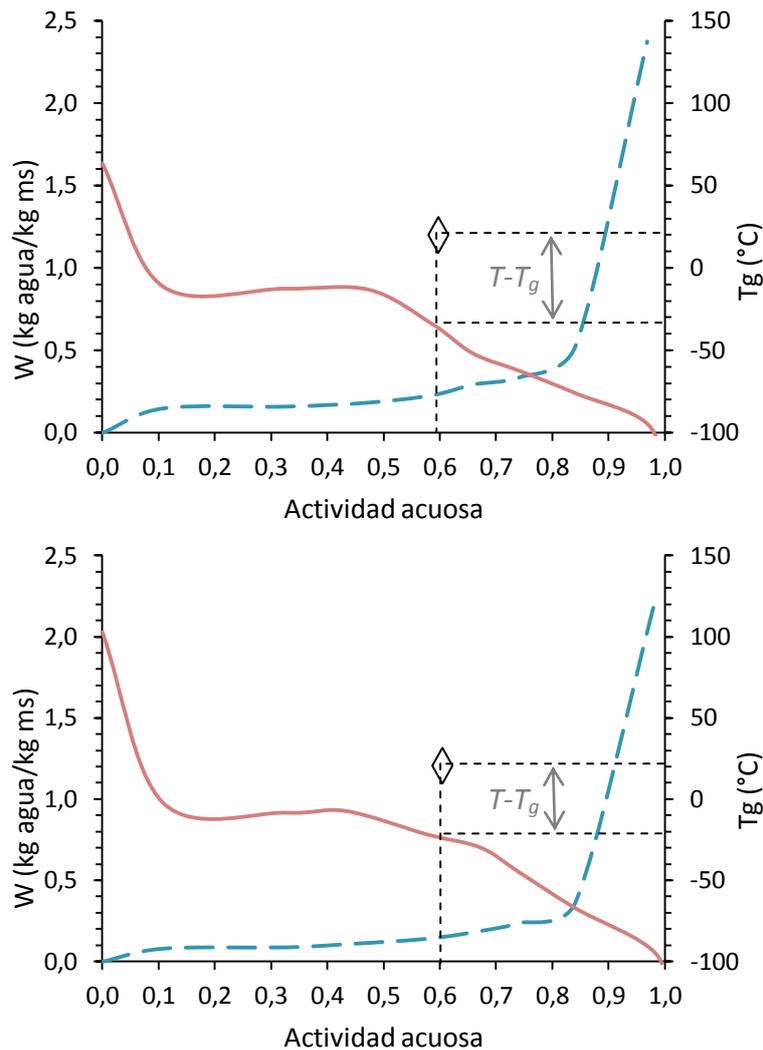
Si bien el modelo de Gordon y Taylor relaciona la  $T_g$  con la fracción másica de agua ( $x_w$ ), aquí se la grafica en función de la actividad acuosa, lo cual requiere el siguiente procedimiento:  $x_w$  se convierte, por balance de masa, en un valor de humedad en base seca  $W$ , y ésta última se traduce a  $a_w$  a través del modelo de GAB ajustado a 20 °C, aplicando la función *FindXfromY* en el software *OriginPro 8* (Origin, 2009). Esto resulta práctico al momento de comparar la estabilidad de los productos obtenidos a partir de ambas formulaciones, dado que tendrán la misma  $a_w$  pero distinto contenido de humedad. En la Fig. 11 se observa que la  $T_g$  del sistema que contiene polidextrosa es mayor que la del sistema con sacarosa, en todo el rango de actividad acuosa. La diferencia es máxima para los sólidos anhidros y se reduce a medida que aumenta la  $a_w$ . En la Tabla 6 se reportan los valores ajustados de los parámetros  $T_{gs}$  y  $k_g$  (Ec. (8)) para cada formulación.

| Parámetro     | Valor ajustado   |                   |
|---------------|------------------|-------------------|
|               | FSac             | FPol              |
| $T_{gs}$ (°C) | 63,2251 (6,4942) | 102,8562 (8,3616) |
| $k_g$         | 4,2101 (0,3610)  | 7,8508 (0,7171)   |
| $r^2$         | 0,9682           | 0,9630            |

**Tabla 5.** Valores de los parámetros del modelo de Gordon y Taylor ajustados para ambas formulaciones. Los correspondientes desvíos estándar se muestran entre paréntesis.

Cuando se mide la  $T_g$  de sistemas complejos como los alimentos, la  $T_{gs}$  resultante refleja principalmente la  $T_g$  de los sólidos mayoritarios (Silalai y Roos, 2011; Potes y col., 2012). En concordancia con esto, los valores de  $T_{gs}$  aquí obtenidos son muy cercanos a las  $T_g$  de los carbohidratos mayoritarios en cada formulación. Roos (1993) reportó una  $T_g = 62$  °C y un  $k_g = 5,42$  para el sistema sacarosa-agua, mientras que Ribeiro y col. (2003) encontraron una  $T_g = 94$  °C y un  $k_g = 5,88$  para la povidona.

La forma de las curvas de  $T_g$  se corresponde con el comportamiento sorcional: se observan disminuciones de  $T_g$  en las zonas en que la humedad aumenta (efecto plastificante del agua), mientras que en la región de  $a_w$  entre 0,11 y 0,45 la  $T_g$  no cambia, debido a que el aumento de humedad es ínfimo en ese rango de actividad acuosa. Esto se aprecia en la Fig. 12, donde las curvas de  $T_g$  en función de  $a_w$  se complementaron con las isoterma correspondiente a 20 °C, obteniéndose diagramas que permiten evaluar la estabilidad de cada sistema para actividades acuosas de interés (en este caso 0,6), así como predecir si el sistema se encontrará en estado vítreo o gomoso para una temperatura de almacenamiento dada. Si ubicamos a los geles deshidratados de rosa mosqueta en estos diagramas, con  $a_w=0,6$  y almacenados a temperatura ambiente, claramente se encontrarán en la región que corresponde al estado gomoso, por encima de su  $T_g$  (ver Fig. 12). En este caso no se pretende llegar al estado vítreo. Para ello habría que refrigerar el producto por debajo de -30 °C (lo cual no tiene sentido práctico) o deshidratarlo demasiado, generando un producto muy diferente al que se desea desarrollar. En todo caso, lo que interesa es qué tan lejos de su  $T_g$  se encuentra el producto durante su almacenamiento. En el estado gomoso, la diferencia entre la temperatura de almacenamiento y la  $T_g$  (usualmente mencionada como  $T-T_g$ ) es un buen indicador de la estabilidad del sistema y se correlaciona con el grado de avance de algunas reacciones de deterioro en alimentos (Roos y Karel, 1991b; Buera y col., 2005). Para los laminados de FSac y FPol con  $a_w=0,6$  se estimaron temperaturas de transición vítrea de -34,3 y -22,2 respectivamente, por lo que el producto con povidona sería más estable, dado que su  $T_g$  es más alta y está más cerca de la temperatura ambiente, presentando un menor valor de  $T-T_g$  (ver Fig. 12).



**Figura 12.** Diagramas de estabilidad para F Sac (arriba) y F Pol (abajo), mostrando las curvas de transición vítrea (—) y las isothermas correspondientes a 20 °C (---) El símbolo (◊) corresponde a las condiciones de almacenamiento del producto.

### III.4. Conclusiones

Las isothermas de desorción experimentales para formulaciones adicionadas con sacarosa o povidex trosa a todas las temperaturas estudiadas presentaron forma de "J", correspondiente al tipo III de la clasificación de BET. Los modelos de GAB y Leiva Díaz dieron la mejor representación de los datos para F Sac y F Pol, respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 10 a 60 °C. Ambos modelos fueron en general adecuados para describir el comportamiento sorcional de las formulaciones y mostraron una

ligera subestimación del contenido de humedad de seguridad, lo cual resulta en todo caso conservador para la seguridad de los alimentos. Una masa determinada de sacarosa resultó ser más eficaz que la misma masa de povidexrosa para reducir la actividad de agua de la formulación, salvo en las condiciones que pueden favorecer la cristalización del azúcar. Se encontró un efecto convencional de la temperatura en las isothermas de la matriz con povidexrosa, la cual permanece en forma amorfa. Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre el comportamiento sorcional de FSac se vio afectado por la cristalización de sacarosa a bajas actividades acuosas. Dado que los laminados de fruta tienen una vida útil de varios meses, existe la posibilidad de que aparezcan cristales de sacarosa durante el almacenamiento, lo cual afectaría las propiedades sorcionales de los laminados de rosa mosqueta.

En base a las isothermas, se estableció el punto final de secado para ambas formulaciones de acuerdo a un criterio tecnológico y de seguridad microbiológica.

En cuanto a las curvas de transición vítrea, la ecuación de Gordon y Taylor representó adecuadamente el efecto plastificante del agua en ambas matrices. Se estimó una  $T_g$  mayor para el producto con povidexrosa. Los ensayos de almacenamiento serán fundamentales para estudiar la posible cristalización de la sacarosa y evaluar si el incremento de  $T_g$  logrado con la povidexrosa resulta significativo en términos de una mayor estabilidad a largo plazo. Estas temáticas serán abordadas en el [Capítulo VII](#).

### III.5. Referencias

- Acevedo, N., Schebor, C. y Buera, M.P. (2006). Water-solids interactions, matrix structural properties and the rate of non-enzymatic browning. *Journal of Food Engineering* 77, 1108-1115.
- Al-Muhtaseb, A.H., Mcminn, W.A.M., y Magee, T.R.A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Transactions of IChemE*, Part C. Institution of Chemical Engineers, 80.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1998). Official methods of analysis (16° ed.). Gaithersburg, USA: AOAC International.

- Ayranci, E., Ayranci, G., y Do\_gantan, Z. (1990). Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science* 55(6), 1591-1593, 1625.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Fontana Jr, A.J., Schmidt, S.J. y Labuza, T.P. (2008). *Water activity in foods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Bizot, H. (1983). Using the 'GAB' model to construct sorption isotherms. En: *Physical properties of food* (pp. 43-54). Eds: R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. Meffert, W. Spiess, y G. Vos. New York, USA: Applied Science.
- Bronlund, J., y Paterson, T. (2004). Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *International Dairy Journal* 14, 247-254.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. y Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62(7), 1723-1732.
- Buera, M.P., Roos, Y., Levine, H., Slade, Corti, H., Auffret, T. y col. (2011). State diagrams for improving processing and storage of foods, biological materials and pharmaceuticals. *Pure and Applied Chemistry* 83, 1567-1617.
- Buera, M.P., Schebor, C. y Elizalde, B. (2005). Effects of carbohydrate crystallization on stability of dehydrated foods and ingredient formulations. *Journal of Food Engineering* 67, 157-165.
- Chinachoti, P. y Steinberg, M.P. (1984). Interaction of sucrose with starch during dehydration as shown by water sorption. *Journal of Food Science* 49, 1604-1608.
- Chinachoti, P. y Steinberg, M. P. (1986). Moisture hysteresis is due to amorphous sugar. *Journal of Food Science* 51, 453-455.
- Chirife, J., Timmermann, O., Iglesias, H.A. y Boquet, R. (1992). Some features of the parameter K of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials. *Journal of Food Engineering* 15, 75-82.
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., Concellón, A. y Giner, S.A. (2013). Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and Bioproducts Processing* 91(4), 310-318.

- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., De Michelis, A. y Giner, S.A. (2013). Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. *LWT - Food Science and Technology* 52(1), 21-26.
- Djendoubi Mrad, N., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., y Courtois, F. (2012a). Moisture sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition of pears and apples. *Drying Technology* 30, 1397-1406.
- Djendoubi Mrad, N., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., y Courtois, F. (2012b). Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering* 111, 403-411.
- Franks, F., Asquith, M.H., Hammond, C.C., Skaer, H.B. y Echlin, P. (1977). Polymeric cryoprotectants in the preservation of biological ultrastructure I. Low temperature states of aqueous solutions of hydrophilic polymers. *Journal of Microscopy* 110, 223-238.
- Giner, S.A. y Gely, M.C. (2005). Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies. *Biosystems Engineering* 92(2), 217-227.
- Giovanelli, G., Zanoni, B., Lavelli, V. y Nani, R. (2002). Water sorption, drying and antioxidant properties of dried tomato products. *Journal of Food Engineering* 52, 135-141.
- Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias, D.S. y Adamopoulos, K.G. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering* 85(1), 73-83.
- Green, J.R. y Margerison, D. (1978). *Physical science data 2. Statistical treatment of experimental data* (Cap. 12). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81A(1), 89-96.
- Hartel, R.W. (2001). *Crystallization in Foods*. Aspen, Gaithersburg, MD.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. (1982). *Handbook of food isotherms* (pp. 170-175). New York: Academic Press.
- Kaya, S. y Kahyaoglu, T. (2005). Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering* 71, 200-207.

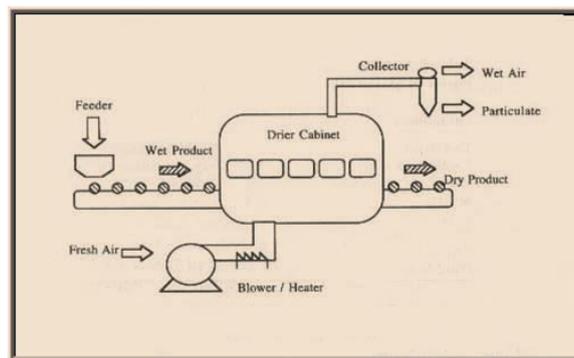
- Kaymak-Ertekin, F. y Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Science and Technology* 37(4), 429-438.
- Kim, S.S., Kim, S.Y., Kim, D.W., Shin, S.G. y Chang, K.S. (1998). Moisture sorption characteristics of composite foods filled with strawberry jam. *LWT e Food Science and Technology* 31, 397-401.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B., Tsami, E. y Marinos-Kouris, D. (1993). Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering* 20, 55-74.
- Labuza, T.P. y Altunakar, B. (2007). Water activity prediction and moisture sorption isotherms. En: *Water activity in foods: Fundamentals and applications* (1° ed.) (pp. 109-154). Eds: G. Barbosa-Cánovas, A.J. Fontana, Jr., S.J. Schmidt y T.P. Labuza. Oxford, UK: IFT Press & Blackwell Publishing Ltd.
- Leiva Díaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S. (2009). Apple pectic gel produced by dehydration. *Food and Bioprocess Technology* 2(2), 194-207.
- Levine, H. y Slade, L. (1986). A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate Polymers* 6, 213-244.
- Lewis, G.N. y Randall, M. (1961). *Thermodynamics*. Eds: K.S. Pitzer y L. Brewer, p. 242. New York: McGraw-Hill.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. y Labuza, T.P. (1985). Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. *Journal of Food Science* 50, 397-400.
- Murray, P.R. (1988). *Polydextrose, Low Calorie Products* (pag. 83). Eds: G.G. Birch y M.G. Lindley. Elsevier Applied Science Co., Inc., New York.
- Origin (2009). OriginPro 8.1. Northampton, USA: Originlab Corporation.
- Potes, N., Kerry, J.P. y Roos, Y.H. (2012). Additivity of water sorption, alpha-relaxations and crystallization inhibition in lactose-maltodextrin systems. *Carbohydrate Polymers* 89(4), 1050-1059.
- Rahman, M.S. y Sablani, S.S. (2008). Water activity measurement methods of foods. En: *Food properties handbook* (2° ed.) (pp. 9-30). Ed: M.S. Rahman. Boca Raton, USA: CRC Press.

- Reid, D.S. (2007). Water Activity: Fundamentals and Relationships. En: *Water Activity in Foods: fundamentals and applications*, 1º ed. Eds: G. Barbosa-Cánovas, AJ Jr. Fontana, S.J. Schmidt y T.P. Labuza, pag. 155-172. Oxford, UK: IFT Press y Blackwell Publishing Ltd.
- Ribeiro, C., Zimeri, J.E., Yildiz, E. y Kokini, J.L. (2003). Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content. *Carbohydrate Polymers* 51, 273-280.
- Rodríguez, L.T., Lecot, J., Pérez, A., Campderrós, M.E. y Zarityk, N. (2011). Effect of saccharides on glass transition temperatures of frozen and freeze dried bovine plasma protein. *Journal of Food Engineering* 106(1), 74-79.
- Roos, Y. (1993). Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research* 238, 39-48.
- Roos, Y. y Drusch, S. (2016). Chapter 2 - Physical state and molecular mobility. En: *Phase Transitions in Foods* (2da Ed.). Pag. 19-47.
- Roos, Y. y Karel, M. (1991a). Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology* 45(12), 68-71, 66, 107.
- Roos, Y. y Karel, M. (1991b). Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnology Progress* 7, 49-53.
- Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A. y Tsami, E. (1986). Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana raisins. *Journal of Food Science* 51(2), 381-383, 387.
- Silalai, N. y Roos, Y.H. (2011). Mechanical relaxation times as indicators of stickiness in skim milk-maltodextrin solids systems. *Journal of Food Engineering* 106, 306-317.
- Scott, W.J. (1957). Water relations of food spoilage microorganisms. *Advances in Food Research* 7, 83-127.
- TA Instruments (2005). Universal Analysis 2000 para Windows 2000/XP, Versión 4.2E, Build 4.2.0.38. Waters LLC.
- TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) (2002). Technical information paper (TIP) 0808-0903: Equilibrium relative humidities over saturated salt solutions. Revisores: J.W. Walkinshaw, R.G. Thurman, S.F. Jakubsen.

- Torres, A. y Thomas, R.D. (1981). Polydextrose and its applications in food. *Food Technology* 35(7), 44-49.
- Trichopoulou, A. y Naska, A. (2002). What consumers eat. En: *The nutrition handbook for food processors* (pp. 7-33). Eds: C.J.K. Henry y C. Chapman Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd.
- Tsami, E., Marinos-Kouris, D. y Maroulis, Z.B. (1990). Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of Food Science* 55(6), 1594-1597, 1625.
- Van den Berg, C. y Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems. En: *Water activity: Influences on food quality* (pp. 147-177). Eds: L.B. Rockland y G.F. Stewart New York, USA: Academic Press.
- Vullioud, M., Márquez, C.A. y De Michelis, A. (2006). Equilibrium sorption isotherms and isosteric heat of rose hip fruits (*Rosa eglantheria*). *International Journal of Food Properties* 9, 823-833.
- Yu, L., Mazza, G. y Jayas, D.S. (1999). Moisture sorption characteristics of freeze-dried, osmo-freeze-dried, and osmoair-dried cherries and blueberries. *Transactions of the ASAE* 42(1), 141-147.

# CAPÍTULO IV

## DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS APLICADAS Y LOS EQUIPOS UTILIZADOS



## IV.1. Introducción

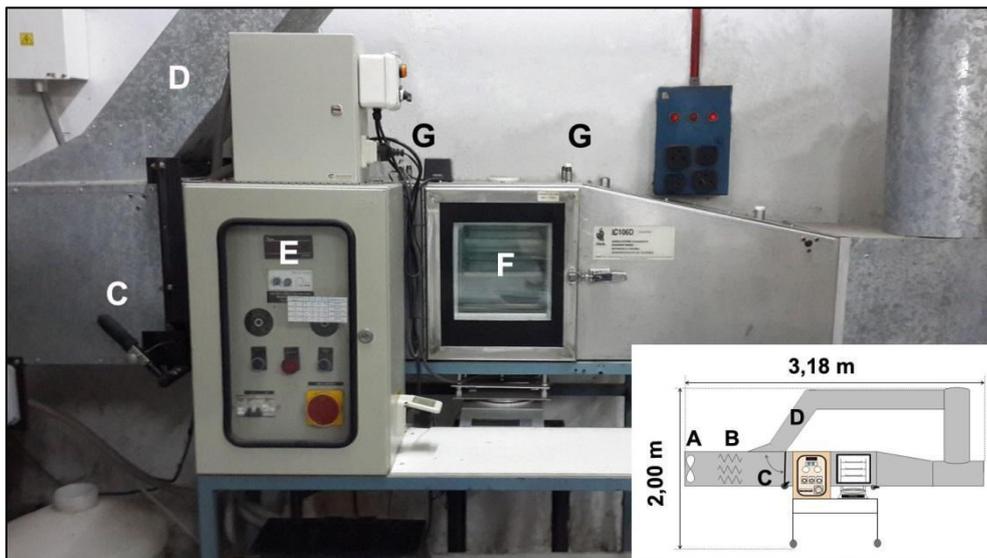
En un principio, el objetivo de hacer “leathers” era conservar la fruta para consumirla a lo largo del año: se hacía un puré, se lo extendía en lienzos y se dejaba secar al sol (Swanson, 1995). A partir del año 1976 surgieron varias publicaciones de universidades de Estados Unidos que promovían su preparación a nivel doméstico para aprovechar aquella fruta que estaba magullada o demasiado madura para ser consumida en fresco, para lo cual se recomendaba el uso de deshidratadores eléctricos o del horno doméstico a 140 °C (Ayotte, 1976; Reynolds, 1994; Raab y Oehler, 1976). Luego, cuando se comenzó a poner interés en los aspectos nutricional y organoléptico del producto, ya a nivel académico, se probaron diferentes condiciones y métodos de secado. Si bien la mayoría de las publicaciones describe procesos de secado con aire caliente, donde se varía la temperatura y velocidad del aire, secando en una o dos etapas, se comienzan a evaluar otros métodos como el vacío, las microondas y la radiación infrarroja (Drouzas y col., 1999; Chan y Cavaletto, 1978; Vijayanand y col., 2001; Diamante y col., 2014). En paralelo, nuestro grupo de trabajo ha estudiado la formación de “leathers” o laminados mediante secado convectivo con aire caliente (el método más tradicional en la industria) (Fiorentini y col., 2008; Leiva Díaz y col., 2009; Quintero Ruiz y col., 2012; Demarchi y col., 2013), para incursionar luego en la aplicación de métodos alternativos (Quintero Ruiz y col., 2014), comparando la calidad de los productos y los tiempos de proceso. Complementando esa línea de investigación, y orientando los estudios hacia la obtención de productos deshidratados de calidad, se propuso evaluar diversos métodos de secado potencialmente aplicables a nivel industrial (solos o combinados), y determinar sus efectos sobre la calidad de los productos obtenidos. Se planteó el estudio de las tecnologías de vacío y de microondas como alternativas al secado convectivo tradicional. En el presente Capítulo se describen los equipos y sus posibilidades de uso, mientras que en el [Capítulo V](#), se abordará el estudio de diferentes procesos de deshidratación (diseñados en base a las tecnologías ya mencionadas) y de sus efectos sobre las características de los geles deshidratados.

## IV.2. Métodos de deshidratación y equipos utilizados

Para interpretar y comparar los efectos que tiene el procesamiento sobre la calidad final del producto, es importante considerar que, según la tecnología aplicada, la muestra se encontrará en condiciones muy diferentes: el rango de temperatura implicado en el proceso y el estado físico del agua en el producto, por ejemplo, serán diferentes en cada caso y tendrán fuertes implicancias sobre las características del producto final, en particular sobre su estructura, historia térmica y cinética de secado.

### IV.2.1. Secado convectivo

Se utilizó un secadero de bandejas diseñado por el grupo de trabajo, construido y puesto a punto en nuestro laboratorio (Fig. 1).



**Figura 1.** Fotografía del secadero de bandejas a escala piloto y esquema del mismo (abajo, derecha) donde se observa la estructura completa y dimensiones del equipo. A: ventilador; B: resistencias eléctricas; C: deflector; D: ducto de derivación de aire; E: panel de control de temperatura y velocidad del aire; F: cámara de secado; G: sensores de temperatura del aire.

El equipo cuenta con un ventilador axial que toma el aire del ambiente, lo impulsa a través de un banco de resistencias eléctricas que lo calientan, y lo dirige hacia la

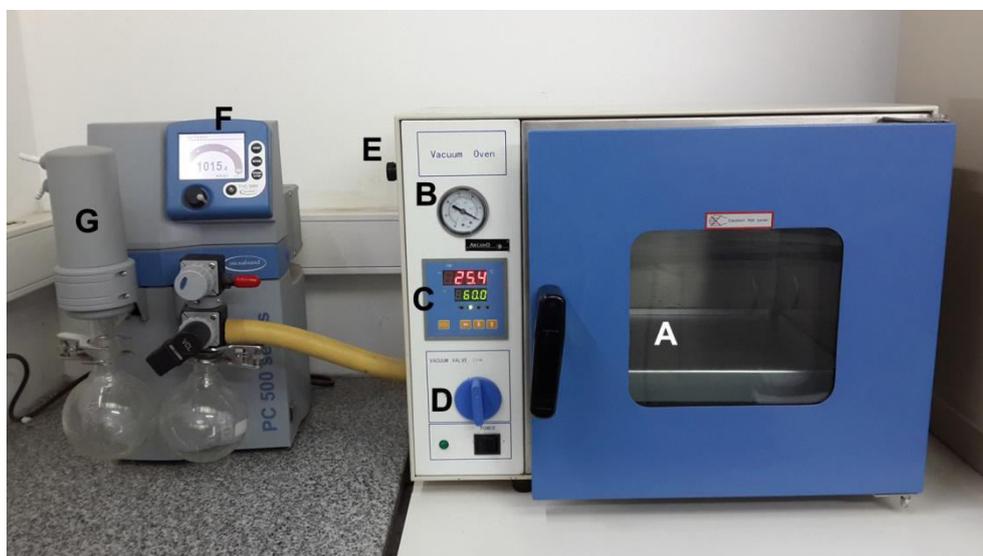
cámara de secado, donde pasa por encima de las muestras colocadas en las bandejas. Los sensores dispuestos en el interior y conectados a un sistema de control automático permiten regular la velocidad (entre 1,0 y 3,5 m/s) y la temperatura (entre ambiente + 10 °C y ambiente + 70 °C) del aire. La cámara de secado fue provista de un sistema de pesada *in situ*, que consiste en un bastidor que soporta hasta tres bandejas cuadradas de 0,2 m de lado, sostenido por un sistema magnético. Al desactivar el sistema, el bastidor con las bandejas cae sobre una balanza digital Ohaus (resolución: 0.01 g; Ohaus Corporation, Inc., USA) registrándose la masa correspondiente. Para no afectar la pesada, se acciona un deflector que deriva el flujo de aire hacia un ducto paralelo. Luego se restituye el flujo y se activa el sistema magnético que levanta el bastidor con las muestras. El aire húmedo sale finalmente por un ducto al exterior.

En este equipo, el calor se transfiere por convección forzada desde el aire hacia la muestra, en cuya superficie se evapora el agua (por diferencias de presión de vapor), mientras se produce la difusión del agua líquida hacia la superficie por gradientes de concentración.

#### IV.2.2. Secado al vacío

Para la deshidratación de las muestras a presión reducida se utilizó una estufa de vacío Arcano (China) conectada a una bomba de diafragma Vacuubrand PC 500 Series – CVC 3000 (Alemania) (Fig. 2). La estufa cuenta con un controlador digital que regula la temperatura entre ambiente + 10 °C y ambiente + 200 °C. En la parte inferior de la cámara hermética de secado hay una bandeja metálica que se calienta mediante una resistencia eléctrica ubicada debajo, de modo que el calor es transferido por conducción desde la bandeja calefactora hacia la muestra. La bomba de diafragma tiene un sistema digital de control de la presión, alcanzando 1/10 de la presión atmosférica en 60 s, y cuenta además con un sistema de recuperación de volátiles evaporados. Respecto del mecanismo de secado, se puede trabajar en condiciones de difusión de agua líquida si no se supera el punto de ebullición del agua. Sin embargo, el secado se acelera notablemente cuando se promueve la ebullición, por lo cual es la

condición elegida en la industria y en investigaciones sobre secado al vacío (Greensmith, 1998).



**Figura 2.** Estufa de vacío (derecha) y bomba de diafragma (izquierda). A: bandeja calefactora; B: manómetro; C: display del controlador de temperatura; D: llave de válvula hacia la bomba; E: válvula de entrada de aire; F: display del controlador de presión; G: condensador.

La Tabla 1 muestra las temperaturas aplicadas usualmente en secado al vacío de alimentos, y los valores absolutos de presión correspondientes para lograr la ebullición del agua en el alimento.

| Temperatura de ebullición del agua (°C) | Presión absoluta (kPa) |
|-----------------------------------------|------------------------|
| 20                                      | 2,3385                 |
| 30                                      | 4,2461                 |
| 40                                      | 7,3837                 |
| 50                                      | 12,350                 |
| 60                                      | 19,941                 |
| 70                                      | 31,188                 |
| 80                                      | 47,390                 |
| 90                                      | 70,139                 |

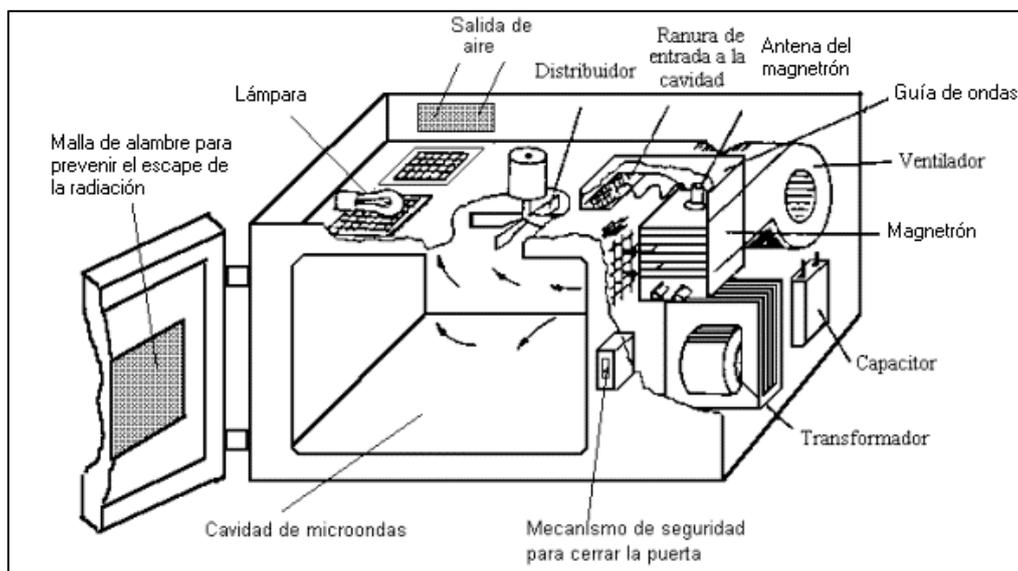
**Tabla 1.** Presión absoluta que debe alcanzarse en la cámara de secado para la ebullición del agua a distintas temperaturas.

Mientras se produce la ebullición puede haber difusión de agua en fase vapor, cuando la dimensión característica de los espacios del aire libre es mayor a  $10^{-7}$  m, lo que corresponde a estructuras con macrocapilares (Pabis, 2007). Especialmente si se suministra calor a una superficie de un sólido mientras en otra el secado continúa, se puede evaporar la humedad debajo de la superficie, difundiéndola hacia afuera como vapor.

### IV.2.3. Secado por microondas

#### IV.2.3.1. Descripción del equipo

Se trabajó con un horno de microondas BGH Quick Chef (modelo B330DSS, BGH S.A. Argentina) con diversos programas de calentamiento y cocción, sistema de convección forzada y plato giratorio. En la Fig. 3 se muestra un esquema de sus componentes principales. Como la mayoría de los equipos de uso doméstico, consta de un transformador de alta tensión que convierte la frecuencia de línea de 50 Hz a 2450 MHz, un magnetrón que genera el campo electromagnético y un canal o guía de ondas a través de la cual se transmiten las microondas hacia la cavidad del horno.



**Figura 3.** Componentes principales de un horno de microondas doméstico.

Al final de la guía suele haber un deflector que dispersa las ondas, contribuyendo a la uniformidad del campo electromagnético dentro del horno. La cavidad metálica provoca el rebote sucesivo de las ondas que no inciden inicialmente en la muestra, hasta que finalmente son absorbidas por ella. El mecanismo por el cual la muestra eleva su temperatura en el microondas se denomina calentamiento dieléctrico y consiste en la rotación de moléculas dipolares que intentan alinearse con el campo eléctrico oscilante.

La molécula dipolar por excelencia en los alimentos es el agua, aunque algunas grasas y azúcares también contribuyen en menor medida al calentamiento dieléctrico. En una muestra cuya humedad se distribuye uniformemente, el calor se genera de manera rápida y simultánea en todo su volumen, con lo cual la elevación de la temperatura es rápida en relación al calentamiento convectivo o conductivo. En este caso no puede hablarse de un mecanismo de transferencia de calor, porque el calor no se transfiere de un medio a otro, sino que se genera directamente en la muestra a partir de la rotación molecular del agua (oscilando unas 2400 millones de veces por segundo). En cuanto a la migración de humedad durante el secado, el mecanismo dependerá de la temperatura que alcance la muestra, pudiendo ser difusión líquida con evaporación superficial, como en el secado convectivo, o ebullición si se alcanzan altas temperaturas, lo cual es usual cuando el equipo trabaja con su máxima potencia. El equipo utilizado tiene una potencia nominal de salida de 900 W y ofrece varios modos de calentamiento que se enumeran en la Tabla 2.

| Modo        | Potencia equivalente (W) | Tiempo on/off (s) |
|-------------|--------------------------|-------------------|
| P100 (100%) | 900                      | 30/0              |
| P80 (80%)   | 720                      | 24/6              |
| P50 (50%)   | 450                      | 15/15             |
| P30 (30%)   | 270                      | 9/21              |
| P10 (10%)   | 90                       | 3/27              |

**Tabla 2.** Modos de calentamiento y sus tiempos on/off correspondientes.

Mediante el uso de una pinza amperométrica se observó la variación de la corriente durante el funcionamiento normal del equipo en dichos modos, comprobando que el

magnetron funciona en continuo para el modo P100 y en ciclos de 30 s que combinan los tiempos on/off para lograr el control de potencia en los modos P80 a P10 (ver Tabla 2). Es necesario aclarar que no se trata de un verdadero control de la potencia, ya que el magnetron entrega una potencia fija de 900 W, valor que el equipo no permite modificar. Simplemente se generan potencias equivalentes menores mediante pulsos de encendido y apagado del magnetron. Por otro lado, el equipo ofrece diversos programas de cocción combinada (función “Combi”) descriptos en la Tabla 3.

| Programa      | Microondas | Grill | Convección |
|---------------|------------|-------|------------|
| Combi 1 (C-1) | ●          |       | ●          |
| Combi 2 (C-2) | ●          | ●     |            |
| Combi 3 (C-3) |            | ●     | ●          |
| Combi 4 (C-4) | ●          | ●     | ●          |

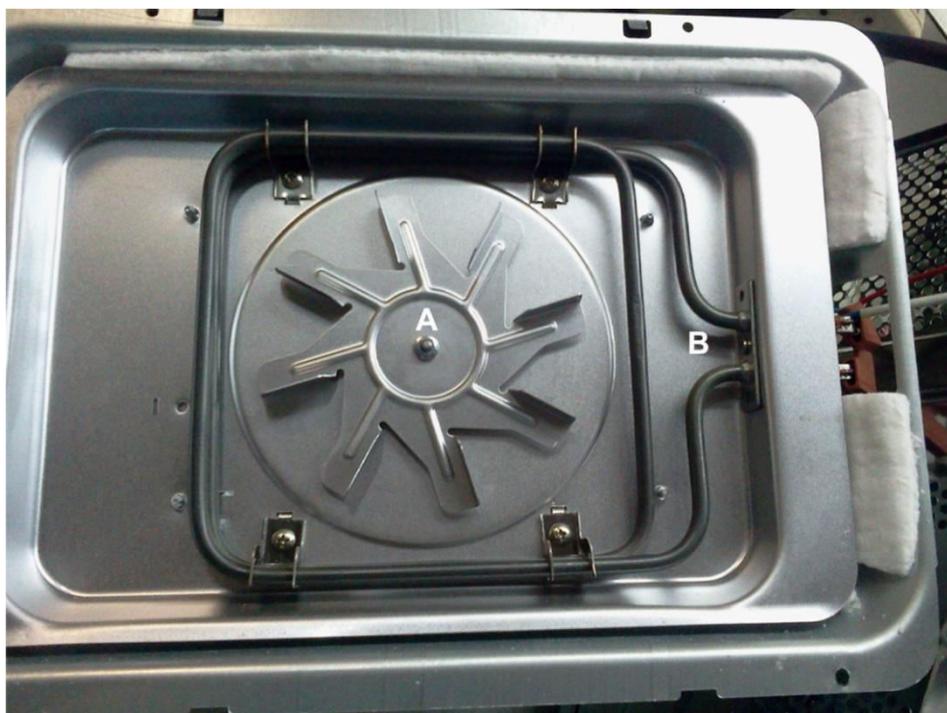
**Tabla 3.** Programas de cocción combinada. Los puntos (●) indican las funciones que se activan en cada programa.

En todos los programas que incluyen la función de microondas, el ventilador lateral que refrigera el magnetron funciona continuamente, contribuye con la extracción de humedad del horno y tiene un consumo bajo, no detectable por la pinza amperométrica. El grill se utiliza para dorar los alimentos y consiste en una resistencia ubicada en la parte superior de la cavidad del horno. En los programas que incluyen convección se activan otro ventilador y otra resistencia, ubicados ambos en la parte posterior del equipo, por fuera de la cavidad del horno. Este sistema genera la convección forzada de aire caliente, permitiendo una cocción con resultados similares a los de un horno tradicional.

#### IV.2.3.2. Modificaciones realizadas

Para poder trabajar con diversos niveles de potencia fue necesario hacer modificaciones en el equipo, ya que la regulación por pulsos de encendido y apagado con que cuentan los hornos domésticos no es adecuada para tal fin (los ciclos son largos, de 30 s, y el control resulta muy discontinuo). Algunos equipos especiales para

control de reacciones químicas operan del mismo modo pero sobre ciclos cortos de 1 s. Entonces, de los 50 ciclos por segundo de la tensión de línea (50 Hz), se dejan pasar, por ejemplo, 25 y se desconectan 25, obteniendo el 50% de la potencia. Puede incluso fraccionarse cada ciclo para un control mucho más fino, reduciendo así la tensión media que llega al magnetrón (Li, 2010; Thostenson y Chou, 1999). Dado que estos métodos requieren un trabajo específico de electrónica y un tiempo considerable para su implementación, se optó por una solución más rápida que da buenos resultados: dejar pasar todos los ciclos completos pero reduciendo la tensión que llega al magnetrón. Esto se logra con un autotransformador, que recibe los 220 voltios de tensión de línea y regula la proporción que llega al magnetrón. Se trabajó con un autotransformador de salida variable, con voltímetro y amperímetro digitales (modelo mesa para laboratorio, entrada: 220 V, salida: 0-250 V, corriente máxima: 8 A; El Toroide, Argentina). Dado que el ventilador lateral no era suficiente para evacuar la gran cantidad de vapor generada en las experiencias de secado, se decidió utilizar la función de convección, pero anulando el calentamiento extra. Para ello se desconectó la resistencia trasera (Fig. 4) y se colocó un interruptor para el ventilador posterior.



**Figura 4.** Parte trasera del equipo desmontada, donde se observan el ventilador posterior (A) y la resistencia (B) que fue desconectada.

En posición “apagado” el ventilador posterior no funciona, mientras que en posición “encendido” se activa mientras está funcionando el magnetrón. En la Fig. 5 puede verse el diagrama eléctrico original y el modificado con la incorporación del autotransformador y del interruptor para convección.

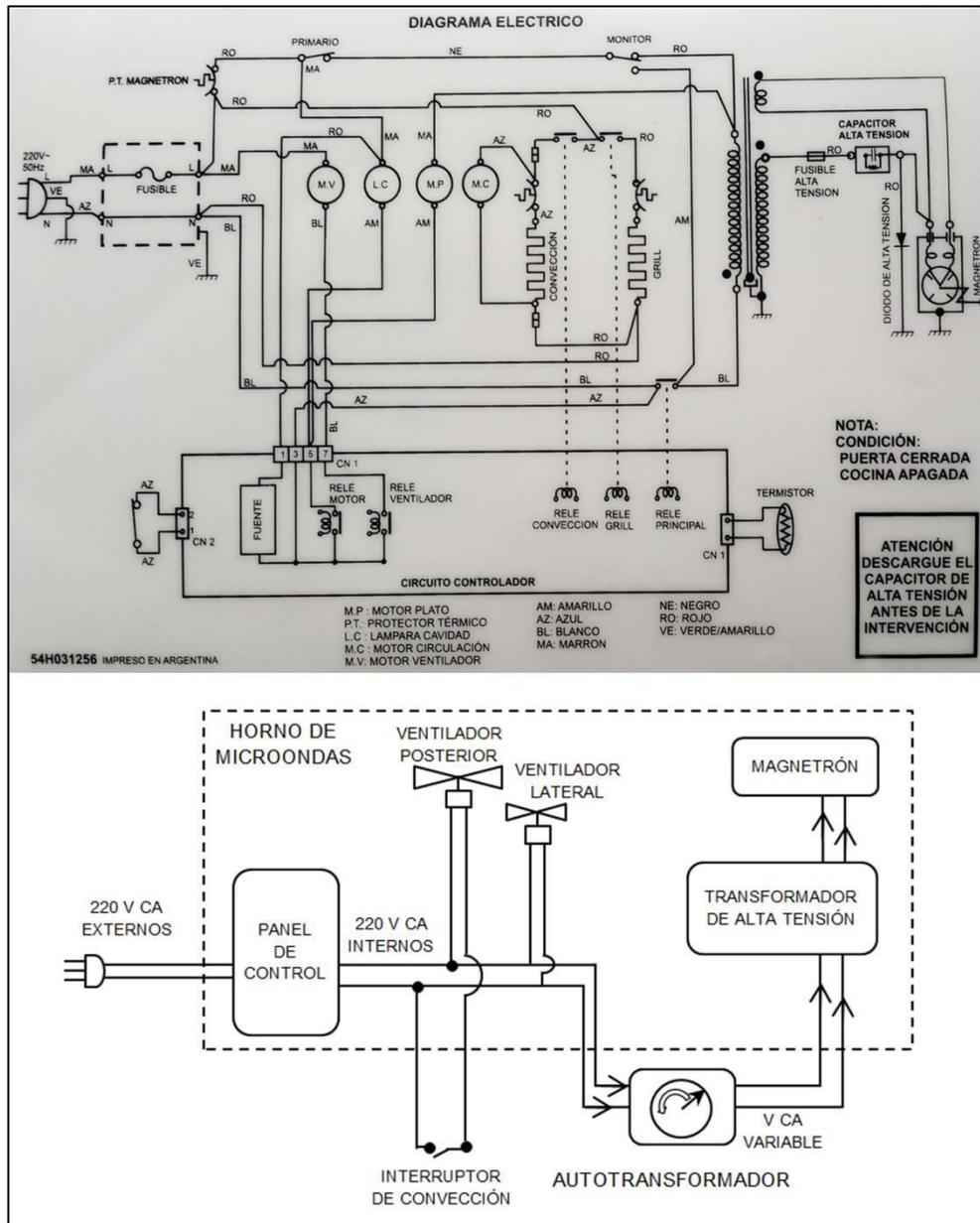


Figura 5. Diagrama eléctrico original (arriba) y esquema de la modificación realizada (abajo).

Se realizó un corte en la carcasa del microondas para colocar las conexiones necesarias hacia el autotransformador, quedando los equipos instalados en el laboratorio tal como se muestra en la Fig. 6.



**Figura 6.** Horno de microondas (izquierda) y autotransformador de salida variable (derecha). A: conexión microondas-autotransformador; B: interruptor de convección del microondas; C: selector de tensión de salida; D: voltímetro; E: amperímetro; F: llave termomagnética de corte de salida.

#### IV.2.3.3. Caracterización del equipo modificado

Una vez modificado el equipo, se caracterizó su funcionamiento respecto de los factores que afectan la potencia absorbida ( $P_{abs}$ ) por la muestra, trabajando con agua destilada para obtener valores de referencia. Considerando el calor específico del agua pura ( $C_p = 4187 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) puede calcularse  $P_{abs}$  mediante la Ec. (1), donde  $m$  es la masa de agua,  $\Delta T$  es el incremento de temperatura y  $\Delta t$ , el tiempo de aplicación de las microondas.

$$P_{abs} = m C_p \Delta T / \Delta t \quad (1)$$

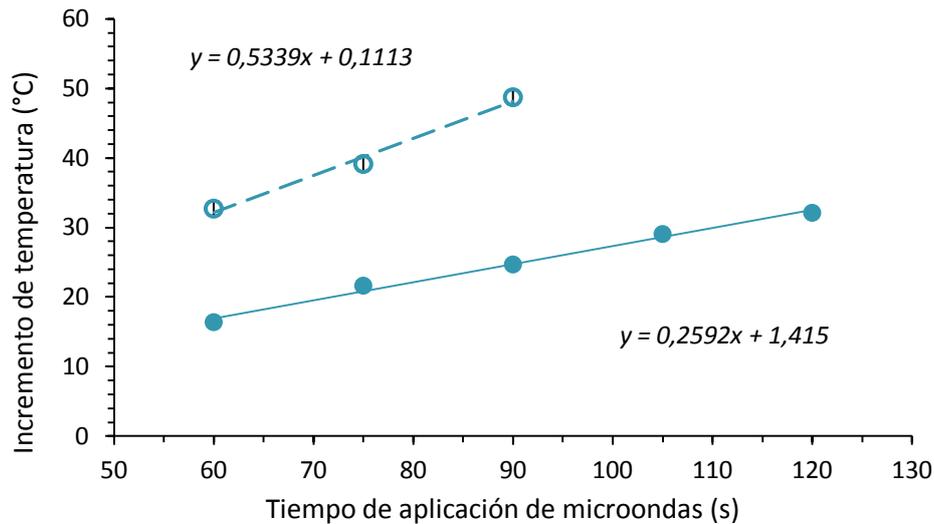
Este cálculo aporta un valor de referencia útil para comparaciones con otros equipos de microondas y sirve para confirmar la relación lineal entre los incrementos de temperatura y tiempo. En primer lugar, se calculó la potencia absorbida por una muestra de 0,2 kg de agua colocados en un vaso de vidrio de 600 ml de capacidad en el centro del plato giratorio, midiendo con una sonda (Testo) el incremento de temperatura para distintos tiempos de aplicación (entre 60 y 140 s). Se trabajó con el magnetrón en continuo (modo P100), con convección y una tensión de 213 voltios. En segundo lugar, se realizó un ensayo en las mismas condiciones que el anterior pero variando la masa de agua entre 0,1 y 0,4 kg para un tiempo fijo de aplicación de 60 s. Finalmente se varió la tensión de salida del autotransformador entre 213 y 155 voltios, generando diferentes potencias de salida de microondas para una masa de agua y tiempo fijos (0,135 kg y 60 s).

### IV.3. Resultados y discusión

#### IV.3.1. Valores de referencia para el equipo de microondas

Para determinar el incremento de temperatura ( $\Delta T$ ) de una masa fija de agua destilada en función del tiempo de aplicación de microondas ( $\Delta t$ ), se trabajó siempre con el magnetrón en continuo (modo P100) y con convección. En primer lugar se realizó una serie de ensayos con el equipo de microondas conectado directamente a la red, de modo de trabajar con la mayor tensión posible, que fue de  $213 \pm 3$  voltios en nuestro laboratorio. En base a ello, se repitieron los ensayos usando el autotransformador, seteando la tensión en 213 voltios. Al comparar los resultados de ambos ensayos, se vio que la potencia media absorbida por la muestra no era significativamente diferente, comprobando así que el autotransformador regulaba la tensión que llegaba al magnetrón, sin introducir ninguna fuente de variación adicional en el sistema.

La Fig. 7 ilustra la correlación lineal hallada entre el incremento de la temperatura y el tiempo de aplicación de las microondas, para muestras de 0,2 kg ( $r^2 = 0,987$ ) y 0,4 kg ( $r^2 = 0,991$ ) de agua destilada en las condiciones ensayadas.



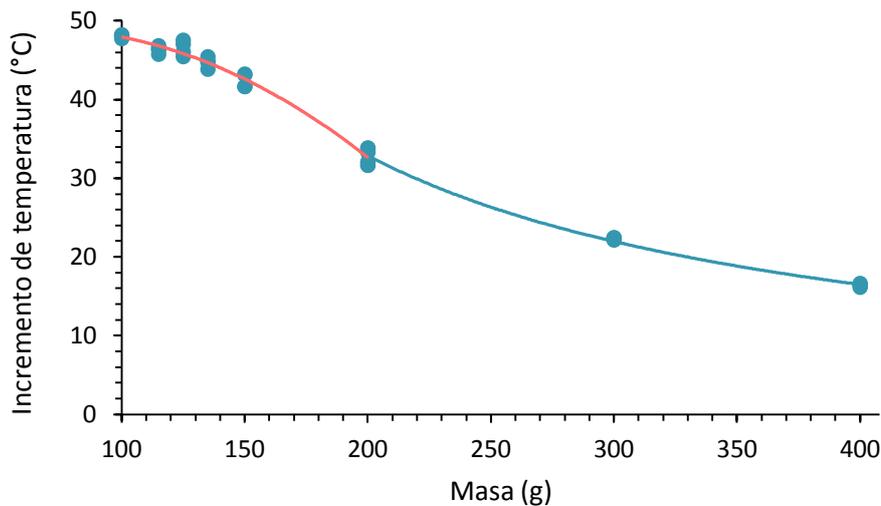
**Figura 7.** Incremento medio de temperatura ( $y$ ) en 0,2 kg (○- - -) y en 0,4 kg (●—) de agua destilada, en función del tiempo de aplicación de microondas ( $x$ ) en modo continuo, con convección a 213 voltios.

Como puede verse, la pendiente ajustada para el sistema de 0,2 kg de agua resultó ser el doble de la correspondiente al de 0,4 kg, en el rango de tiempos de aplicación de microondas entre 60 y 90 s. Más allá de los 90 s se registró pérdida de masa por evaporación en el primer sistema y los datos no se consideraron para el cálculo de la potencia absorbida ( $P_{abs}$ ), dado que la Ec. (1) sólo involucra al calor sensible. El sistema de 0,4 kg, en cambio, permitió trabajar en un rango de tiempo más amplio, ya que no alcanzó temperaturas tan elevadas como para experimentar evaporación.

El comportamiento general observado fue que, al duplicar la masa de agua para un tiempo fijo de aplicación de microondas, el incremento de temperatura se redujo un 50%. A partir de 36 datos experimentales (de ambos sistemas) se obtuvo un valor medio de  $P_{abs}$ , calculada con la Ec. (1), de  $452,5 \pm 16,2$  W.

#### IV.3.2. Efecto de la masa de muestra

Cuando se trabajó con un tiempo fijo de aplicación de microondas (60 s) y se varió la masa de agua entre 0,1 y 0,4 kg, se observaron incrementos de temperatura menores para masas mayores, aunque la correlación no fue lineal (Fig. 8).



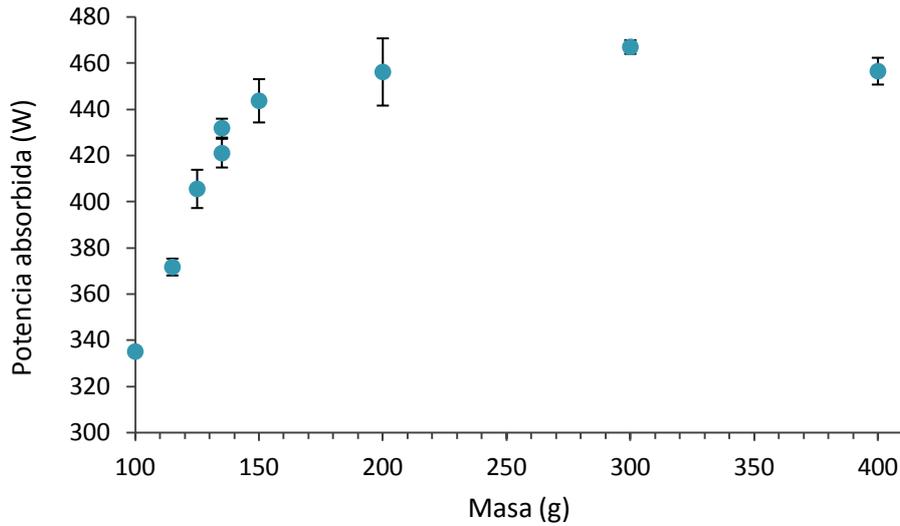
**Figura 8.** Incremento de temperatura en función de la masa de agua para 60 s de aplicación de microondas en modo continuo, con convección a 213 voltios.

Pudieron observarse dos comportamientos diferentes:

(a) Para masas de agua entre 0,2 y 0,4 kg se corroboró el comportamiento ya mencionado en el punto IV.3.1. de modo que la  $P_{abs}$  no varía porque el producto ( $m \Delta T$ ) es constante. La relación puede expresarse como  $\Delta T = 6580,8 m^{-1}$  ( $r^2 = 0,995$ ).

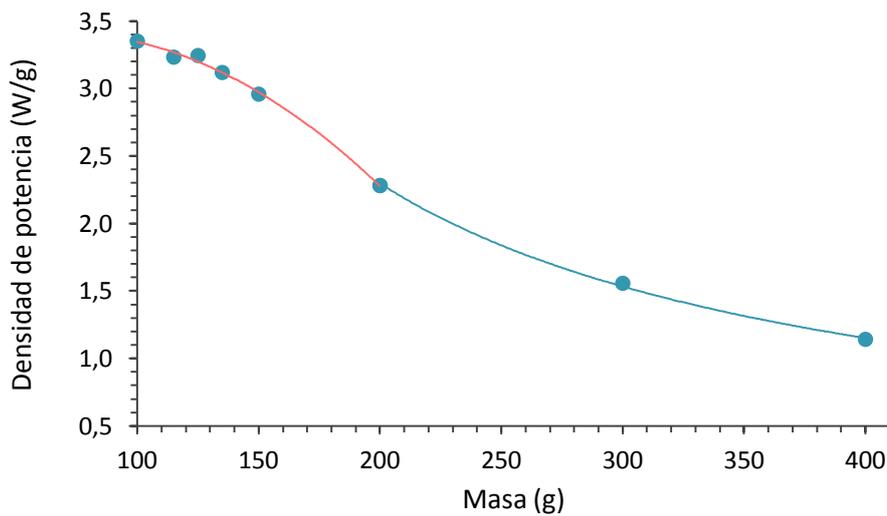
(b) Para masas de agua entre 0,1 y 0,2 kg también se registran incrementos de temperatura menores al aumentar la masa, pero el descenso fue menos pronunciado. En este caso, el hecho de duplicar la masa no resultó en un 50% sino en un 68% del incremento de temperatura. Es decir que, de alguna manera, la energía que entregó el equipo se aprovechó mejor para elevar la temperatura de la muestra.

Aunque no resulta tan intuitivo, una representación de la  $P_{abs}$  en función de la masa de agua, puede contribuir a la interpretación de estos datos. En la Fig. 9 puede verse que se obtiene una  $P_{abs}$  media constante de 459,8 W a partir de los 0,2 kg de agua, lo cual estaría limitado por el equipo. Es decir que, masas de agua superiores absorberían la misma cantidad de energía, resultando en incrementos de temperatura menores. Sin embargo, para masas de agua entre 0,1 y 0,2 kg, la potencia que provee el equipo estaría “en exceso” de modo que se absorbe más energía cuando la carga es mayor.



**Figura 9.** Valores medios de potencia absorbida en función de la masa de agua para 60 s de aplicación de microondas en modo continuo, con convección a 213 voltios.

Para entender por qué no es también mayor el incremento de temperatura, debe pensarse en términos de la densidad de potencia. Este parámetro, calculado como la relación entre la  $P_{abs}$  y la masa (en W/g), sigue el mismo comportamiento que  $\Delta T$  tal como se ve en la Fig. 10 y resulta más fácil de interpretar en este caso.

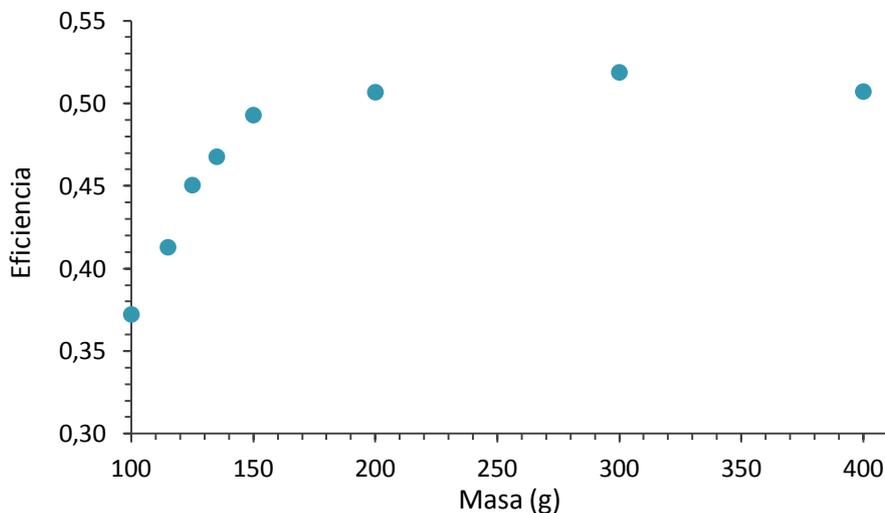


**Figura 10.** Densidad de potencia en función de la masa de agua para 60 s de aplicación de microondas en modo continuo, con convección a 213 voltios.

La caída inicial en la densidad de potencia hasta los 0,2 kg de agua, se debe a que el aumento relativo de la masa es mayor que el aumento relativo de la  $P_{abs}$ . A partir de los 0,2 kg, la densidad de potencia disminuye por ser constante la  $P_{abs}$  y creciente la masa.

Esta densidad de potencia experimental no debe confundirse con el valor de “*power density*” informado por algunos autores en ensayos de deshidratación, que simplemente se refiere al cociente entre la potencia nominal del magnetrón y la masa inicial de muestra a deshidratar (Orsat y col., 2007; Hemis y col, 2015).

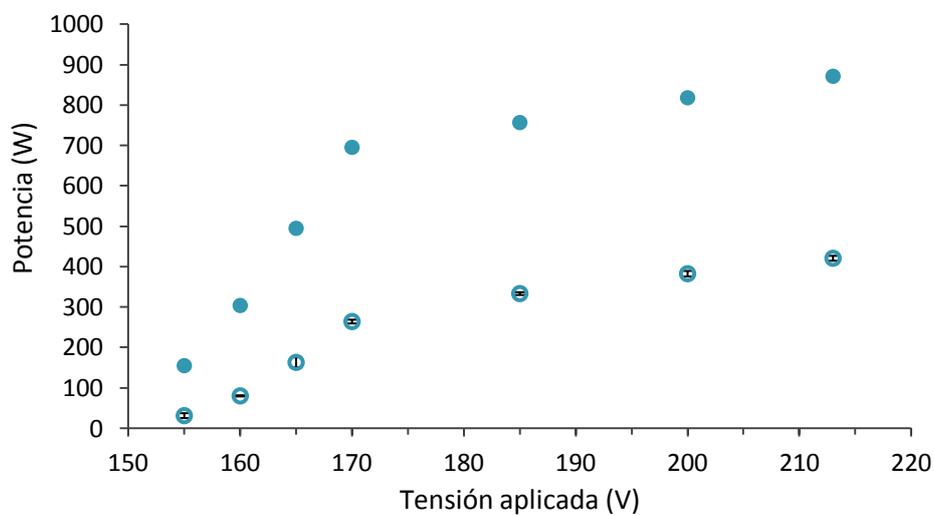
Otro parámetro que debe considerarse es la eficiencia ( $E$ ), definida como el valor de la potencia absorbida experimental ( $P_{abs}$ ) en relación a la entregada por el magnetrón (en nuestro caso, una potencia nominal de 900 W). Si se grafica la eficiencia en función de la masa (Fig. 11), se obtiene una tendencia idéntica a la de la Fig. 9, con un valor de 0,37 para 0,1 kg y un máximo de 0,51 a partir de los 0,2 kg.



Otros autores han determinado la eficiencia de distintos modelos domésticos de microondas, encontrando que los valores raramente superan 0,5 (McConnell, 1974). Nótese que aquí, cuando se habla de eficiencia, se considera qué tanta energía absorbe la muestra respecto de la entregada por el magnetrón, pero no se relaciona con los incrementos de temperatura logrados que, como ya vimos, están determinados por la densidad de potencia.

### IV.3.3. Efecto de la tensión aplicada

Al realizar los ensayos con una masa de agua y un tiempo de aplicación fijos, se comprobó que, disminuyendo la tensión de salida del autotransformador en el rango de 213 a 155 V, se reducía la potencia absorbida por la muestra. La Fig. 11 ilustra este comportamiento, junto a los valores de potencia entregada por el magnetron de acuerdo a la tensión aplicada.



**Figura 11.** Potencia entregada por el equipo (●) y absorbida por 0,135 kg de agua (○) en función de la tensión, para 60 s de aplicación de microondas en modo continuo con convección.

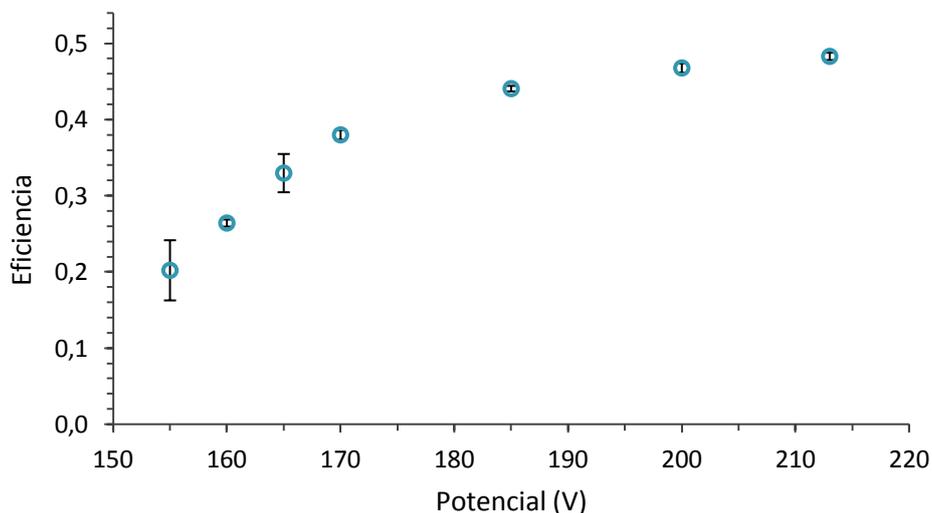
Como puede verse, se encontró una discontinuidad en las tendencias para una tensión de 170 voltios. No se pretende aquí discutir el motivo de ese comportamiento, relacionado probablemente con la electrónica del sistema, aunque sí debe mencionarse que, para tensiones menores a 170 V, la intensidad de corriente cayó en forma abrupta, afectando tanto a la potencia entregada por el magnetron como a la absorbida por la muestra.

La potencia entregada (cuyo valor nominal es de 900 W para 220V) se calculó como el producto de la tensión ( $V$ ) en voltios y la intensidad de corriente ( $I$ ) en amperes, ambos

registrados durante cada ensayo mediante el voltímetro y amperímetro incorporados en el autotransformador. Así, la eficiencia ( $E$ ) quedó expresada por la Ec. (2):

$$E = P_{abs}/(V \times I) \quad (2)$$

Finalmente, en la Fig. 12, se muestra la variación de la eficiencia en función de la tensión aplicada.



**Figura 12.** Eficiencia en función de la tensión, para 60 s de aplicación de microondas en modo continuo con convección, sobre 0,135 kg de agua.

La eficiencia en general disminuye al bajar la tensión, dado que el descenso relativo de  $P_{abs}$  es menor que el de la potencia entregada.

#### IV.3.4. Efecto de la disposición de las muestras en la cavidad del microondas

El ensayo que se describe en el punto anterior, se repitió para una disposición diferente de la muestra: en lugar de colocar los 0,135 kg de agua en un vaso de 600 ml en el centro del plato giratorio, dicha masa se distribuyó equitativamente en 9 moldes

de silicona (tipo muffin) de 0,051 m de diámetro interno en su base, formando un anillo alrededor del plato giratorio. Luego de analizar los resultados se concluyó que, tanto la potencia absorbida por las muestras como la eficiencia, se vieron afectadas por la disposición en el microondas, siendo ambas significativamente mayores para el caso de la muestra distribuida en los 9 moldes. Pitchai y col. (2012) también encontraron un efecto significativo de la posición de las muestras sobre su patrón de calentamiento, y recomendaron ubicarlas en los bordes del plato y no en el centro cuando se busca un calentamiento uniforme.

#### IV.4. Conclusiones

Las tecnologías de secado descritas pueden aplicarse individualmente o combinarse para generar diversos procesos de deshidratación. Para obtener resultados comparables para todos los métodos de secado a ensayar, es necesario unificar la geometría de las muestras y la carga de producto por tanda de secado. Las restricciones están dadas por el equipo de microondas, ya que la potencia de microondas absorbida por la muestra es dependiente de la tensión aplicada, de la masa de muestra, y además se ve afectada por la geometría y disposición de las muestras dentro de la cavidad del horno. Esto debe considerarse para definir las condiciones de trabajo y el diseño experimental del Capítulo siguiente.

#### IV.5. Referencias

- Ayotte, E. (1976). Fruit leather. FNH-00228, Cooperative Extension Service, University of Alaska Fairbanks.
- Chan, H.T. y Cavaletto, C G. (1978). Dehydration and storage stability of papaya leather. *Journal of Food Science* 43(6), 1723-1725.
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., Concellón, A. y Giner, S.A. (2013). Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and Bioproducts Processing* 91(4), 310-318.

- Diamante, L.; Bai, X. y Busch, J. (2014). Fruit Leathers: Method of Preparation and Effect of Different Conditions on Qualities. *International Journal of Food Science*, Volume 2014, Article ID 139890, 12 pp.
- Drouzas, A.; Tsami E. y Saravacos, G. (1999). Microwave/vacuum drying of model fruit gels. *Journal of Food Engineering* 39, 117-122.
- Fiorentini, C., Leiva Diaz, E. y Giner, S.A. (2008). A mass-transfer model for the drying of an innovative tomato gel. *Food Science and Technology International* 14(1), 39-46.
- Greensmith, M. (1998). *Practical Dehydration*, 2º ed. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- Hemis, M., Choudhary, R., Gariépy, Y. y Raghavan, V.G.S. (2015). Experiments and modelling of the microwave assisted convective drying of canola seeds. *Biosystems Engineering* 139, 121-127.
- Leiva Díaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S. (2009). Apple pectic gel produced by dehydration. *Food and Bioprocess Technology* 2(2), 194-207.
- Li, Z; Raghavan, G.S.V. y Orsat, V. (2010). Optimal power control strategies in microwave drying. *Journal of Food Engineering* 99, 263-268.
- McConnell, D.R. (1974). Energy consumption: a comparison between the microwave oven and the conventional electric range. *Journal of Microwave Power* 9(4), 341-347.
- Orsat, V., Yang, W., Changrue, V. y Raghavan, G.S.V. (2007). Microwave-assisted drying of biomaterials. *Trans IChemE, Part C, Food and Bioproducts Processing* 85(C3), 255-263.
- Pabis, S. (2007). Theoretical models of vegetable drying by convection. En: *Drying of Porous Materials*. Ed: S.J. Kowalski. Springer, The Netherlands.
- Pitchai, K., Birla, S.L. y Jones, D. (2012). Assessment of Heating Rate and Non-uniform Heating in Domestic Microwave Ovens. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 46(4), 229-240.
- Quintero Ruiz, N.A.; Demarchi, S.M. y Giner, S.A. (2014). Effect of hot air, vacuum and infrared drying methods on quality of rose hip (*Rosa rubiginosa*) leathers. *International Journal of Food Science and Technology*, 49 (8), 1799-1804.

- Quintero Ruiz, N.A., Demarchi, S.M., Massolo, J.F., Rodoni, L.M. y Giner, S.A. (2012). Evaluation of quality during storage of apple leather. *LWT - Food Science and Technology* 47(2), 485-492.
- Raab, C. y Oehler, N. (1976). *Making Dried Fruit Leather*, Oregon State University. Extension Service.
- Reynolds, M.S.S. (1994). Drying fruit leathers. Fact Sheet FCS 8502, Servicio de Extensión de la Universidad de Florida.
- Richter Reis, F. (2014). *Vacuum Drying for Extending Food Shelf-Life*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Ed: F. Richter Reis. Springer, London.
- Swanson, M.A. (1995). *Drying fruits & Vegetables* (2° ed.). A Pacific Northwest Extension Publication, PNW 397, 28 pp.
- Thostenson, E.T. y Chou, T.W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A* 30, 1055-1071.
- Vijayanand, P., Yadav, A.R., Balasubramanyam, N. y Narasimham, P. (2001). Storage Stability of Guava Fruit Bar Prepared Using a New Process. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie* 33(2), 132-137.

# **CAPÍTULO V**

## **EFECTO DE LA FORMULACIÓN Y EL PROCESO DE SECADO SOBRE LA CALIDAD ORGANOLÉPTICA Y NUTRICIONAL DEL PRODUCTO**



## V.1. Introducción

Las materias primas que componen un alimento procesado atraviesan diversas etapas de proceso hasta convertirse finalmente en el producto que adquiere el consumidor. En el caso de las frutas deshidratadas con aire caliente, una parte importante de los cambios en los parámetros de calidad ocurre durante el proceso de deshidratación. La calidad nutricional en particular puede verse muy afectada dependiendo de las variables operativas. Por ejemplo, en geles pécticos de manzana reducidos en calorías estudiados en nuestro grupo de trabajo, se encontró que la retención de capacidad antioxidante no supera el 16 % luego del secado con aire a 50 °C por 7,25 horas (Demarchi et al., 2013). El alto impacto de este tipo de proceso sobre la calidad nutricional de productos de origen vegetal ha sido confirmado por varios autores. Por ejemplo, Goula y Adamopoulos (2006) registraron, asimismo, baja retención nutricional en tomates deshidratados en mitades, con pérdidas de ácido ascórbico del 90% en 7 horas de secado a 80 °C, y del 95% en 6 horas de secado a 110 °C. Por su parte, Mejía-Meza et al. (2008) informaron una retención de actividad antioxidante del 10 % en arándanos deshidratados con aire a 76,6 °C por 4,5 horas.

La aplicación de procesos alternativos al tradicional secado por aire caliente puede mejorar la retención de antioxidantes y vitaminas. Teniendo en cuenta que se trabajará con una materia prima particularmente rica en vitamina C, y considerando que la misma es sensible a la degradación oxidativa (Sablani, 2006), se propone estudiar el efecto de la presión parcial de O<sub>2</sub> durante el proceso en la calidad del producto final. Para ello se contrastarán dos métodos de secado: por convección forzada de aire a 60 °C y al vacío a la misma temperatura. Por otro lado, se ha comprobado que la aplicación de microondas en las etapas finales de secado puede reducir significativamente los tiempos totales de proceso y mejorar la retención nutricional de frutas deshidratadas (Figiel, 2010; Orsat et al., 2007; Zhang et al., 2006). Así, se estudiará el secado por aplicación de microondas y también se evaluará un proceso en dos etapas: una deshidratación a 60 °C, con aire o al vacío, hasta alcanzar un valor determinado de humedad, seguida de la aplicación de microondas para finalizar el secado. Finalmente, se ensayará un proceso de preconcentración (altas temperaturas, tiempos cortos) para generar una formulación de menor contenido

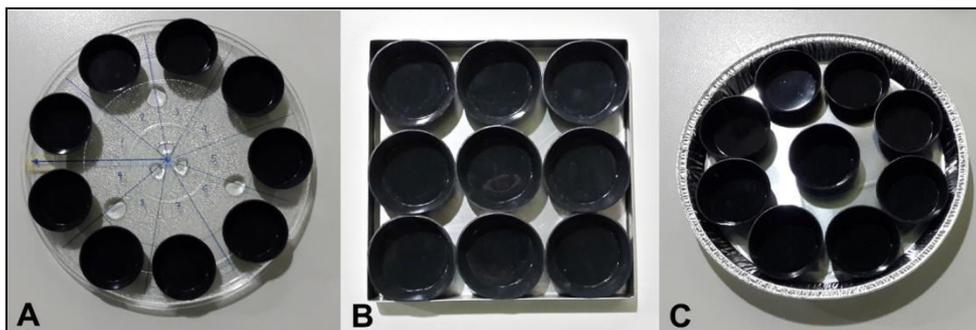
inicial de agua, que será luego deshidratada por las tecnologías de convección, vacío o microondas, siguiendo la hipótesis de prevalencia del efecto tiempo sobre el efecto temperatura. Con ello se espera reducir los tiempos totales de secado y mejorar la retención nutricional del producto. Los procesos de secado con muestras preconcentradas resultarían de fácil implementación, ya que las industrias productoras de dulces y mermeladas de rosa mosqueta podrían derivar parte de sus productos concentrados en pailas hacia la producción de laminados.

Combinando las tecnologías mencionadas, se diseñaron ocho procesos de secado que se aplicarán sobre las dos formulaciones (FSac y FPol) desarrolladas y caracterizadas en el [Capítulo II](#) y [Capítulo III](#), respectivamente. La calidad organoléptica y nutricional de los productos será evaluada a través de determinaciones de color instrumental y contenido de ácido ascórbico.

## V.2. Materiales y métodos

### V.2.1. Consideraciones generales

Con el fin de obtener resultados comparables para todos los métodos de secado propuestos, fue necesario unificar la geometría de las muestras y la carga de producto por tanda de secado. Las restricciones estuvieron dadas por el equipo de microondas, para el cual la disposición espacial, geometría y carga del producto influyen fuertemente sobre la cinética de secado (Zhang y Datta, 2001). Dado que los moldes y bandejas utilizados usualmente en el equipo de convección y en la estufa de vacío no resultan aptos para microondas, se recurrió al uso de moldes flexibles de silicona, que permiten la aplicación en todas las tecnologías estudiadas. Para asegurar una distribución uniforme de las muestras en el microondas, se decidió utilizar moldes individuales (tipo muffin) de 0,051 m de diámetro interno en su base, ubicados en forma de anillo sobre el plato giratorio. Se logró distribuir un máximo de 9 moldes tal como se muestra en la Fig. 1A, lo cual resultó conveniente para el resto de los equipos de secado, donde se buscó aprovechar al máximo la superficie de las bandejas. La Fig. 1 muestra la disposición de los moldes para cada equipo.



**Figura 1.** Distribución de los 9 moldes en el plato giratorio para microondas (A), en la bandeja de aluminio para convección (B) y en el plato de aluminio para vacío (C).

En base a datos modelados previamente (Leiva Díaz et al., 2009), se sabe que para obtener un producto final de aproximadamente 2 mm de espesor, se debe partir de una carga de formulación que corresponda a 6 mm de espesor. De acuerdo a lo anterior se colocaron 0,015 kg de formulación en cada molde individual de silicona para generar un espesor medio de  $5,98 \pm 0,11$  mm, medido con calibre digital. La carga de producto por tanda quedó así definida, resultando ser de 0,135 kg (0,015 kg/molde x 9 moldes).

### V.2.2. Secado convectivo (C)

Se trabajó en un secadero de bandejas a escala piloto con control automático de la temperatura y la velocidad de aire (el equipo se describió en el [Capítulo IV](#)). Los nueve moldes con la formulación correspondiente se colocaron en una bandeja cuadrada de acero inoxidable de 20 cm de lado (Fig. 1B). Se operó a  $60,0 \pm 0,5$  °C con una velocidad de  $2,5 \pm 0,1$  ms<sup>-1</sup>, condiciones usualmente aplicadas en la industria (Greensmith, 1998; Velić et al., 2004). El punto final de secado (establecido en el [Capítulo III](#) de acuerdo a restricciones tecnológicas y de seguridad microbiológica) se determinó a partir de un balance de masa, considerando masa seca constante. Llamando  $m$  a la masa total,  $m_w$  a la masa de agua y  $m_s$  a la masa de sólidos, se plantea:

$$m = m_w + m_s \quad (1)$$

Dividiendo ambos miembros de la Ec. (1) por  $m_s$  se obtiene:

$$\frac{m}{m_s} = \frac{m_w}{m_s} + 1$$

$$\frac{m}{m_s} = W + 1$$

donde  $W$  es la humedad en base seca (kg agua/kg masa seca). Reordenando:

$$m_s = \frac{m}{(W + 1)}$$

Dado que  $m_s$  se mantiene constante durante todo el secado, se puede plantear:

$$\frac{m_0}{(W_0+1)} = \frac{m_t}{(W_t+1)} = \frac{m_f}{(W_f+1)} \quad (2)$$

La masa y humedad iniciales ( $m_0$  y  $W_0$  respectivamente) se determinan experimentalmente y se calcula la masa final ( $m_f$ ) correspondiente al valor deseado de humedad final ( $W_f$ ) utilizando la Ec. (2). Para construir las cinéticas de secado, se determinó la masa del producto a diferentes tiempos ( $m_t$ ) pesando la bandeja en una balanza digital Ohaus (resolución: 0,01 g; Ohaus Corporation, Inc., USA) y se calculó la humedad a cada tiempo ( $W_t$ ) resolviendo la Ec. (2) para  $W_t$  en base a los valores iniciales.

Para registrar las historias térmicas se utilizó una bandeja adicional con nueve moldes, la cual no fue removida del equipo para pesar. En tres de los moldes elegidos al azar,

se fijaron tres termocuplas tipo K, de modo que sus extremos quedaran centrados y cubiertos por la muestra durante todo el secado. La temperatura se registró a diferentes tiempos con un adquisidor ADQ16 2.03 (Biloba Ingeniería, Argentina). Tanto la cinética como la historia térmica se obtuvieron por triplicado, a partir de tres experiencias independientes de secado.

### V.2.3. Secado al vacío (V)

Se utilizó una estufa de vacío Arcano® (China) conectada a una bomba de diafragma Vacuubrand PC 500 Series – CVC 3000 (Alemania), ambas descritas en el [Capítulo IV](#). Se operó a una temperatura de  $60,0 \pm 0,5$  °C, aplicando una presión de 5 kPa, esto es, alrededor de 1/20 de la presión atmosférica. Sobre la placa calefactora de la estufa se colocó una bandeja delgada de aluminio flexible para contener los nueve moldes (Fig. 1C), facilitando la pesada simultánea de los mismos en una balanza digital Ohaus (resolución: 0,01 g; Ohaus Corporation, Inc., USA). Para determinar la masa de muestra a distintos tiempos, la bandeja debió retirarse de la estufa por unos pocos segundos, interrumpiendo el vacío y restableciéndolo inmediatamente luego de pesar (lo cual se logró rápidamente gracias a la eficiencia del control automático de presión). La cinética de secado se determinó por triplicado, resolviendo la Ec. (2), de la misma manera que para el secado convectivo. Para registrar las historias térmicas en cada ensayo, se colocaron las termocuplas tipo K en tres moldes igualmente dispuestos sobre el aluminio flexible, que no fueron retirados para pesar.

### V.2.4. Secado por microondas (MW)

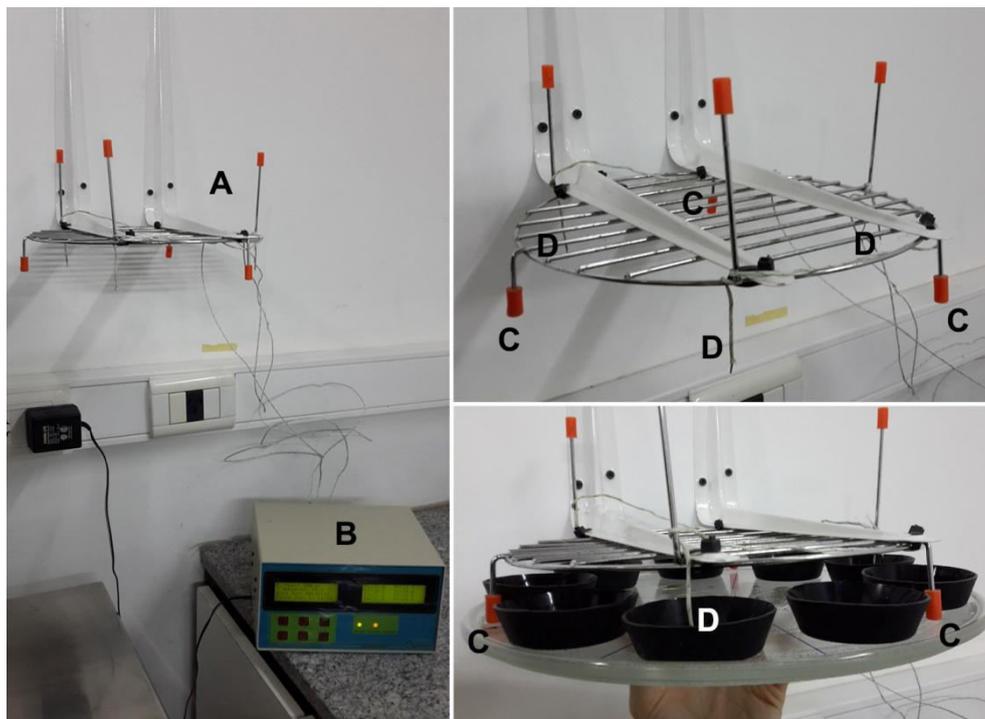
Las experiencias de secado por microondas se llevaron a cabo en un horno de microondas BGH Quick Chef (modelo B330DSS, BGH S.A. Argentina) con diversos programas de calentamiento, sistema de convección forzada y plato giratorio. El control de potencia que ofrece el equipo no está dado por una verdadera variación de la potencia de salida del magnetrón, sino que consiste en pulsos on/off de duración variable para una potencia de salida fija. El circuito eléctrico original fue modificado,

haciendo posible la selección de la potencia dentro de una escala continua a través de un autotransformador, y permitiendo además activar la convección forzada para diversos modos de operación del magnetrón. La descripción completa del equipo y las modificaciones realizadas se encuentra en el [Capítulo IV](#). Los nueve moldes se colocaron formando un anillo sobre el plato giratorio (Fig. 1A) y todos los tiempos de operación se configuraron de modo de corresponder con un número entero de giros del plato, permitiendo que cada molde recorra todas las posiciones posibles de la cavidad del horno al menos una vez, asegurando así la uniformidad del tratamiento en toda la muestra. Las experiencias se realizaron en el modo pulsado al 50%, que consiste en pulsos de 15 s encendido/15 s apagado, aplicando un potencial de 170 V con convección forzada. En estas condiciones operativas, se obtiene una densidad de potencia equivalente a 1 W/g de agua, valor usualmente aplicado en deshidratación de alimentos por microondas (Orsat y col., 2007; Hemis y col, 2015). La metodología de interrumpir la experiencia de secado para pesar las muestras y reanudar la cinética no pudo aplicarse en este caso, dado que se producen cambios bruscos en la temperatura de la muestra, lo cual afecta el desarrollo de la cinética posterior. Por lo tanto, para registrar la masa correspondiente a los distintos tiempos de secado, se realizaron ensayos independientes durante diferentes tiempos, retirando el plato giratorio para pesar la muestra y renovando cada vez la carga inicial de muestra que se mantuvo alrededor de los 20 °C. Se utilizó una balanza digital Ohaus (resolución: 0,01 g; Ohaus Corporation, Inc., USA) y se construyó la cinética por triplicado a partir de la Ec. (2). Para evitar la introducción de termocuplas en la cavidad del horno de microondas, se construyó un bastidor con tres termocuplas tipo K ubicadas convenientemente (Fig. 2) y se lo fijó a la pared del laboratorio, al lado del equipo de microondas. Esto permitió medir rápidamente la temperatura en tres de los nueve moldes (al azar) al momento de retirar el plato giratorio del equipo, justo antes de pesar las muestras.

#### V.2.5. Preconcentración seguida de secado convectivo (P+C)

Las formulaciones (de humedad media  $2,1 \pm 0,1$  kg agua/kg masa seca) fueron concentradas en un recipiente metálico recubierto en teflón sobre fuego directo,

alcanzando temperaturas de ebullición, en forma similar a lo que ocurre en una paila industrial. Se aplicó agitación manual continua asegurando el raspado de las paredes y fondo del recipiente. Se partió de 0,800 kg de formulación fresca y se concentró durante un tiempo fijo de 22 minutos, alcanzando una humedad de 1,5 kg agua/kg masa seca en la formulación de sacarosa y 1,4 kg agua/kg masa seca en la de povidex, punto en que las muestras tienen aún la fluidez necesaria para ser manipuladas y autonivelarse en los moldes. La cinética no fue registrada por tratarse de un proceso muy corto en relación a los tiempos de muestreo manejados. Sin embargo se siguió la historia térmica del producto dado que, lo relevante en la preconcentración, es la compensación de los efectos tiempo-temperatura. Para ello se utilizó una termocupla tipo K, fijada de modo de quedar cubierta por el producto sin contacto con las paredes o fondo del recipiente.



**Figura 2.** Bastidor (A) con termocuplas conectadas al adquisidor (B) para registrar la temperatura de las muestras a la salida del microondas. El plato con las muestras se acerca desde abajo hasta hacer tope con las piezas de goma (C), quedando las termocuplas (D) en posición para la medida.

Una vez terminado el proceso, la formulación preconcentrada se mantuvo a 4 °C hasta el día siguiente, para ser sometida al secado convectivo. Se siguió exactamente el mismo procedimiento experimental ya descrito en [V.2.2](#), manteniendo la carga inicial de 0,135 kg por tanda, pero partiendo en este caso de una formulación de menor humedad. Es importante notar que la pequeña diferencia de densidad entre la formulación fresca y la preconcentrada no afectó de manera apreciable el espesor inicial en los moldes.

#### V.2.6. Preconcentración seguida de secado al vacío (P+V)

Las formulaciones preconcentradas tal como se indica en [V.2.5](#), se secaron al vacío siguiendo el procedimiento experimental indicado en [V.2.3](#).

#### V.2.7. Preconcentración seguida de secado por microondas (P+MW)

Luego de preconcentrar las formulaciones como se describe en [V.2.5](#), se deshidrató aplicando microondas tal como se indica en [V.2.4](#).

#### V.2.8. Secado convectivo con etapa final de microondas (C+MW)

Las muestras se deshidrataron por convección durante un tiempo fijo de 60 min, se retiraron del secadero de bandejas y se introdujeron inmediatamente en el equipo de microondas para continuar el secado. Las cinéticas e historias térmicas se registraron durante ambas etapas según lo descrito anteriormente para cada técnica de secado. Es importante notar que, durante el secado convectivo, debió generarse una cantidad de muestra suficiente para renovar la carga inicial correspondiente a cada punto de la cinética de microondas. El tiempo fijo de la etapa de secado convectivo se determinó en base a un criterio cinético, en concordancia con el objetivo planteado de reducir los tiempos totales de deshidratación: se consideró que una caída del 30% en la velocidad inicial de secado era suficiente para limitar la cinética del proceso, de modo que se

restringió la etapa convectiva a 60 min (tiempo para el cual la velocidad instantánea de secado es el 70% de la inicial). Por otro lado se consideró también un criterio práctico, relacionado con el diseño experimental: el tiempo de 60 min corresponde a una humedad en base seca de 1,5 para la formulación de sacarosa y de 1,4 para la de povidexrosa, coincidentes con las humedades de las formulaciones preconcentradas. Maskan (2001), Zhang y col. (2006) y Figiel (2010) han seleccionado contenidos de humedad de corte similares, con criterios semejantes a los aquí expuestos.

#### V.2.9. Secado al vacío con etapa final de microondas (V+MW)

Las muestras se deshidrataron en estufa de vacío durante un tiempo fijo de 40 min, se retiraron y se introdujeron inmediatamente en el equipo de microondas para continuar el secado. Las cinéticas e historias térmicas se registraron durante ambas etapas según lo descrito anteriormente. Tal como en el caso anterior, se generó suficiente cantidad de muestra secada al vacío para renovar la carga inicial correspondiente a cada punto de la cinética de microondas. El tiempo fijo de 40 min de la etapa de secado al vacío se determinó con los mismos criterios definidos en 2.8, correspondiendo igualmente a una velocidad de secado equivalente al 70% de la inicial, y a humedades en base seca de 1,5 para la formulación de sacarosa y de 1,4 para la de povidexrosa.

#### V.2.10. Caracterización física de los laminados: contenido de humedad, actividad acuosa, pH y espesor

Las muestras obtenidas en cada tanda de secado se fraccionaron y combinaron aleatoriamente para el muestreo. El contenido de humedad se determinó por triplicado utilizando una estufa-balanza Mettler LP 16 a 105 °C hasta alcanzar peso constante, según el método AOAC 984.25 (AOAC, 1998). La actividad acuosa ( $a_w$ ) se midió por triplicado a 25 °C por el método higrométrico AOAC 978.18 (AOAC, 1998), en un equipo AquaLab 4TEV con control de temperatura (Decagon Devices, Inc.). Para la determinación del pH se siguió el método AOAC 981.12 (AOAC, 1998), también por

triplicado: se dispersó 1 g de muestra en 10 ml de agua destilada y se midió el pH en la dispersión, utilizando un electrodo Alpha PW-40 conectado a un pehachímetro digital Altronix TPA-V. Para el espesor se realizaron 10 mediciones en diferentes porciones de muestra, con un calibre digital (resolución: 0,01 mm; GeoTech, P.R.C.). Adicionalmente se tomaron fotografías para observar el aspecto general de las formulaciones y los productos terminados.

#### V.2.11. Medición del color instrumental en el producto final

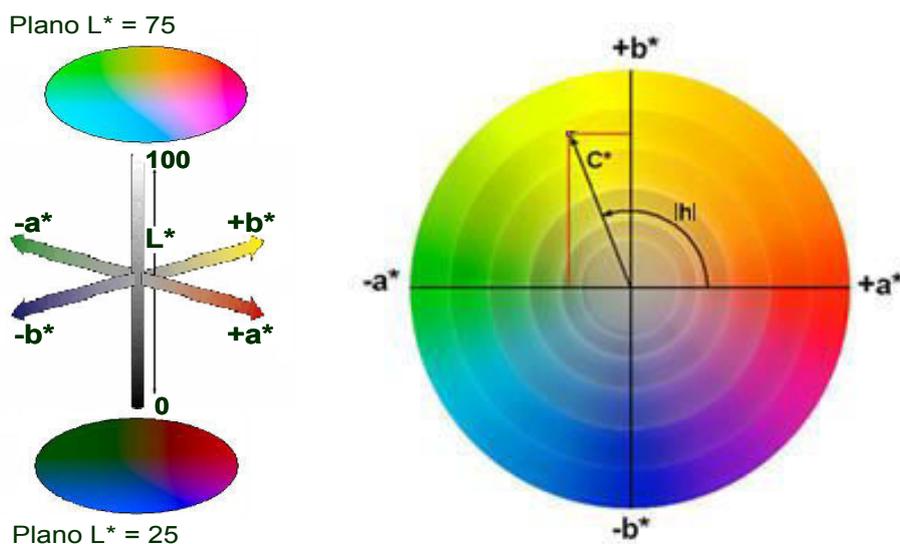
El color es una característica muy importante en un alimento, dado que es lo primero que impacta en el consumidor, junto a otras propiedades que se perciben visualmente y nos dan información acerca del aspecto general del producto. El color puede incluso predisponer al consumidor a sentir determinados sabores, o afectarlo de modo que no desee siquiera probar el producto. Por otro lado, el color instrumental es un dato valioso como indicador de calidad organoléptica, ya que puede correlacionarse con el avance de reacciones de pardeamiento durante el procesado y almacenamiento de alimentos. En este caso, se determinó por quintuplicado el color en las formulaciones y en los laminados obtenidos a partir de los ocho métodos de secado, utilizando un colorímetro Konica Minolta CR-400. El equipo ilumina la muestra y recoge la luz reflejada por ella en un área pequeña (8 mm de diámetro), por lo cual es ideal para muestras de superficie lisa y color homogéneo. Si bien los laminados tienen una coloración uniforme, presentan irregularidades (poros y burbujas de aire de tamaño importante en relación al espesor de la muestra) que pueden alterar localmente la medición del color, generando una dispersión importante en los datos. Por ello se utilizó el equipo en modo “autopromedio” con 3 mediciones para cada uno de los 5 replicados. El procedimiento consiste en 3 disparos del iluminante separados por unos pocos segundos, suficientes para desplazar el sensor por distintos lugares sobre la muestra. El equipo registra el color en las 3 zonas evaluadas y devuelve como dato el promedio. De esta manera se reducen las desviaciones provocadas por irregularidades de la muestra, haciendo más eficiente el análisis de los desvíos debidos al tratamiento y al azar (entre replicados de un mismo tratamiento). Se tuvo además la precaución de

realizar todas las mediciones colocando las muestras sobre una misma superficie de color blanco mate. Se registraron los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de la escala CIELAB. El parámetro  $L^*$  es acromático, representa la luminosidad y toma valores desde 0 para el color negro hasta 100 para el color blanco; mientras que  $a^*$  representa la cromaticidad entre rojo y verde, y  $b^*$ , la cromaticidad entre amarillo y azul. Se evaluaron los parámetros *Hue* ( $h^*$ ) y *Chroma* ( $C^*$ ), representativos de la tonalidad y la saturación de color respectivamente, a partir de las Ecuaciones (3) y (4).

$$h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \frac{180}{\pi} = [\text{grados}] \quad (3)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4)$$

El parámetro  $h^*$  es el componente angular del color y se mide en sentido horario a partir de la tonalidad roja, mientras que el  $C^*$  es el componente radial, que une el centro de coordenadas con el punto de color en el plano  $a^*b^*$  (Fig. 3).



**Figura 3.** Representación del espacio de color CIELAB. El eje  $L^*$  atraviesa transversalmente al plano  $a^*b^*$ .

Las diferencias de color entre cada producto final y su formulación correspondiente se expresaron mediante el parámetro  $\Delta E_{2000}$  (CIE, 2001; Luo et al., 2001) calculado mediante la aplicación web *CIE2000 Calculator* (GitHub Inc., 2017) que utiliza las ecuaciones descritas por CIE (2001).

#### V.2.12. Contenido de ácido ascórbico en los laminados

En vista de los objetivos de esta tesis, y del alto contenido de vitamina C que distingue a la rosa mosqueta de otras frutas y vegetales, se decidió seleccionar al contenido de ácido ascórbico (AA) como indicativo de calidad nutricional. Es uno de los compuestos más usados como índice de calidad dado que es más sensible que otros nutrientes a los procesos generalmente aplicados en la industria de los alimentos (Goula y Adamopoulos, 2006). El AA se cuantificó por HPLC, mediante un método adaptado a partir de los descriptos por Kafkas et al. (2006) y Nojavan et al. (2008). Para extraer el analito se pesó alrededor de 0,5 g de muestra y se la dispersó en 2,5 ml de una solución de ácido metafosfórico ( $\text{HPO}_3$ ) 5% (p/v) en un tubo de centrifuga. La dispersión fue centrifugada a 4 °C y 15000 rpm durante 15 min, para luego recuperar el sobrenadante. Las separaciones se llevaron a cabo con una columna RP C18 de 250 x 4,6 mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) acoplada a un guarda columna RP C18 de 20 x 4,6mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) y a un detector UV-Visible programado para leer a una longitud de onda de 245nm. La fase móvil consistió en una mezcla de ácido metafosfórico al 0,5% (p/v) y acetonitrilo, en una proporción de 93:7. Se realizó una elución isocrática a 25 °C con un flujo de 1 ml/min y el volumen de inyección fue de 20  $\mu\text{l}$ . Para la curva de calibración se utilizó ácido L-ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) grado HPLC disuelto en la fase móvil, obteniéndose una correlación lineal entre el área de pico y la concentración del analito en un rango de 5 a 200 mg/l. Para cada formulación, los resultados se expresaron como retención de ácido ascórbico en las muestras deshidratadas, en relación a su valor inicial.

### V.3. Resultados y Discusión

#### V.3.1. Caracterización física de los productos

Todos los procesos de secado implementados condujeron a la obtención de geles pécticos flexibles, con características dentro del rango establecido para el producto final. Si bien la humedad final fue fijada para cada formulación en base a la actividad acuosa deseada, con lo cual no se esperan variaciones en dichos parámetros, es importante medirlos para asegurar la uniformidad de los procesos.

Se realizaron análisis de varianza bifactoriales ( $\alpha=0,05$ ) para todas las características evaluadas. El contenido medio de humedad resultó ser de  $0,231 \pm 0,011$  kg agua/kg masa seca en el producto con sacarosa y  $0,169 \pm 0,011$  kg agua/kg masa en el de polidextrosa, para todos los métodos de secado.

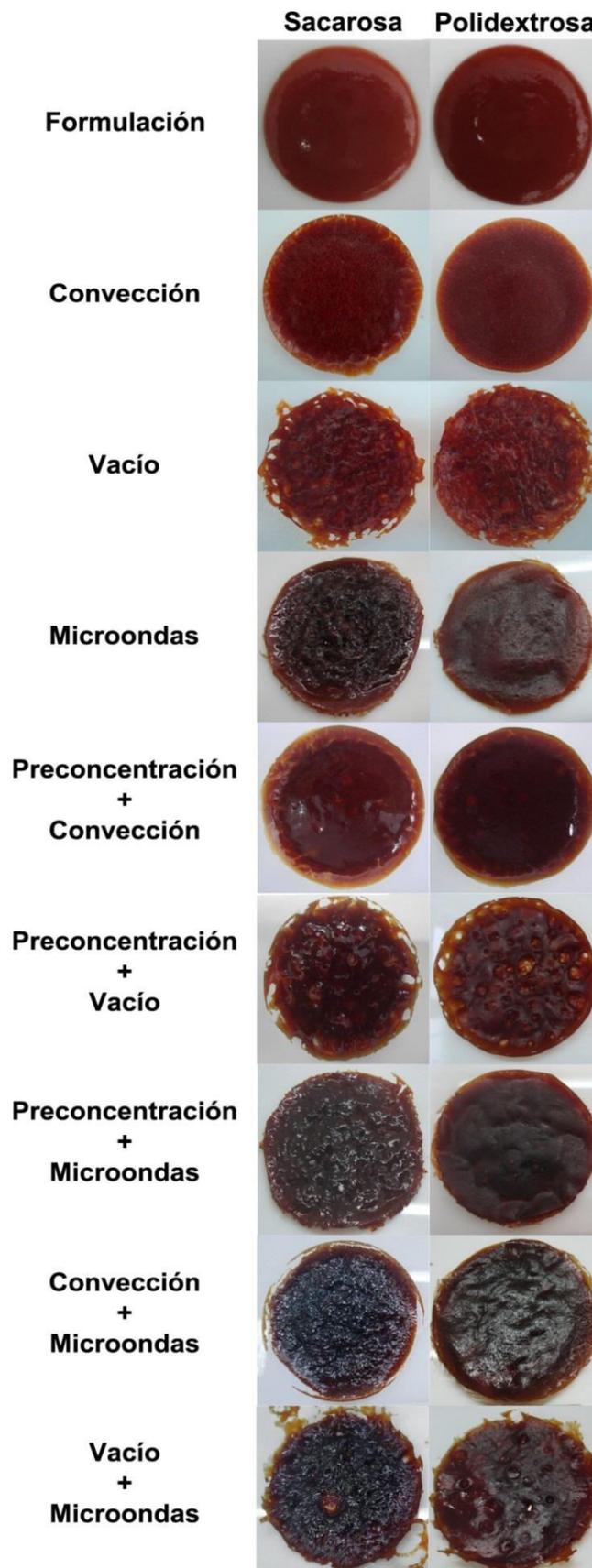
Respecto de la actividad acuosa, se logró uniformidad entre formulaciones, aunque hubo diferencias entre métodos de secado. Pero esa variabilidad no es atribuible al método en sí, sino a la dificultad de alcanzar exactamente el mismo punto final en cada experiencia: pequeñas (no significativas) diferencias de humedad en el rango de trabajo, ocasionan variaciones en la  $a_w$  que resultan ser apreciables. Los valores se muestran en la Tabla 1.

| Método | $a_w$ (media $\pm$ D.S.) |
|--------|--------------------------|
| C      | $0,599 \pm 0,008^a$      |
| V      | $0,599 \pm 0,009^a$      |
| MW     | $0,571 \pm 0,008^{bc}$   |
| P+C    | $0,586 \pm 0,008^{ab}$   |
| P+V    | $0,591 \pm 0,009^a$      |
| P+MW   | $0,563 \pm 0,008^c$      |
| C+MW   | $0,561 \pm 0,011^c$      |
| V+MW   | $0,556 \pm 0,008^c$      |

**Tabla 1.** Valores medios de actividad acuosa de los productos obtenidos por cada método de secado. Supraíndices iguales indican medias iguales ( $\alpha=0,05$ )

El pH de las muestras fue uniforme, sólo varió con la formulación, siendo de  $3,36 \pm 0,02$  y  $3,38 \pm 0,02$  para los productos con sacarosa y povidona, respectivamente.

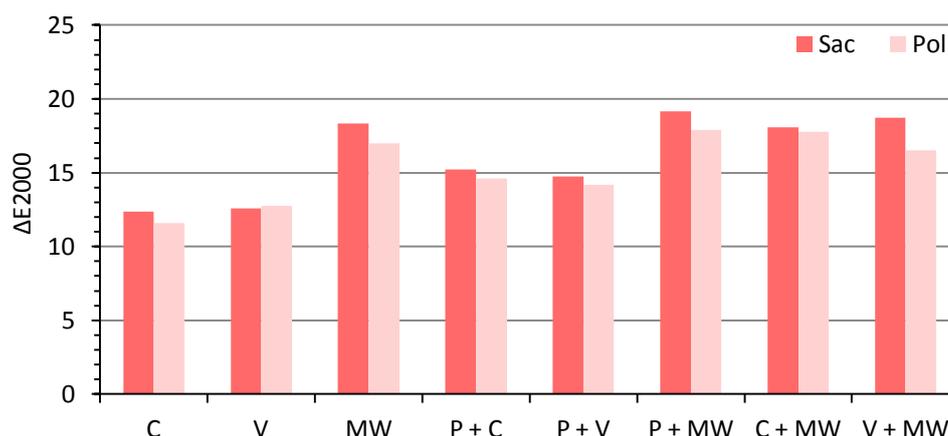
El espesor no fue afectado por el método de secado ni por la formulación, tomando un valor medio de  $2,03 \pm 0,17$  mm para todos los procesos. Mediante un test de Cochran ( $\alpha=0,05$ ) se pudo comprobar que las muestras generadas por secado al vacío tienen la mayor varianza en su espesor, lo cual se atribuye a las numerosas burbujas que pueden observarse en la Fig. 4. En ella se muestra la apariencia general de las formulaciones y los laminados y se observan notables diferencias de color y rugosidad superficial (la variación del color será objetivamente analizada a partir de los datos instrumentales). Como puede verse, los procesos C y P+C generan productos de superficie lisa, mientras que el resto presentan irregularidades. Cuando se aplica vacío (V y P+V) la formulación experimenta una ebullición suave a baja temperatura casi hasta el final del secado, por lo cual el producto gelifica mientras algunas burbujas siguen formándose y otras colapsan, resultando en una estructura muy característica. En el resto de los casos, donde está involucrada la tecnología de microondas, también se produce ebullición pero a temperaturas de alrededor de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  o más. Esto hace que el producto se encuentre más fluido que lo que se espera hacia el final del proceso, presentando una ebullición más violenta con colapso más rápido de las burbujas, lo cual permite su nivelación en el molde mientras alcanza la temperatura ambiente y gelifica en su estructura definitiva. Esto resulta en superficies rugosas pero más compactas que las obtenidas por secado al vacío.



**Figura 4.** Aspecto de las formulaciones y laminados obtenidos por los diferentes procesos de deshidratación.

### V.3.2. Color instrumental

Para evaluar el efecto general del proceso sobre el color de las muestras se calculó el  $\Delta E_{2000}$  entre cada producto final y su formulación correspondiente. Como puede apreciarse en la Fig. 5, y en concordancia con lo observado visualmente (Fig. 4), los procesos con microondas ocasionaron los mayores cambios en el color.



**Figura 5.** Diferencia de color entre las formulaciones y los productos deshidratados.

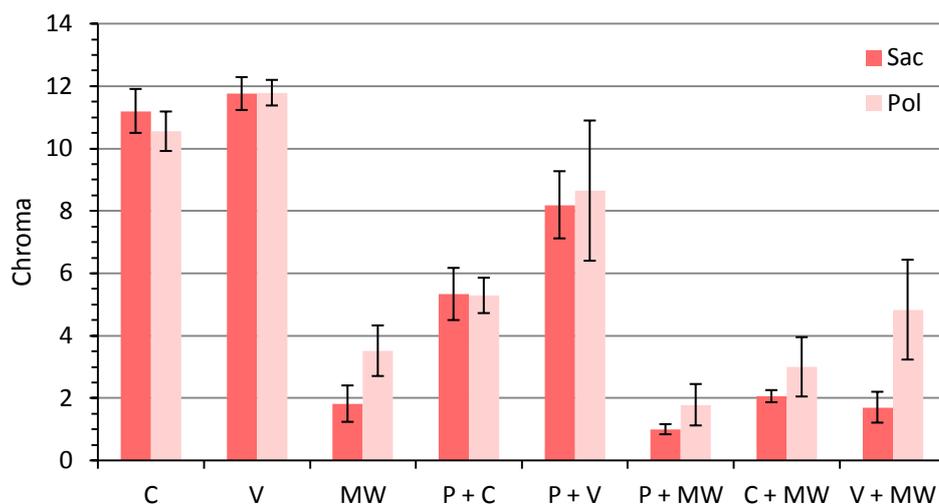
El parámetro  $\Delta E_{2000}$  sólo expresa la dimensión del cambio pero no su sentido, por lo que no es fácil interpretar si la muestra se oscurece o se aclara, o si se vuelve más roja o menos roja, por ejemplo. Por ello, para explicar de qué manera se modifica el color de las muestras, deben seleccionarse los parámetros que mejor representen lo observado visualmente. La Tabla 2 muestra los valores de los parámetros determinados experimentalmente. Dado que no se halló diferencia entre formulaciones ( $\alpha=0,05$ ), se promediaron los datos de ambas para cada método de secado. La luminosidad ( $L^*$ ) no mostró un comportamiento claro en función del método aplicado. Si bien las muestras sometidas a MW se ven notablemente oscurecidas, no se observa un decrecimiento en el valor de  $L^*$ . Incluso las formulaciones frescas mostraron valores ( $32,48 \pm 0,68$ ) menores a los de todos los laminados. Es decir que éste no es un parámetro adecuado para representar los cambios de color en estas muestras. La superficie parcialmente reflectiva de los laminados puede llevar a obtener valores muy similares de  $L^*$ , incluso para muestras que se perciben visualmente como más oscuras (CIE, 2011).

| Método | $L^*$               | $a^*$              | $b^*$             |
|--------|---------------------|--------------------|-------------------|
| C      | 39,62 <sup>bc</sup> | 9,51 <sup>a</sup>  | 5,25 <sup>b</sup> |
| V      | 42,06 <sup>a</sup>  | 10,18 <sup>a</sup> | 5,89 <sup>a</sup> |
| MW     | 37,99 <sup>cd</sup> | 2,47 <sup>de</sup> | 0,93 <sup>e</sup> |
| P+C    | 35,46 <sup>e</sup>  | 4,97 <sup>c</sup>  | 1,85 <sup>d</sup> |
| P+V    | 41,46 <sup>ab</sup> | 7,73 <sup>b</sup>  | 3,31 <sup>c</sup> |
| P+MW   | 36,28 <sup>de</sup> | 1,35 <sup>e</sup>  | 0,28 <sup>f</sup> |
| C+MW   | 38,56 <sup>cd</sup> | 2,34 <sup>de</sup> | 0,89 <sup>e</sup> |
| V+MW   | 39,44 <sup>bc</sup> | 3,14 <sup>d</sup>  | 0,90 <sup>e</sup> |

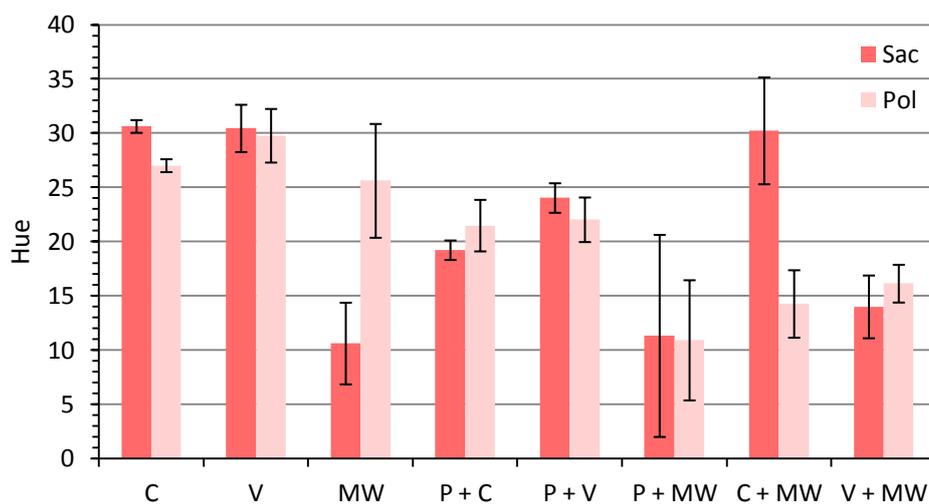
**Tabla 2.** Parámetros de color medidos en los laminados para cada método de secado. Los valores son promedios de 10 datos correspondientes a ambas formulaciones.

En este caso, el cambio de color no puede relacionarse con una pérdida de luminosidad, pero sí con una pérdida de cromaticidad. Esto queda demostrado al analizar los valores de  $a^*$  y  $b^*$ , que son significativamente menores en las muestras secadas por MW. Estos parámetros reflejan la forma en que las muestras se vuelven menos rojas y menos amarillas, correspondiéndose con una decoloración de los pigmentos del fruto, principalmente  $\gamma$ -caroteno, licopeno y antocianinas, que son sensibles al calor y al oxígeno (Artés et al., 2002). El oscurecimiento observado visualmente puede estar también asociado a la aparición de productos de caramelización y reacción de Maillard (Moss, 2002), especialmente en las formulaciones con sacarosa sometidas a microondas, que se ven más ennegrecidas que las de povidexrosa. En concordancia con esto, al analizar el *Chroma* ( $C^*$ ) pueden observarse diferencias entre formulaciones, con menores valores de  $C^*$  para LSac, particularmente cuando se aplican microondas con la densidad de potencia aquí utilizada (Fig. 6).

El parámetro *Hue* ( $h^*$ ) por su parte, mostró desvíos importantes en algunos casos y no tuvo un comportamiento fácilmente asociable a las observaciones visuales (Fig. 7). En todo caso, la diferencia entre el mayor y el menor de los valores angulares fue de 20 grados, en un rango en el que no llegan a apreciarse visualmente cambios de tonalidad.



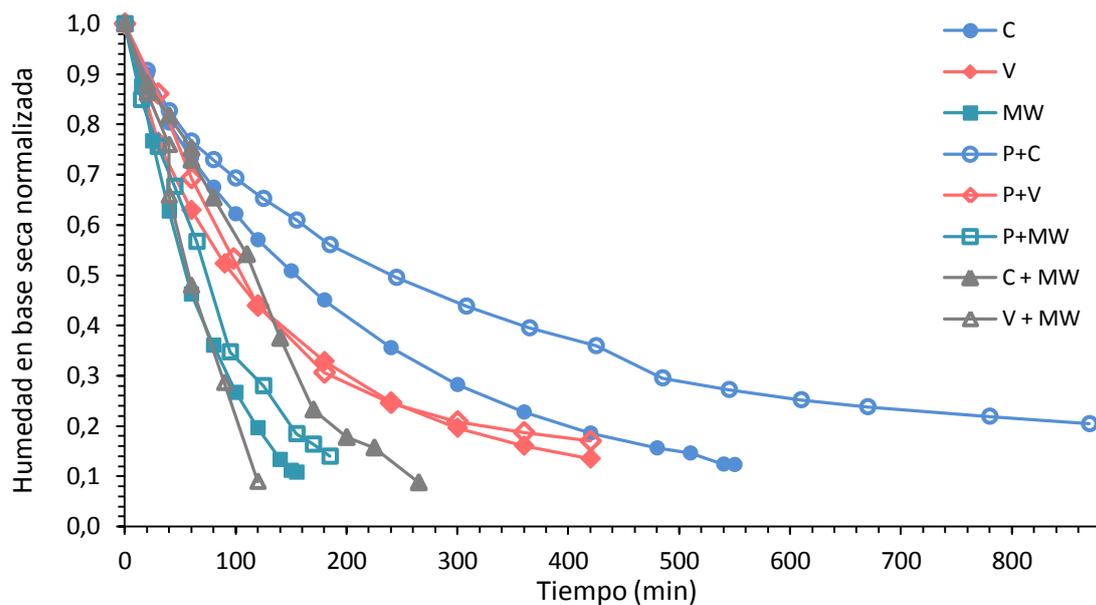
**Figura 6.** Valores de *Chroma* calculados para cada formulación y técnica de secado.



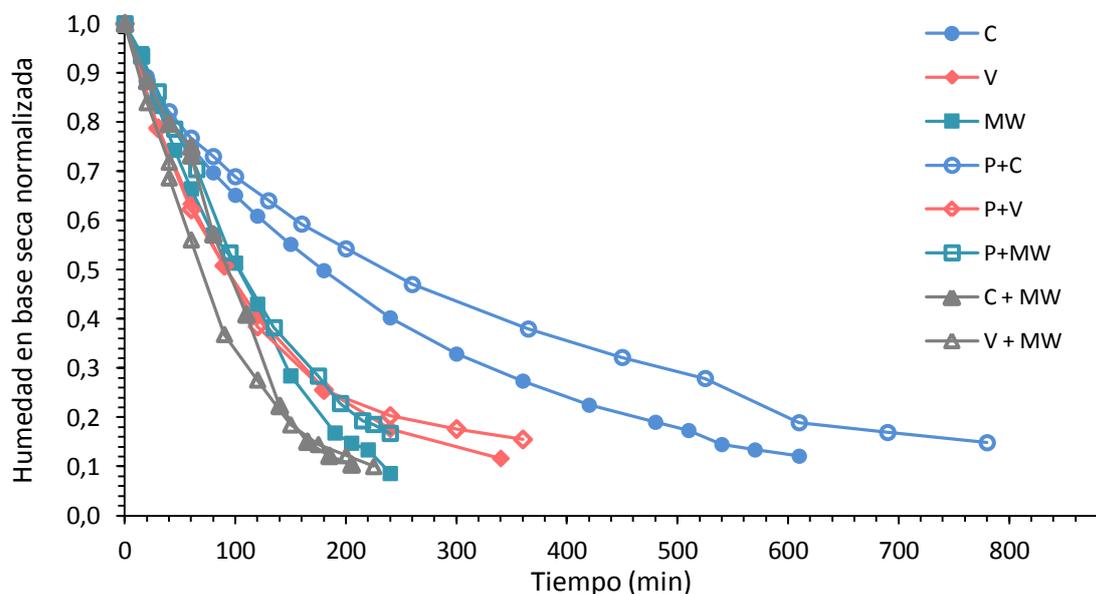
**Figura 7.** Valores de *Hue* calculados para cada formulación y técnica de secado.

### V.3.3. Cinéticas e historias térmicas

Las Figuras 8 y 9 muestran las cinéticas de secado (humedad en base seca normalizada, en función del tiempo) para cada método aplicado en ambas formulaciones.



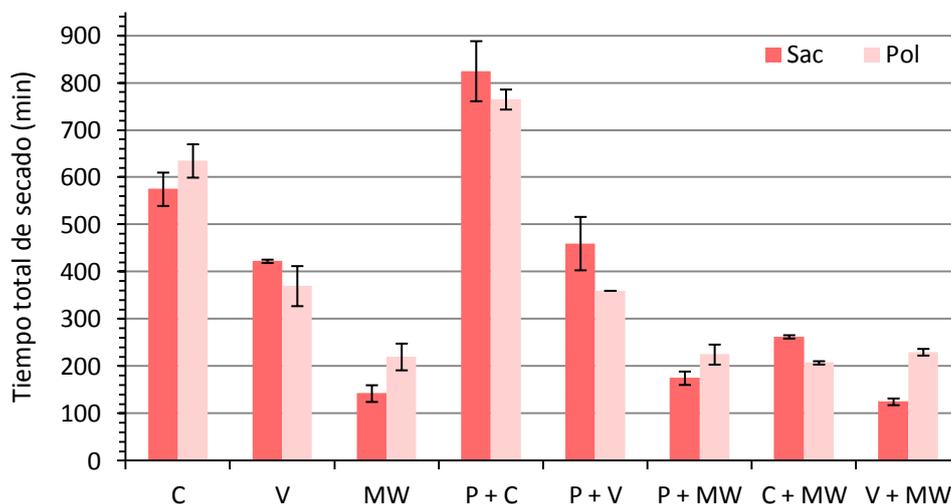
**Figura 8.** Humedad en base seca normalizada ( $W_n$ ) en función del tiempo ( $t$ ) para los métodos de secado aplicados a la formulación de sacarosa.



**Figura 9.** Humedad en base seca normalizada ( $W_n$ ) en función del tiempo ( $t$ ) para los métodos de secado aplicados a la formulación de povidexrosa.

Es evidente que las cinéticas de los procesos son muy diferentes e incluso se alcanzan a observar diferencias entre formulaciones para un mismo proceso. Sin embargo, en concordancia con las hipótesis planteadas, el análisis se va a focalizar sólo en los

tiempos totales de cada proceso. Puede observarse que dichos tiempos varían en un rango considerablemente amplio, entre 120 y 870 min. La Fig. 10 muestra los valores y sus desvíos para cada formulación y técnica de secado.



**Figura 10.** Tiempos totales de proceso para cada formulación y técnica de secado.

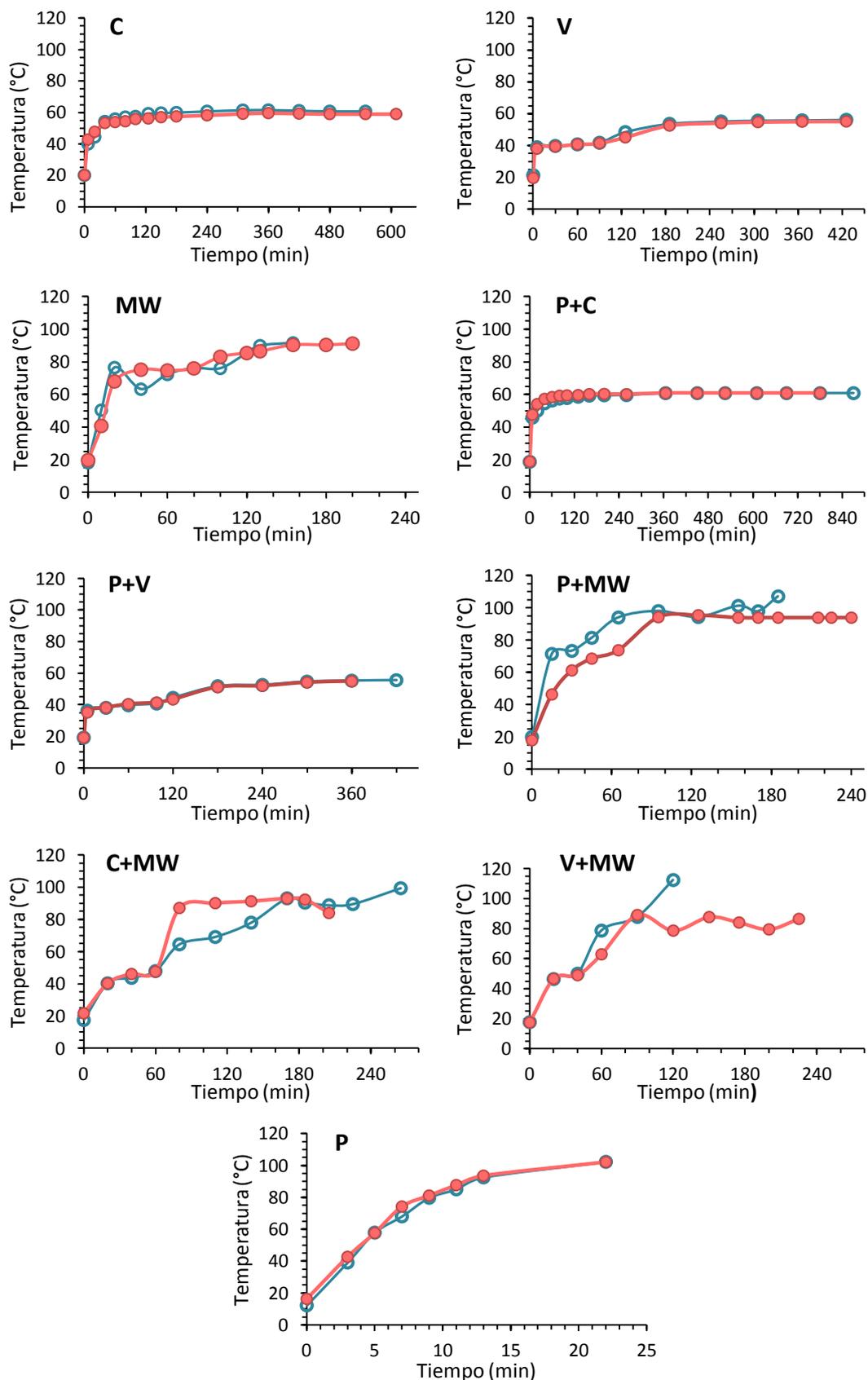
A partir de un análisis de varianza (ANOVA) bifactorial ( $\alpha=0,05$ ) se concluye que el tiempo total varía significativamente con el proceso aplicado pero no con la formulación, con lo cual el análisis se reduce a la comparación de los tiempos medios de cada proceso. El test de Tukey ( $\alpha=0,05$ ) arroja los resultados que se muestran en la Tabla 2.

| Proceso de secado | Tiempo (min)       | Desvío (min) |
|-------------------|--------------------|--------------|
| V + MW            | 177,5 <sup>a</sup> | 60,9         |
| MW                | 181,2 <sup>a</sup> | 48,7         |
| P + MW            | 200,0 <sup>a</sup> | 32,4         |
| C + MW            | 235,0 <sup>a</sup> | 31,9         |
| V                 | 396,2 <sup>b</sup> | 39,0         |
| P + V             | 410,0 <sup>b</sup> | 66,3         |
| C                 | 605,0 <sup>c</sup> | 45,1         |
| P + C             | 795,0 <sup>d</sup> | 52,0         |

**Tabla 2.** Tiempos medios para la obtención de geles pécticos a partir de los distintos métodos de secado. Supraíndices iguales indican medias iguales.

Como puede verse, todos los procesos que involucran tecnología de microondas son los más rápidos. La preconcentración tuvo un efecto negativo para el método convectivo, mientras que no tuvo efecto para las tecnologías de vacío y microondas. Por su parte, la etapa final de microondas aplicada luego de la convección y del vacío, logró reducir los tiempos totales de proceso respecto de las tecnologías de convección y vacío respectivamente.

Para hacer una adecuada discusión de estos resultados es necesario analizar en paralelo las historias térmicas de las muestras, las cuales se muestran en la Fig. 11. Los procesos en los que la muestra alcanza las mayores temperaturas, resultaron ser aquellos que involucran microondas, lo cual explica que se trate de los más rápidos. Por otro lado también son los que presentan más irregularidades en sus historias térmicas y mayores diferencias entre formulaciones. Esto se debe a que el equipo de microondas no cuenta con un sistema de control de temperatura de producto y los pulsos aplicados no son suficientes para evitar el sobrecalentamiento de la muestra. En la preconcentración también se alcanzaron altas temperaturas, pero durante tiempos reducidos. Las historias térmicas para convección y vacío no se vieron afectadas por la preconcentración, mientras que las muestras deshidratadas por microondas se calentaron más rápido luego de ser preconcentradas. La máxima temperatura alcanzada en C y V no es la misma, debido a que la calidad de la transferencia de calor es diferente a igual temperatura de operación. En convección se alcanzan los 60 °C nominales, mientras que en vacío se llega a 56 °C. Sin embargo, el mecanismo de deshidratación consiste en la difusión de agua líquida en el primer caso, y en la difusión de vapor con ebullición en el segundo. Esto explica el menor tiempo requerido para los procesos V y P+V en relación a C y P+C. Por último, resulta interesante analizar por qué el preconcentrado enlentece el secado convectivo (a pesar de no alterar su historia térmica) mientras que no afecta a los secados por vacío y microondas. Por un lado debemos considerar que, durante el secado convectivo, ocurre un fenómeno denominado “case hardening” (formación de costra) debido a que la velocidad con que se deshidrata la superficie de la muestra no logra ser equiparada por la velocidad con que difunde el agua hacia la superficie, dando lugar a colapso estructural superficial con reducción del tamaño de poros. Este efecto, que restringe la velocidad de secado,

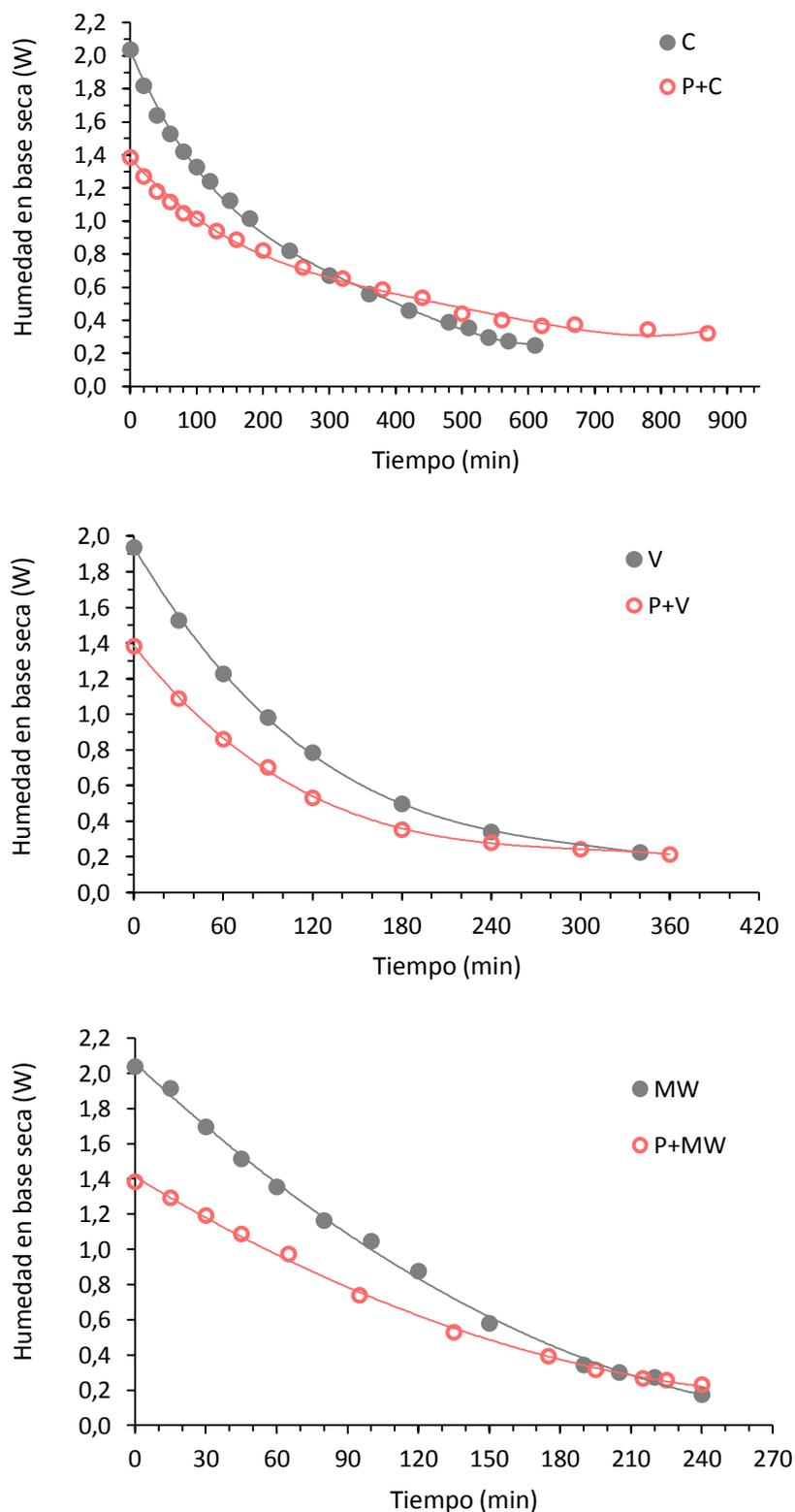


**Figura 11.** Historias térmicas de FSac (—○—) y FPol (—●—) durante los procesos estudiados. Se incluye la historia térmica registrada durante la preconcentración (P).

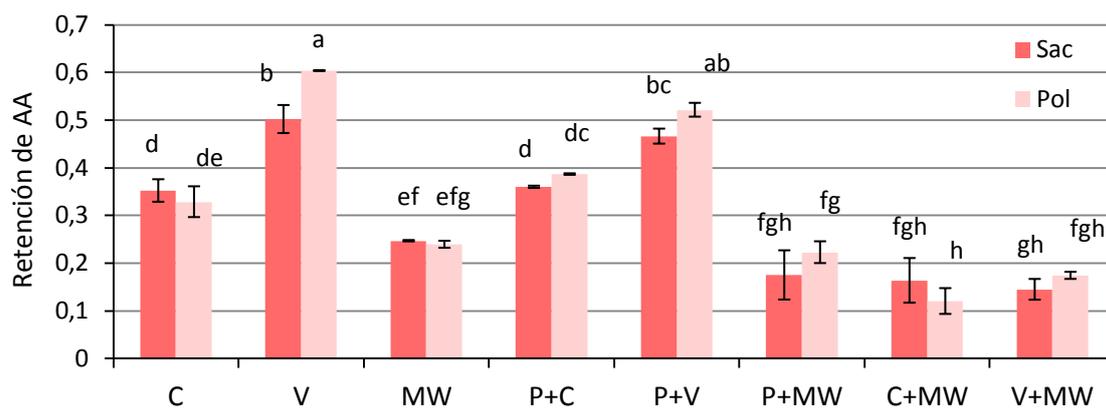
no se produce en los equipos de vacío o microondas porque el movimiento del vapor es rápido y el burbujeo en la superficie es continuo, casi hasta el final del proceso. Por otro lado, al partir de una formulación preconcentrada, con menor humedad, disminuye la fuerza impulsora inicial de secado. Es decir que se parte de una situación en que la superficie de la muestra está menos húmeda y la difusión es más lenta que cuando se deshidrata la formulación fresca, con lo cual se acentúa el efecto del “case hardening”. Esto explicaría que el tiempo requerido para el secado convectivo de la formulación preconcentrada sea considerablemente mayor al de la formulación fresca, aun cuando se requiere remover una masa de agua menor. Por último, la preconcentración también afecta la fuerza impulsora inicial en los secados al vacío y con microondas (como se observa en las Figuras 8 y 9), pero, en ausencia del fenómeno de “case hardening”, esto se compensa con la menor masa de agua a ser removida del sistema, con lo cual el tiempo de proceso no se ve afectado. Para una mejor comprensión de lo antes mencionado, la Fig. 12 muestra las cinéticas con y sin preconcentración, en unidades de humedad en base seca no normalizada, para poder apreciar las diferencias en el valor inicial de humedad. Dado que lo descrito se observó en ambas formulaciones, sólo se muestran las cinéticas para povidona a modo ilustrativo.

#### V.3.4. Retención de ácido ascórbico

Para el análisis de la calidad nutricional se evaluó la retención de ácido ascórbico luego de la deshidratación, es decir que se trabajó con valores relativos, que son útiles a fines comparativos. Sin embargo, es importante mencionar la cantidad absoluta de ácido ascórbico presente en las formulaciones, para tomar dimensión del aporte nutricional de los laminados en relación a otros alimentos. Ambas formulaciones contienen alrededor de  $3,5 \pm 0,2$  mg de AA/g de masa seca (valor medio de 20 tandas preparadas para los ensayos de este Capítulo). En la Fig. 13 pueden apreciarse los valores medios de retención de ácido ascórbico para ambas formulaciones, luego de cada proceso de secado.



**Figura 12.** Humedad en base seca ( $W$ ) en función del tiempo ( $t$ ) para los procesos con y sin preconcentración, correspondientes a la formulación de povidona.



**Figura 13.** Retención de ácido ascórbico para ambas formulaciones, luego de cada proceso de secado. Supraíndices iguales indican medias iguales.

Los valores de retención se calcularon como la relación entre la masa de ácido ascórbico en el producto final y la hallada en la formulación correspondiente. El análisis de varianza (ANOVA) bifactorial ( $\alpha=0,05$ ) reveló que tanto el proceso de secado como la formulación influyen sobre la retención nutricional, e incluso interaccionan significativamente, por lo que es necesario evaluar el efecto combinado de ambos factores. Para ello se aplicó un test de Tukey ( $\alpha=0,05$ ). En primer lugar, sólo se observan diferencias entre formulaciones para el secado al vacío, siendo mayor la retención en la formulación de povidona. Si atribuimos esta diferencia al método (ya sea por mecanismo de secado o por condiciones de temperatura o presión parcial de oxígeno) sería esperable que sucediera lo mismo para P+V, dado que la retención no difiere ( $\alpha=0,05$ ) entre las formulaciones preconcentradas ( $0,9355 \pm 0,0386$ ). Sin embargo, ningún otro método de secado mostró diferencias en la retención de ácido ascórbico entre formulaciones. Además, la diferencia hallada en vacío (que es  $0,1016$ ) se aproxima al rango del mayor desvío standard del grupo ( $\pm 0,0517$ ). También debe mencionarse que el proceso explica el 95,8% de la variabilidad de los datos, mientras que la formulación explica menos del 1%. Considerando todo lo anterior, se concluye que las formulaciones no presentan un efecto importante, siendo el método de secado el factor que afecta principalmente la retención nutricional.

Cuando se comparan, entonces, los métodos, es notable el efecto del oxígeno sobre la degradación del ácido ascórbico, que se evidencia por una mayor retención en el

secado al vacío respecto del proceso convectivo a la misma temperatura, para ambas formulaciones. Lo mismo se observa para los productos preconcentrados (P+V presenta mayor retención que P+C). Este efecto deja de observarse cuando se comparan C+MW y V+MW, debido a que C y V se aplican por cortos tiempos, en los que no alcanza a diferenciarse su efecto sobre el ácido ascórbico, y la etapa final de microondas es la que determina la mayor pérdida nutricional. Las retenciones en la primera etapa no difieren ( $\alpha = 0,05$ ) y son  $0,8490 \pm 0,0842$  (para 60 min de C) y  $0,8497 \pm 0,0740$  (para 40 min de V). Luego la retención cae hasta alrededor de 0,15 en ambos casos. Es decir que, la reducción lograda en el tiempo de proceso con la etapa final de secado por microondas, no fue suficiente para compensar el daño térmico ocasionado por las altas temperaturas alcanzadas. Todos los procesos que involucraron microondas, en los niveles de potencia aplicados aquí, fueron en general los que resultaron en menores retenciones de ácido ascórbico. Sin embargo la preconcentración, que también involucró altas temperaturas, no afectó la retención final en ningún caso, es decir que no hubo diferencias entre C y P+C, entre V y P+V ni entre MW y P+MW. Esto puede explicarse por los reducidos tiempos de aplicación, que fueron de apenas 22 minutos, permitiendo compensar los efectos tiempo-temperatura sobre la calidad nutricional.

#### V.4. Conclusiones

Se compararon ocho procesos de secado diseñados en base a diversas tecnologías y sus combinaciones, en busca de un proceso alternativo al tradicional secado convectivo, con el objetivo de lograr una reducción en los tiempos de proceso y/o una mejora en la retención nutricional del producto final.

La aplicación de vacío presenta dos ventajas sobre la convección, requiriendo menor tiempo y mostrando mayor retención de ácido ascórbico. Esto justifica una comparación a nivel de producción, considerando aspectos económicos, que se puede abordar en trabajos posteriores.

La tecnología de microondas fue muy efectiva en el aspecto cinético, pero la dificultad para controlar la temperatura del producto ocasionó las mayores pérdidas de calidad, no sólo nutricional sino también organoléptica, afectando negativamente el color del producto.

Durante la preconcentración, el efecto del corto tiempo prevaleció sobre el de la alta temperatura, por lo cual la calidad del producto sólo se vio afectada por la tecnología aplicada posteriormente. Sin embargo, a pesar de la cantidad de agua evaporada en la preconcentración, no se logró en ningún caso reducir los tiempos de proceso y, por tanto, tampoco se mejoró la retención final de ácido ascórbico.

Los procesos V y P+V generaron productos de características físicas aceptables, con la mayor retención de ácido ascórbico, en menores tiempos que los insumidos por C y P+C. Dado que la preconcentración no conduce a ninguna ventaja adicional, el método recomendado para generar los geles pécticos de rosa mosqueta es el secado al vacío.

## V.5. Referencias

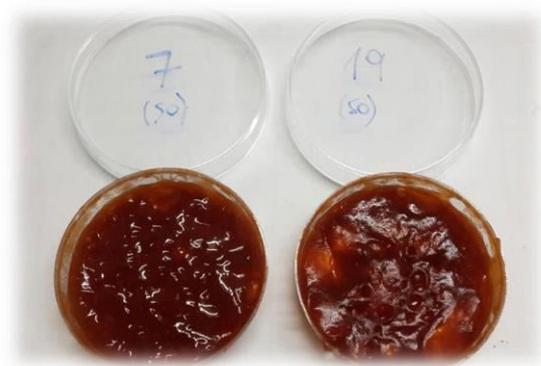
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1998). *Official Methods of Analysis*, 16º ed. AOAC International, Gaithersburg, USA.
- Artés, F., Mínguez, M.I. y Hornero, D. (2002). Analysing changes in fruit pigments. En *Colour in food – Improving quality*. Editor: D.B. MacDougall. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., Concellón, A. y Giner, S.A. (2013) Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and Bioproducts Processing* 91, 310-318.
- CIE (2001). CIE technical report: Improvement in industrial colour-difference evaluation. CIE Pub No 142-2001. Commission Internationale de l'Éclairage, Vienna.
- CIE (2011). Specification of Colour Appearance for Reflective Media and Self-Luminous Display Comparisons. CIE 195:2011. ISBN 978 3 901906 93 0.

- Figiel, A. (2010) Drying kinetics and quality of beetroots dehydrated by combination of convective and vacuum-microwave methods. *Journal of Food Engineering* 98, 461-470.
- Goula, A.M. y Adamopoulos, K.G. (2006). Retention of ascorbic acid during drying of tomato halves and tomato pulp. *Drying Technology* 24, 57-64.
- Greensmith, M. (1998). *Practical Dehydration*, 2º ed. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- Hemis, M., Choudhary, R., Gariépy, Y. y Raghavan, V.G.S. (2015). Experiments and modelling of the microwave assisted convective drying of canola seeds. *Biosystems Engineering* 139, 121-127.
- 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.
- Leiva Diaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S. (2009). Apple pectic gel produced by dehydration. *Food Bioprocess Technology* 2(2), 194-207.
- Luo, M.R., Cui, G. y Rigg, B. (2001) The development of the CIE 2000 colour difference formulae: CIEDE2000. *Color Research and Application*, 26, 340-350.
- Maskan, M. (2001). Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering* 48(2), 177-182.
- Mejia-Meza, E., Yanez, J., Davies, N., Rasco, B., Younce, F., Remsberg, C. y Clary, C. (2008). Improving nutritional value of dried blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) combining microwave-vacuum, hot-air drying and freeze drying technologies. *International Journal of Food Engineering* 4(5), Art. 5.
- Moss, B.W. (2002). The chemistry of food colour. En *Colour in food – Improving quality*. Editor: D.B. MacDougall. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- 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.

- Orsat, V., Yang, W., Changrue, V. y Raghavan, G.S.V. (2007) Microwave-assisted drying of biomaterials. *Trans IChemE, Part C, Food and Bioproducts Processing*, 85(C3), 255–263.
- Sablani, S.S. (2006). Drying of fruits and vegetables: retention of nutritional/functional quality. *Drying Technology* 24, 123-135.
- Velić, D., Planinić, M., Tomas, S. y Bilić, M. (2004). Influence of airflow velocity on kinetics of convection apple drying. *Journal of Food Engineering* 64(1), 97-102.
- Zhang, H. y Datta, A.K. (2001). Electromagnetics of microwave heating: magnitude and uniformity of energy absorption in an oven. En *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*. Editores: A.K. Datta y R.C. Anantheswaran. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Zhang, M., Tang, J., Mujumdar, A.S. y Wang, S. (2006). Trends in microwave-related drying of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology* 17, 524-534.

# CAPÍTULO VI

## CINÉTICAS DE SECADO AL VACÍO A DISTINTAS TEMPERATURAS



## VI.1. Introducción

Los alimentos son matrices multicomponentes de variada estructura y composición, y su deshidratación es un proceso complejo que involucra la transferencia simultánea de materia y energía, que ocurre a su vez acompañada de cambios físicos y químicos en la matriz. La obtención de datos experimentales de las variables relevantes del proceso y su modelado matemático constituyen etapas importantes para comprender, predecir y comparar estos fenómenos en diferentes matrices y condiciones de procesamiento.

Según lo concluido en el [Capítulo V](#), el método de deshidratación más aconsejable para la producción de laminados de rosa mosqueta es el secado al vacío, ya que genera productos con la mejor calidad organoléptica y nutricional (menor *Chroma* y mayor retención de ácido ascórbico) en un tiempo de proceso 35% menor al requerido por el secado convectivo. De acuerdo a los resultados previos, la obtención de geles deshidratados al vacío a partir de las formulaciones de sacarosa (FSac) y povidona (FPol) demanda un tiempo de proceso similar, resultando en productos con la misma actividad acuosa, igual cromaticidad, pero distinta retención de ácido ascórbico (AA), que es mayor en FPol. Esta diferencia no puede atribuirse directamente a la formulación, dado que, entre ocho métodos de secado evaluados, sólo se observó para el secado al vacío. Por lo tanto, en el presente Capítulo se propone estudiar este proceso en detalle, determinando simultáneamente la cinética de secado, la historia térmica del producto y la cinética de degradación del AA en cada formulación, como indicador de calidad durante el proceso. A su vez, se decide evaluar el efecto de la temperatura de bandeja, variándola entre 40 y 70 °C, ya que los datos obtenidos hasta el momento para secado al vacío, corresponden sólo a 60 °C.

A diferencia de los alimentos de baja humedad como oleaginosas o cereales, donde la transferencia de calor es considerablemente más rápida que la de materia, en frutas, vegetales y otros productos de alta humedad es importante determinar la historia térmica que experimenta la muestra, ya que su temperatura se encuentra bastante por debajo del valor asintótico durante gran parte del proceso, sobre todo en condiciones de vacío parcial, como se comprobó en el [Capítulo V](#) para las formulaciones de rosa mosqueta. Con respecto al contenido de humedad, el uso de

modelos teóricos con base física brinda información útil para describir mecanismos de secado, así como para cuestiones más aplicadas como la predicción de los tiempos de proceso, lo cual está relacionado con el diseño de secadores (Ratti, 2001; Crapiste y Rotstein, 1997). Sin embargo, estos modelos no suelen predecir muy satisfactoriamente las cinéticas de secado al vacío (Richter Reis, 2014), por lo que muchos autores los utilizan para determinar parámetros de transferencia de masa, aunque suelen emplear otros modelos empíricos para predecir el contenido de humedad en función del tiempo (Ashraf y col., 2012; Jena y Das, 2007; Amellal y Benamara, 2008; Lee y Kim, 2009). Finalmente, en lo que respecta a la degradación de AA en condiciones de vacío, suelen aplicarse ecuaciones de cinética de reacción, generalmente de primer y segundo orden (Santos y Silva, 2008; Singh y col., 1976; Lin y Agalloco, 1979). En el caso del secado, donde tanto el contenido de humedad como la temperatura del producto varían con el tiempo, la complejidad de la determinación de parámetros cinéticos de calidad es mucho mayor que en los casos isotérmicos y de contenido de humedad constante. Considerando lo anterior, se propone como objetivo de este Capítulo utilizar modelos de transferencia de calor y materia, y de predicción de calidad que dependerán entre sí (acoplamiento), para describir los fenómenos que ocurren durante el secado al vacío de las formulaciones de rosa mosqueta. La posibilidad de modelar la cinética de degradación de AA considerando las variaciones simultáneas de humedad y temperatura, constituye una herramienta valiosa para explicar los resultados experimentales y predecir la variación de calidad en distintas condiciones de secado.

## VI.2. Materiales y métodos

### VI.2.1. Arreglo experimental

En primer lugar, se descongeló y homogeneizó una masa de pulpa de rosa mosqueta suficiente para obtener la totalidad de las muestras, y se la dividió en dos fracciones para preparar las formulaciones con sacarosa (FSac) y con povidexrosa (FPol). Las mismas se mantuvieron refrigeradas a 4 °C durante 24 horas, para luego ser deshidratadas al vacío, en el equipo ya descrito en la Sección 2.2. del Capítulo IV. Se

operó a una presión de 5 kPa con distintas temperaturas de bandeja: 40, 50, 60 y 70 °C, por un tiempo fijo de 8 horas en todos los casos. Se diseñó el experimento de modo que, en cada tanda de secado, se deshidrataran a la vez ambas formulaciones, realizando el proceso por duplicado para cada temperatura de bandeja. En esta ocasión no se deshidrataron las muestras hasta un valor determinado de actividad acuosa, sino que se observó la variación de humedad, temperatura y contenido de AA en las muestras durante 8 horas de proceso, tomando los siguientes tiempos fijos de muestreo (en minutos): 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480.

### VI.2.2. Registro de humedad y temperatura del producto en función del tiempo

Para facilitar el muestreo a distintos tiempos durante el secado, se utilizaron cajas de Petri plásticas de 4,8 mm de diámetro interno. Para cada tanda de secado se rotularon y pesaron 24 bases con sus correspondientes tapas. En 12 de ellas se colocó FSac y en las otras 12, FPol. La masa de formulación requerida para un espesor inicial de 6 mm (medido mediante calibre digital) fue de 12 g por caja. Una vez cargadas todas las muestras, y habiendo registrado las masas exactas de cada base con su tapa y de la formulación cargada en cada una, se colocaron en la estufa precalentada las 24 bases destapadas. Inmediatamente se activó la bomba de vacío y se contabilizó el tiempo a partir del momento en que la presión alcanzó los 5 kPa (lo cual ocurre en pocos minutos). Diez de las 12 muestras de cada formulación fueron retiradas a los tiempos de muestreo ya fijados, mientras que, en las restantes, se fijaron termocuplas tipo K conectadas a un adquisidor de datos ADQ16 2.03 (Biloba Ingeniería, Argentina) para registrar la temperatura por duplicado en cada tanda de secado (obteniendo 4 réplicas para cada temperatura de bandeja). En cada tiempo de muestreo (excepto el tiempo 0) se tomaron los datos de temperatura del producto y luego se interrumpió el vacío por unos pocos segundos para retirar de la estufa una muestra de cada formulación. Las cajas retiradas se cubrieron con sus correspondientes tapas y se pesaron luego de alcanzar la temperatura ambiente. Una vez registrada la masa, se sellaron con Parafilm y se almacenaron a -80 °C para la posterior determinación del contenido de ácido ascórbico. La humedad correspondiente a cada tiempo de muestreo se calculó por

balance de masa, en base a las pesadas. Los valores de humedad así calculados, se corroboraron luego por determinación gravimétrica en las muestras almacenadas, al momento de tomar las alícuotas para la determinación de AA. De este modo se obtuvieron duplicados de  $W$  por cada tanda de secado (4 réplicas para cada temperatura de bandeja).

Para los datos correspondientes al tiempo 0, se reservó una caja de cada formulación que no ingresó a la estufa. En ella se midió por duplicado la temperatura del producto justo antes de comenzar el secado; luego se selló la caja con Parafilm y se almacenó a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  para determinar el contenido de ácido ascórbico. La humedad inicial de las formulaciones se determinó por duplicado para cada tanda de secado, en un analizador de humedad Mettler LP16 fijado a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar peso constante, según el método de la AOAC 984.25 (AOAC, 1998).

### VI.2.3. Determinación del contenido de ácido ascórbico en función del tiempo

Las muestras almacenadas a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  se retiraron del freezer y se mantuvieron selladas hasta alcanzar temperatura ambiente. Luego se abrieron, se homogeneizaron (aquellas que no estaban gelificadas) y se tomó una alícuota para la determinación de humedad y otra para la cuantificación del AA. Se utilizaron los procedimientos de extracción y análisis ya descritos en la Sección 2.12. del Capítulo V, obteniendo duplicados para cada temperatura de bandeja. Los resultados se expresaron en mg de ácido ascórbico/g masa seca.

### VI.2.4. 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:

$$W_{ad} = \frac{W - W_e}{W_0 - W_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_m t}{4 e_0^2}\right) \quad (1)$$

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  $D_m$  ( $m^2/s$ ) 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:

$$W = W_0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^9 \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_m t}{4 e_0^2}\right) \quad (2)$$

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

$$\frac{dW}{dt} = W_0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^9 \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_m t}{4 e_0^2}\right) \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_m}{4 e_0^2}\right) \quad (3)$$

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

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

donde  $D_0$  ( $m^2/s$ ) 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  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) es la temperatura del producto. Las Ecuaciones (2) y (3) son funcionalmente adecuadas porque la posible reducción de  $D_m$  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  $D_m/e\theta^2$  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  $T(^{\circ}\text{C})$ :

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

En esta ecuación diferencial,  $h_{eff}$  ( $\text{W}/\text{m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) representa un coeficiente efectivo de transferencia de calor entre el producto y el equipo,  $\rho_{s0}$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) es la masa seca referida al volumen inicial, mientras que  $c_p$  ( $\text{J}/\text{kg de masa seca } ^{\circ}\text{C}$ ) es el calor específico del producto y  $L_w$  ( $\text{J}/\text{kg}$ ), 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:

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

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:

$$-\frac{dQ}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{aq}}{R(T+273.15)}\right) Q^{(n_1+n_2T_b)} \quad (6.1)$$

donde  $E_{aq}$  (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):

$$k_0 = k_1 + k_2W \quad (6.2)$$

### VI.2.5. Método de ajuste

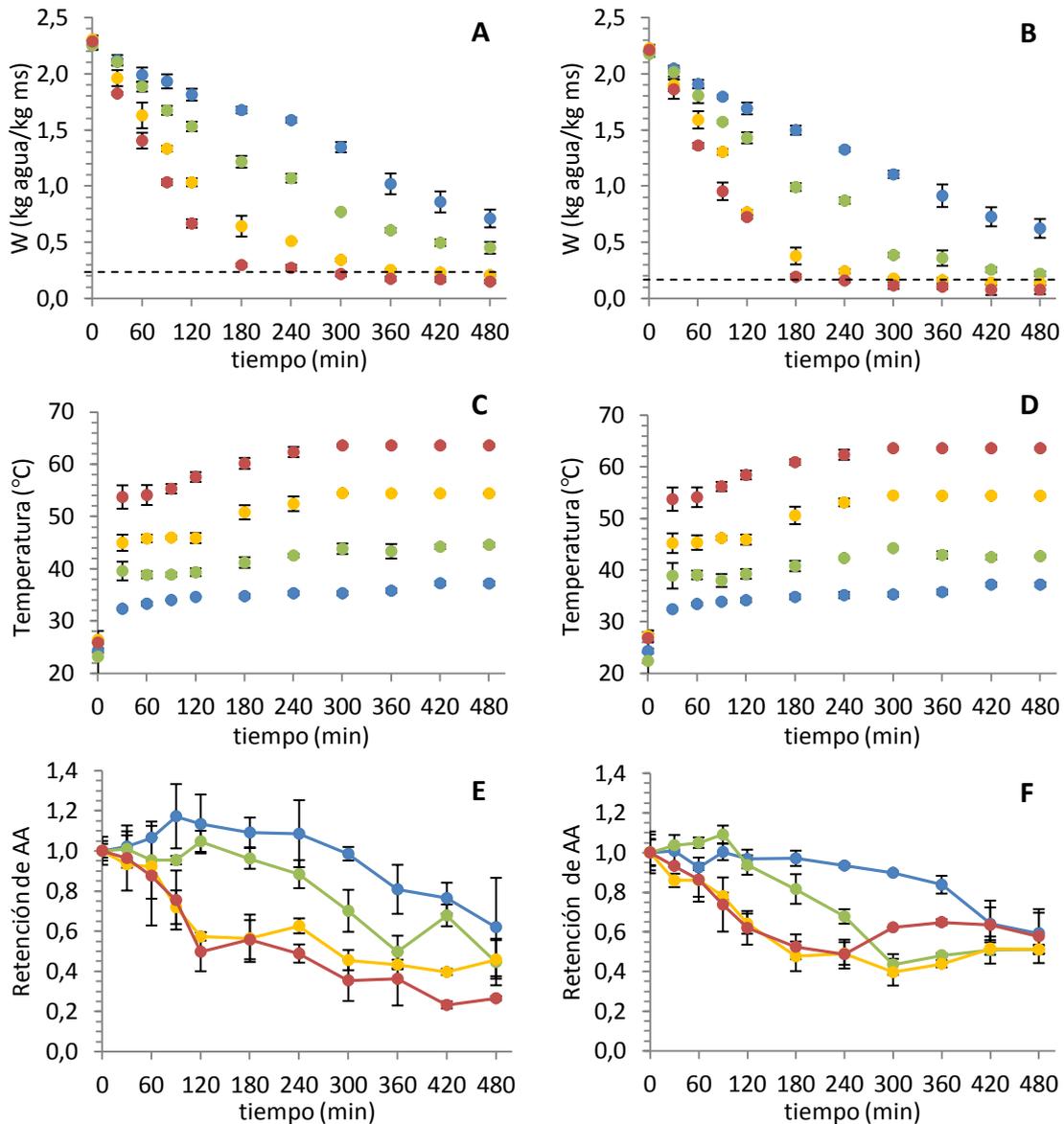
El ajuste de los parámetros de las ecuaciones diferenciales implica un problema inverso, que no puede resolverse por los métodos convencionales de ajuste de parámetros para ecuaciones integrales. En este trabajo, tanto el proceso de integración del sistema de ecuaciones diferenciales, como el de optimización de los parámetros, se realizaron mediante el software *OptiPa* (Hertog y col., 2007). El objetivo fue la determinación de los parámetros  $D_0$ ,  $E_a$ ,  $h_{eff}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $E_{aq}$ ,  $n_1$  y  $n_2$

mediante ajuste por cuadrados mínimos, entre los valores integrados numéricamente según el modelo (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). 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 del tiempo. Esta secuencia se repite para tiempos crecientes hasta alcanzar la duración del experimento ( $t_f = 28800$  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 suma de los residuos al cuadrado (SRC) para cada variable dependiente. En función de estos valores, se pone en funcionamiento un programa de optimización *lsqnonlin*, que va estimando nuevos valores de los parámetros a partir de los valores anteriores y las SRC, 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 suma de cuadrados de las desviaciones entre los valores experimentales y calculados alcanza un valor mínimo.

### VI.3. Resultados y Discusión

#### VI.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 povidextrina (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  $a_w$  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).

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 (ó 60 minutos para  $T_b = 40$  °C). 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 curvas,  $\alpha=0,05$ ). 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  $T_b$  en FPol. Los valores correspondientes a FSac tampoco difieren significativamente (test de Tukey,  $\alpha = 0,05$ ) excepto para el secado a 70 °C (0,27). 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 % (Pirone y col., 2007; Erenturk y col., 2005).

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.

### VI.3.2. Resultados del modelado matemático

En la práctica, un sistema de tres ecuaciones diferenciales con parámetros que a su vez dependen de las incógnitas del problema (sobre todo de  $T$  y de  $W$ ) constituye un

problema inverso de formidable complejidad, especialmente dificultoso para obtener un mínimo absoluto de la combinación de sumas de residuos al cuadrado, y parámetros que mantengan coherencia de significado. Considérese que se integran numéricamente 3 ecuaciones diferenciales y se resuelve a posteriori, en el módulo de optimización, un sistema de ecuaciones no lineales con 8 incógnitas (los parámetros) cuya resolución es iterativa y puede no converger. Por lo tanto, se hicieron algunas suposiciones que se juzgaron razonables: (I) la variación de calidad  $Q$  depende de los fenómenos de transferencia de calor y materia. (II) Éstos, a su vez, son interdependientes pero no dependen de  $Q$ .

De esta forma se logró aislar un primer problema de ecuaciones diferenciales acopladas (Ec. (3)-(5)). Aun así subsistieron inconvenientes con la suma de los residuos cuadrados combinados. Si se elegía ajustar según la suma de cuadrados del contenido de humedad, ésta curva se predecía aceptablemente, no así la de temperatura y viceversa. Cuando se eligió una suma de residuos combinados, ponderados cada uno por la inversa de la varianza de los datos experimentales (Torrez Irigoyen y Giner, 2017), el resultado no fue realmente satisfactorio para ninguna de las dos curvas.

En consecuencia, se decidió hacer un ajuste de la Ec. (2) a los datos de  $W$  vs  $t$  para las cuatro temperaturas de bandeja, usando un software de ajuste convencional (Systat, 2007). El coeficiente de difusión  $D_m$  en la Ec. (2) se sustituyó por la Ec. (7) que expresa su correlación con la temperatura de bandeja  $T_b$ , mediante la ecuación de Arrhenius:

$$D_m = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_b+273,15)}\right) \quad (7)$$

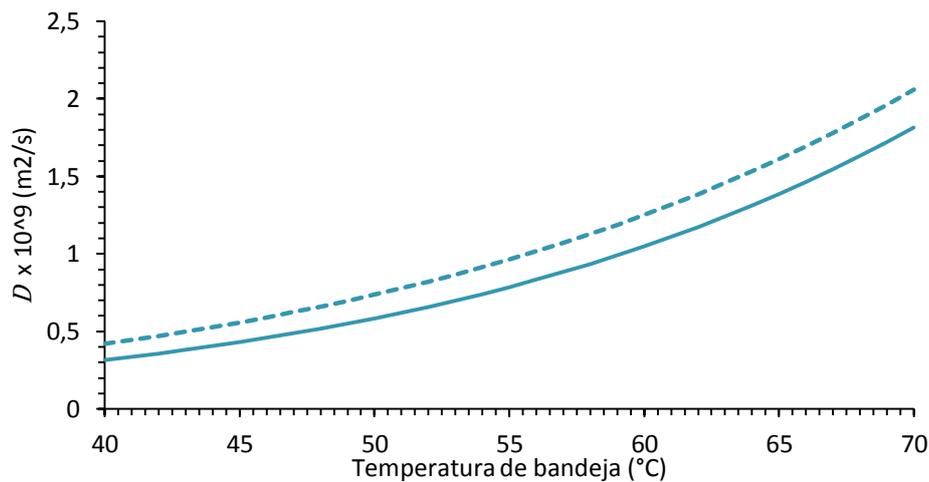
Así se ajustó un valor de  $D_0$  y  $E_a$  para cada formulación de rosa mosqueta (ver Tabla 1). Luego, en el software *OptiPa*, se utilizó la Ec. (3) junto a la correlación de Arrhenius (Ec. (7)) como modelo predictivo (sólo se integró) junto a la Ec. (5), ajustándose solamente el parámetro  $h_{eff}$ . Es decir, la ecuación diferencial de calor se integró simultáneamente a la de materia, mientras se optimizaba el parámetro  $h_{eff}$ , usando como criterio sólo la suma de residuos cuadrados de la curva de temperatura. El valor óptimo de  $h_{eff}$  para cada formulación se muestra en la Tabla 1.

Finalmente, las ecuaciones diferenciales de humedad y temperatura se utilizaron predictivamente (sólo se integraron) para determinar, por integración seguida de optimización, en forma iterativa, los parámetros de la ecuación de calidad ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $E_{aq}$ ,  $n_1$  y  $n_2$ ). 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. Los valores de todos los parámetros ajustados pueden verse en la Tabla 1.

| Modelo        | Parámetro                       | Valor ajustado        |                       |
|---------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|               |                                 | FSac                  | FPol                  |
| Ec. (2) y (7) | $D_0$ (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                 |
|               | $n_1$                           | 6,07x10 <sup>-5</sup> | 8,99x10 <sup>-5</sup> |
|               | $n_2$                           | 0,0278                | 0,0295                |
|               | $r^2$                           | 0,8790                | 0,8520                |

**Tabla 1.** Valores ajustados para los parámetros de las ecuaciones que predicen la humedad, temperatura y calidad del producto durante el secado al vacío.

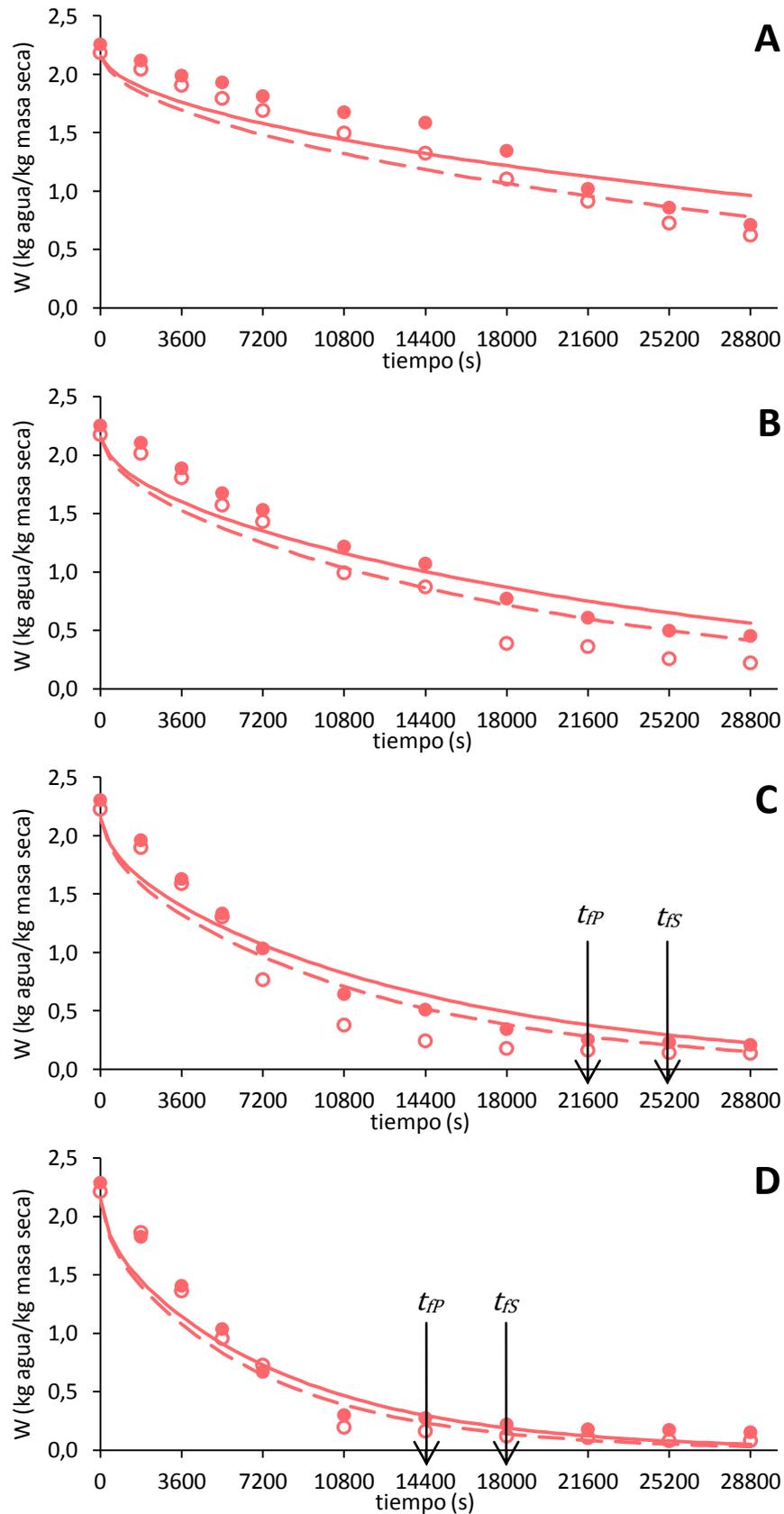
La Fig. 2 muestra los valores predichos para el coeficiente de difusión del agua ( $D_m$ ) en ambas matrices, en función de la temperatura de bandeja. Para cualquier  $T_b$ , el valor de  $D_m$  correspondiente a FPol es mayor que el de FSac, lo cual se corresponde con la mayor velocidad de secado observada experimentalmente para FPol. Recuérdese que, en el [Capítulo V](#), no se encontró un efecto significativo de la formulación en el tiempo final de secado. Las cinéticas por duplicado fueron suficientes para detectar diferencias entre los ocho procesos de secado, pero no entre FSac y FPol. En el presente Capítulo, el diseño experimental con 4 replicados revela el efecto de la formulación en la velocidad de secado, lo que implica diferentes tiempos finales de proceso para FSac y FPol.



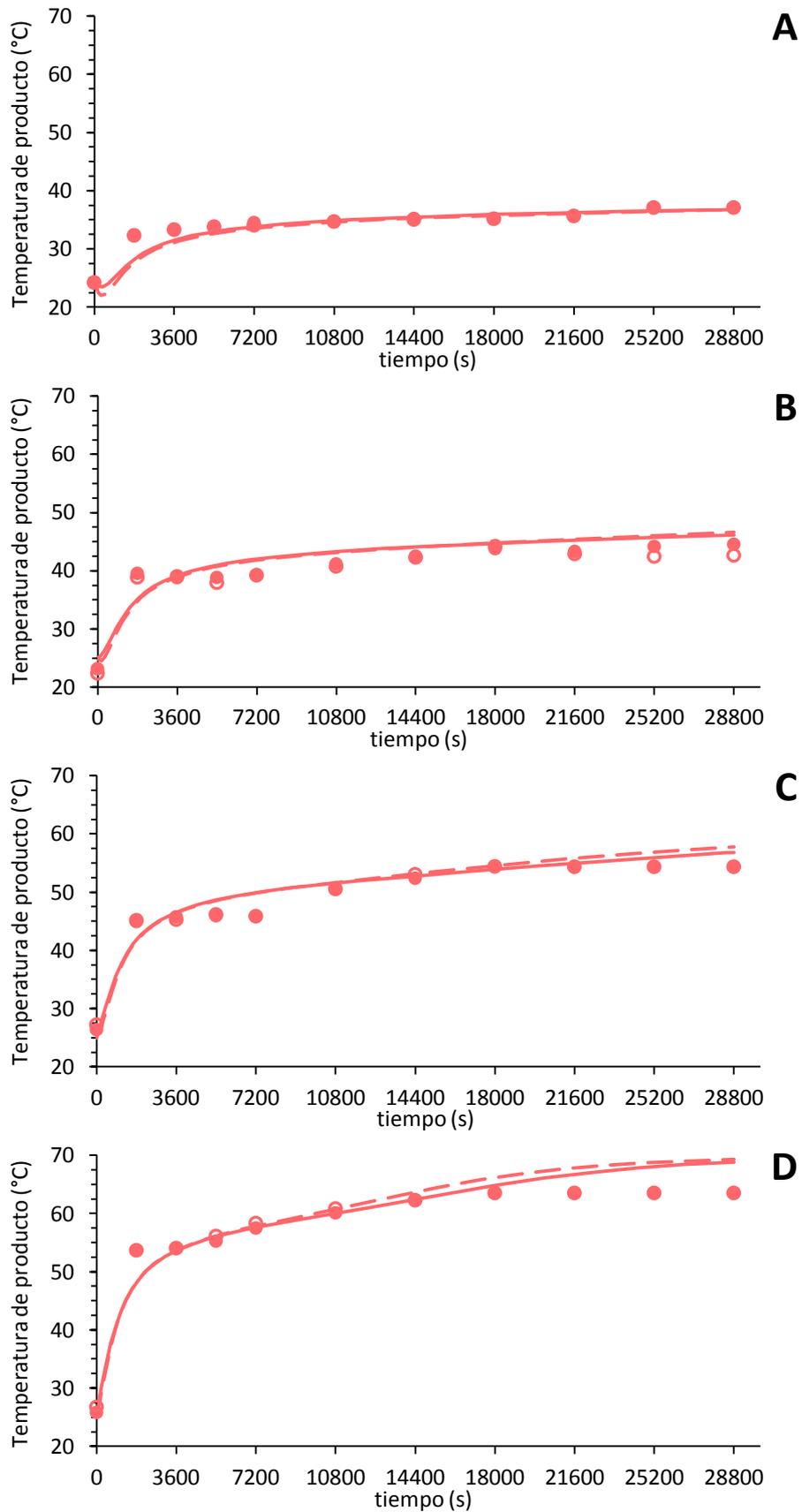
**Figura 2.** Coeficiente de difusión del agua ( $D_m$ ) en función de la temperatura de bandeja, predicho por la Ec. (7) para FSac (—) y FPol (- - -).

Se encontraron valores de  $D_m$  entre  $3,1 \times 10^{-10}$  y  $1,8 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s para FSac y entre  $4,2 \times 10^{-10}$  y  $2,0 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s para FPol. Otros autores que deshidrataron pulpas de fruta al vacío han reportado valores similares: entre  $7,0 \times 10^{-10}$  y  $3,3 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/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  $9,2 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s en pulpa de mango, a las mismas condiciones que el anterior (Jaya y Das, 2003); y entre  $2,3 \times 10^{-9}$  y  $4,0 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/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 y col. (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. En la Fig. 3 se muestran los valores experimentales de  $W$  vs  $t$  junto a los predichos por el modelo, para cada formulación y temperatura de bandeja. En general, el modelo subestima los valores de humedad durante las primeras 2 o 3 horas de secado, mientras que predice valores mayores que los experimentales hacia el final del proceso. La calidad predictiva es superior para  $T_b = 70^\circ\text{C}$  y resulta, en general, aceptable, considerando que el ajuste corresponde a todas las  $T_b$ , reuniendo así todos los datos para cada formulación.



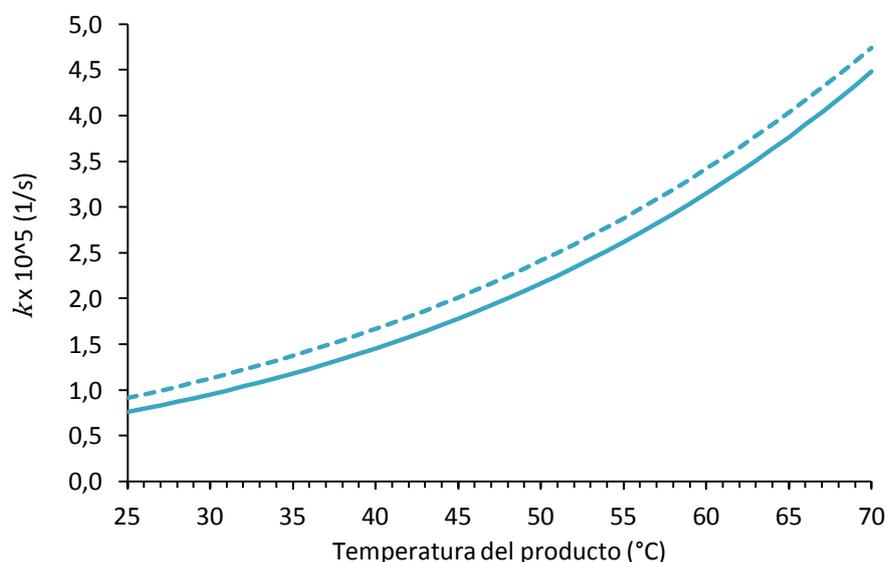
**Figura 3.** Cinéticas de secado al vacío experimentales (símbolos) y predichas (líneas) para FSac (●—) y FPol (○- -) a 40°C (A), 50°C (B), 60°C (C) y 70°C (D).  $t_{FS}$  y  $t_{FP}$  son los tiempos en que se alcanza la  $W$  final del producto en FSac y FPol, respectivamente.



**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).

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, 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 (ver Fig. 4).

Con respecto al modelado de la calidad en función del tiempo de secado, 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. 5.



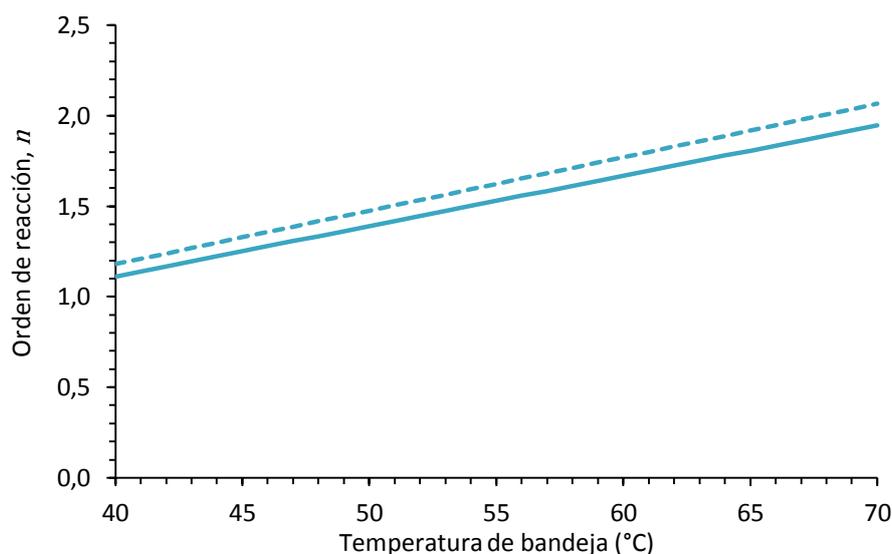
**Figura 5.** Constante cinética  $k$  para la degradación de ácido ascórbico durante el secado al vacío de FSac (—) y FPol (- - -).

Algunos autores han modelado la dependencia de  $k$  tanto con la humedad como con la temperatura del producto durante distintos procesos de secado (Erenturk y col. (2005)

en rosa mosqueta; Villota y Karel (1980) en un sistema modelo con carboximetilcelulosa; Khraisheh y col. (2004) en alimentos con alto contenido de almidón). En este trabajo no se encontró un efecto importante 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 y col. (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.

En los ensayos isotérmicos, se tienen muestras con distintos contenidos de humedad (fijos), y todas ellas se someten a un tratamiento térmico determinado, que podría incluso ser anisotérmico. El caso es que se tienen muestras de distinta humedad y todas llegan a las mismas temperaturas en los mismos tiempos de tratamiento. Entonces, el efecto de  $W$  en la pérdida de calidad debería hacerse evidente cuando se comparan muestras con la misma historia térmica y distinta humedad, y esto sucede claramente al comparar la evolución del AA en ambas formulaciones para una misma  $T_b$ . La mayor velocidad de secado que presenta FPol, genera muestras con igual historia térmica y menor humedad que las de FSac a los mismos tiempos. Así, al modelar la pérdida de calidad en ambas formulaciones, se ajusta una constante cinética mayor para FPol, en todo el rango de temperatura del producto (Fig. (5)).

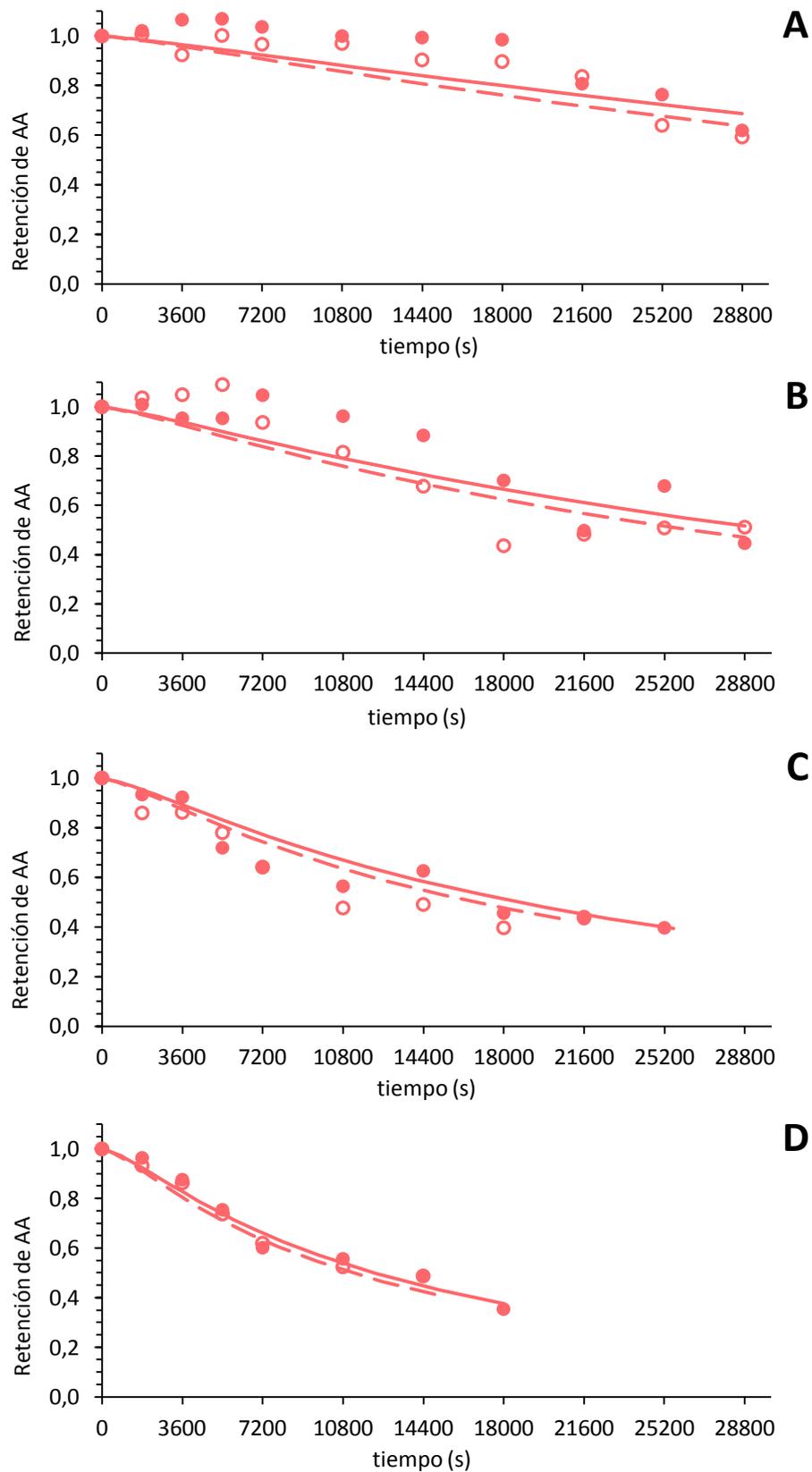
De acuerdo a los valores de  $n_1$  y  $n_2$  ajustados para cada formulación, se obtuvo un orden de reacción que varía entre 1,11 y 2,06 según se observa en la Fig. 6.



**Figura 6.** 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 por Santos y Silva (2008), quienes mencionan en su review numerosos trabajos 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.

Finalmente, en la Fig. 7 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 7.C y 7.D), sólo se grafican los datos y modelos hasta el tiempo en que se alcanza la  $W$  final del producto. En concordancia con la menor constante cinética ajustada para FSac, 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. 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 2 muestra dichos valores, junto a los tiempos de secado correspondientes.



**Figura 7.** 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).

|                              | FSac                 |                      | FPol                 |                      |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                              | $T_b = 60\text{ °C}$ | $T_b = 70\text{ °C}$ | $T_b = 60\text{ °C}$ | $T_b = 70\text{ °C}$ |
| 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>  |

**Tabla 2.** 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 ( $\alpha=0,05$ ).

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 2), resultando en productos de igual retención de AA. Kurozawa y col. (2014) también observaron esta relación entre el tiempo total de proceso y la retención nutricional en frutas. Erenturk y col. (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.

#### VI.4. Conclusiones

A pesar de las dificultades encontradas para modelar simultáneamente las variaciones de humedad, temperatura y contenido de AA durante el secado al vacío, se logró ajustar un conjunto de parámetros para cada formulación de rosa mosqueta, obteniendo predicciones satisfactorias de las cinéticas de secado, historias térmicas y cinéticas de degradación de AA a distintas temperaturas de bandeja. El sistema

resuelto es igualmente 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.

La velocidad de secado aumenta con la temperatura de bandeja y es mayor para la formulación adicionada con povidexrosa, por lo cual los tiempos de proceso requeridos para FPol son menores. Las historias térmicas no se diferencian entre las formulaciones, mientras que la degradación de ácido ascórbico es más lenta en la formulación que contiene sacarosa.

Para temperaturas de bandeja de 40 y 50 °C no se logra alcanzar la humedad requerida para los laminados en el tiempo cubierto por los experimentos realizados (8 horas). Por lo tanto no se recomienda el secado a temperaturas inferiores a 50°C, ya que la calidad final 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.

Cuando se deshidrata a 60 y 70 °C, las diferencias en la velocidad de secado son suficientes para compensar tanto el efecto de la matriz como el de la temperatura de bandeja, de modo que se obtiene la misma retención nutricional en todos los casos. En consecuencia, se recomienda trabajar a 70 °C para minimizar los tiempos de proceso.

Si bien el producto con povidexrosa se obtiene en un tiempo menor, la variante con sacarosa es una alternativa a tener en cuenta, especialmente cuando se necesita un *snack* energético y no un producto dietético.

## VI.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*, 16º ed. AOAC International, Gaithersburg, USA.

- 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° ed.). Oxford: Oxford University Press.
- Crapiste, G.H. y Rotstein, E. (1997). Design and performance evaluation of dryers. En: *Handbook of food engineering practice* (pag. 718-726). Eds: K.J. Valentas, E. Rotstein y R.P. Singh. Boca Raton, CRC Press.
- 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.
- Jena, S. y Das, H. (2007). Modelling for vacuum drying characteristics of coconut presscake. *Journal of Food Engineering* 79, 92-99.
- 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.
- 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.
- Lin, S.H. y Agalloco, J. (1979). Degradation kinetics of ascorbic acid. *Process Biochemistry* 32, 22-24.
- Mohsenin, N.N. (1980). *Thermal properties of food and agricultural materials*. Gordon and Breach Science Publishers, New York.

- 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 Eglantheria*) 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.
- Richter Reis, F. (2014). Studies on Conventional Vacuum Drying of Foods. En: *Vacuum Drying for Extending Food Shelf-Life* (pag. 7-18). SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Ed: F. Richter Reis. 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.
- Systat Software Inc. (2007). Systat 12 Versión 12.02.00.
- 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). Modeling thin layer drying-roasting kinetics of soaked quinoa. Coupled mass and energy transfer. *Biosystems Engineering* 157, 99-108.
- 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.

# CAPÍTULO VII

## ALMACENAMIENTO DE LOS LAMINADOS DE ROSA MOSQUETA



## VII.1. Introducción

Los criterios utilizados para definir la vida útil de un alimento varían en función de las características propias del producto en cuestión y de la sensibilidad de los consumidores. Para la mayoría de los alimentos procesados, la vida útil se basa principalmente en la calidad sensorial y microbiológica (Fu y Labuza, 1993). Para los productos que se conservan por tiempos prolongados, como la mayoría de los alimentos deshidratados y los congelados, las principales vías de deterioro consisten en reacciones químicas que se desarrollan lentamente y no son fácilmente reconocibles por los consumidores. Los estudios de vida útil requieren un conocimiento profundo de la composición del producto, del proceso, de los factores de seguridad microbiológica, de los mecanismos más importantes de deterioro de la calidad y de las condiciones de almacenamiento previstas.

Según lo concluido en el [Capítulo VI](#), el método de deshidratación más aconsejable para la producción de laminados de rosa mosqueta fue el secado al vacío a 70 °C. Por lo tanto se seleccionó dicho método para producir las muestras que serían estudiadas durante un almacenamiento de 18 meses a 20 °C en envases adecuados, emulando las condiciones de anaquel previstas para los geles deshidratados de rosa mosqueta. Se trabajó con las dos formulaciones ya presentadas, FSac (con sacarosa) y FPol (con povidexrosa). Se determinaron varios parámetros fisicoquímicos, algunos de los cuales son indicativos de la calidad nutricional y organoléptica, mientras que otros se relacionan con la estabilidad física y la microestructura del producto. Los objetivos propuestos fueron: estudiar la evolución de dichos parámetros durante el almacenamiento y comparar los resultados obtenidos para ambas formulaciones.

## VII.2. Materiales y métodos

### VII.2.1. Preparación de las muestras y condiciones de almacenamiento

En primer lugar, se descongeló y homogeneizó una masa de pulpa de rosa mosqueta suficiente para obtener la totalidad de las muestras, y se la dividió en dos fracciones para preparar las formulaciones con sacarosa (FSac) y con povidexrosa (FPol). Las

mismas se mantuvieron refrigeradas a 4 °C hasta ser procesadas. Los laminados se prepararon por secado al vacío a una temperatura de bandeja de  $70,0 \pm 0,5$  °C, aplicando una presión de 5 kPa, hasta alcanzar la humedad final del producto (0,23 kg agua/kg masa seca en FSac y 0,17 kg agua/kg masa seca en FPol). Para generar todas las muestras necesarias se realizaron 4 tandas de secado para cada formulación. El producto se fraccionó en porciones adecuadas a los ensayos a realizar, se envasó e identificó. El material de envase utilizado, cuyas propiedades de barrera se indican en la Tabla 1, fue un laminado flexible metalizado CRYOVAC M7340 (Sealed Air Corporation, USA), de 102  $\mu\text{m}$  de espesor, compuesto por 6 capas tal como se muestra en la Fig. 1.

| Permeabilidad                   | Valor      | Unidad                                  | Método de prueba |
|---------------------------------|------------|-----------------------------------------|------------------|
| O <sub>2</sub> (a 23°C, 0% HR)  | Máximo 1,0 | cm <sup>3</sup> /día m <sup>2</sup> bar | ASTMD-3985       |
| CO <sub>2</sub> (a 23°C, 0% HR) | Máximo 1,0 | cm <sup>3</sup> /día m <sup>2</sup> bar | ASTMD-1434       |
| WVTR (a 23°C, 90% HR)           | Máximo 1   | g/día m <sup>2</sup> bar                | ASTME-96         |

**Tabla 1.** Propiedades de barrera del material de envase usado para el almacenamiento.

WVTR: tasa de transmisión de vapor de agua.

La capa interna de polietileno permite un buen termosellado, el PET (tereftalato de polietileno) y la poliamida aportan resistencia mecánica, el aluminio actúa como excelente barrera a la luz y la humedad y el EVOH (Etilen Vinil Alcohol) proporciona una buena barrera al oxígeno. El material se cortó y selló con una termoselladora Lipari CC300 (Lipari, Argentina) formando pequeños sobres como los que se ven en la Fig. 1. Una vez envasadas todas las muestras, los sobres se colocaron en cajas plásticas abiertas, dentro de una cámara acondicionada a 20 °C y 45% de humedad relativa. Para el muestreo se consideró una aleatorización, de modo que los replicados de cada ensayo incluyeran muestras representativas de todas las tandas de secado.



**Figura 1.** Detalle del material de empaque (arriba) y muestras envasadas para el almacenamiento.

### VII.2.2. Determinación del contenido de humedad, actividad acuosa y pH

El muestreo se realizó cada 30 días desde el inicio del almacenamiento hasta el sexto mes, y luego se tomaron muestras a los 12 y 18 meses. El contenido de humedad se determinó por triplicado utilizando una estufa-balanza Mettler LP 16 a 105 °C hasta alcanzar peso constante, según el método AOAC 984.25 (AOAC, 1998). La actividad acuosa ( $a_w$ ) se midió por triplicado a 25 °C por el método higrométrico AOAC 978.18 (AOAC, 1998) en un equipo AquaLab 4TEV con control de temperatura (Decagon Devices, Inc.). Para la determinación del pH se siguió el método AOAC 981.12 (AOAC, 1998), también por triplicado: se dispersó 1 g de muestra en 10 ml de agua destilada y se midió el pH en la dispersión, utilizando un electrodo Alpha PW-40 conectado a un pehachímetro digital Altronix TPA-V.

### VII.2.3. Medición del color instrumental

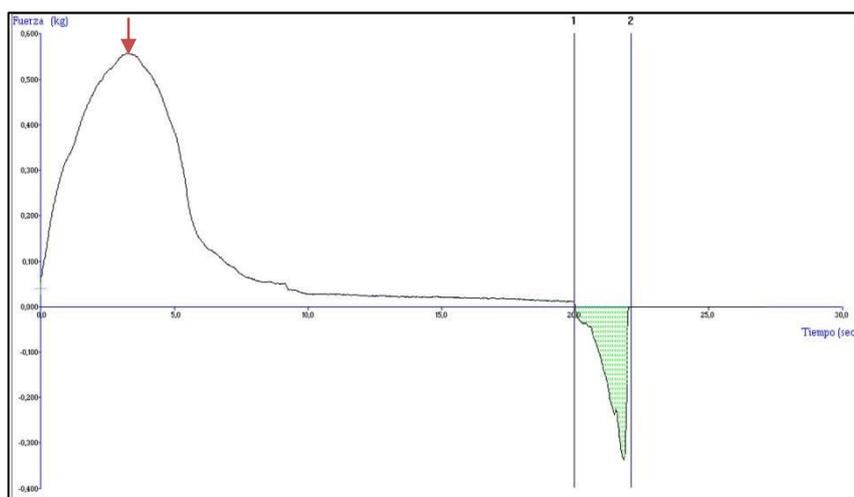
El muestreo se realizó como en VII.2.2. pero midiendo 6 replicados cada vez. Se registraron los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de la escala CIELAB utilizando un colorímetro Konica Minolta CR-400, siguiendo el procedimiento ya descrito en la Sección 2.11. del Capítulo V. Se evaluó el parámetro *Chroma* ( $C^*$ ), representativo de la saturación de color (Ec. (1)).

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

Entre los parámetros de color estudiados en el Capítulo V, el *Chroma* fue el que mejor se correlacionó con los cambios observados visualmente en los laminados de rosa mosqueta. A través de  $a^*$  y  $b^*$ , representa la pérdida de cromaticidad debida a la degradación de los pigmentos rojos y amarillos del producto. Además, el oscurecimiento de las muestras se ve mejor representado por el descenso de  $C^*$  que por el parámetro  $L^*$ . Adicionalmente se tomaron fotografías para observar el aspecto general de los productos a lo largo del almacenamiento y complementar la información cuantitativa.

### VII.2.4. Seguimiento de parámetros de textura

La frecuencia de muestreo de las características texturales fue la misma que en VII.2.2. pero midiendo 10 replicados para cada muestra. El equipo utilizado fue un texturómetro TA-XT2i Texture Analyser (Stable Micro Systems, Reino Unido). Se aplicó un ensayo de punción, con una sonda cilíndrica de 3 mm de diámetro y la muestra sostenida entre dos placas con una perforación central (Stable Micro Systems, 1995). El ensayo se configuró de modo que la sonda baje hasta tocar la muestra, la perfora y atravesase bajando 10 mm, y luego suba a través de la perforación realizada hasta liberarse por completo. En la Fig. 2 se puede observar un perfil experimental típico obtenido con este procedimiento, donde se muestra la fuerza (en kg) en función del tiempo (en s).



**Figura 2.** Perfil experimental típico para un laminado de rosa mosqueta sometido al ensayo de punción. Las coordenadas del punto marcado con la flecha roja indican la dureza (en el eje y) y la elasticidad (en el eje x). El área sombreada en verde representa la adhesividad.

Las curvas se analizaron con el software Texture Expert (Stable Micro Systems, 1999), determinándose los siguientes parámetros: dureza, representada por el valor de fuerza máxima que ocurre justo antes de la perforación; elasticidad, definida por el tiempo en que se registra la fuerza máxima, y adhesividad, dada por el área negativa comprendida entre la curva y el eje de abscisas, que se genera por el roce entre la muestra y la sonda durante el retorno de ésta última.

### VII.2.5. Determinación de la temperatura de transición vítrea

La  $T_g$  de las muestras se determinó por triplicado a partir de los termogramas obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC por sus siglas en inglés), al inicio del almacenamiento y a los 4, 12 y 18 meses. Se siguió la metodología aplicada por Torley y col., (2008) en laminados de frutilla. Los ensayos se realizaron en un equipo DSC Q100 (TA Instruments, USA) calibrado con un estándar de Indio. Se utilizaron cápsulas herméticas de aluminio de 30  $\mu$ l de capacidad, donde se colocaron aproximadamente 6 mg de muestra cuidadosamente cortada con bisturí para no dañar

la estructura por compresión. Las muestras se enfriaron hasta  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvieron 15 minutos en esa condición. Luego se elevó la temperatura a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una modulación de  $\pm 0,50\text{ }^{\circ}\text{C}$  cada 40 s. Los termogramas obtenidos fueron analizados con el software *Universal Analysis 2000* (TA Instruments, 2005), tomando como  $T_g$  la temperatura en que se inicia (*onset*) el descenso del flujo de calor.

### VII.2.6. Observación de la microestructura

La estructura microscópica de los laminados de rosa mosqueta se observó al iniciar el almacenamiento y luego a los 4, 12 y 18 meses. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 (Hillsboro, OR, USA) operando en modo ambiental (Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)), con un detector GSED (Gaseous Secondary Electron Detector). Se cortaron con bisturí porciones de muestra de 2 mm de lado, con cuidado de no dañar la estructura por compresión. Las porciones se montaron directamente en portamuestras metálicos y se observó su superficie a una temperatura de  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una presión de 1,8 torr (0,2 kPa), con una aceleración de voltaje de 20 kV. En estas condiciones la muestra no pierde ni gana humedad, lo cual es imprescindible para observar el estado nativo de la matriz. En todos los casos se observó la superficie libre de los laminados, es decir, la que no estuvo en contacto con el molde durante la deshidratación.

### VII.2.7. Determinación del contenido de azúcares libres: glucosa, fructosa y sacarosa

Las muestras se tomaron cada 30 días durante 12 meses, con una determinación adicional en el mes 18. Al cumplirse el tiempo de muestreo, los envases fueron retirados de la cámara a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y colocados inmediatamente en un freezer a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , donde permanecieron (no más de 6 meses) hasta el momento de la extracción del analito. La extracción y análisis de los azúcares libres se realizó de acuerdo a lo recomendado por Folkes y Jordan (2006). Para preparar los extractos (por triplicado),

se colocaron 5 g de muestra en tubos de centrifuga con 3 ml de agua y se dejó en agitación por 30 minutos a 60 °C. Luego se adicionaron 7 ml de acetonitrilo y se continuó la agitación por 10 minutos más a temperatura ambiente. Los tubos se centrifugaron 15 minutos a 15000 rpm y el sobrenadante se filtró y reservó para su análisis. La sacarosa, glucosa y fructosa presentes en los geles pécticos se cuantificaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). La separación se llevó a cabo con una elución isocrática a temperatura constante de 40 °C, en una columna Hypersil Gold Amino (dimensiones: 250 x 4,6 mm; tamaño de partícula: 5 µm; Thermo Scientific, USA) acoplada a un detector de índice de refracción. Se usó una mezcla de acetonitrilo y agua (70:30) como fase móvil, con un flujo de 1,2 ml/min y el volumen de inyección fue de 20 µl. Se realizó la calibración de acuerdo al área de los picos cromatográficos de soluciones estándar de sacarosa, glucosa y fructosa preparadas en fase móvil.

#### VII.2.8. Cuantificación del contenido de ácido ascórbico por HPLC

La frecuencia de muestreo y el mantenimiento de las muestras previo a la extracción del analito fueron las mismas que se describen en VII.2.7. Para la cuantificación del ácido ascórbico durante el almacenamiento se hizo una adaptación de los métodos descritos por Kafkas y col. (2006) y Nojavan y col. (2008). Para extraer el analito se pesó alrededor de 0,5 g de muestra y se la dispersó en 2,5 ml de una solución de ácido metafosfórico (HPO<sub>3</sub>) 5% (p/v) en un tubo de centrifuga. La dispersión fue centrifugada a 4 °C y 15000 rpm durante 15 min, para luego recuperar el sobrenadante. Las separaciones se llevaron a cabo con una columna RP C18 de 250 x 4,6 mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) acoplada a un guarda columna RP C18 de 20 x 4,6mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) y a un detector UV-Visible programado para leer a una longitud de onda de 245nm. La fase móvil consistió en una mezcla de ácido metafosfórico al 0,5% (p/v) y acetonitrilo, en una proporción de 93:7. Se realizó una elución isocrática a 25 °C con un flujo de 1 ml/min y el volumen de inyección fue de 20 µl. Para la curva de calibración se utilizó ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) grado HPLC disuelto en la fase móvil, obteniéndose una correlación lineal entre el área de pico y la concentración del analito en un rango de 5

a 200 mg/l. Las extracciones se realizaron por triplicado y los resultados se expresaron en mg de ácido ascórbico/g masa seca.

### VII.2.9. Evaluación de la capacidad antioxidante (TEAC)

La frecuencia de muestreo y mantenimiento de las muestras previo a la extracción fueron las mismas que se detallan en VII.2.7. Se utilizó el ensayo TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) descrito por Re y col. (1999), que estima la capacidad antioxidante de una muestra a partir del consumo de un radical libre estable, el catión del ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) (ABTS<sup>•+</sup>). Los extractos se prepararon por triplicado, suspendiendo 4 g de gel deshidratado en 10 ml de etanol 96% v/v y manteniendo en agitación durante 40 minutos a 4 °C. Luego se centrifugó por 10 minutos a 4 °C y 15000 rpm y se utilizó el sobrenadante para determinar la actividad antioxidante. La solución de ABTS<sup>•+</sup> (Sigma-Aldrich) se preparó de modo de tener una absorbancia de 0,7 a 734 nm (absorbancia de referencia), la cual debe ser disminuida entre un 20 y un 80% al reaccionar con la muestra. Se dejaron reaccionar durante 6 minutos 10 µl de extracto y 1 ml de solución etanólica de ABTS<sup>•+</sup>, luego de lo cual se registró la absorbancia de la mezcla a 734 nm en un espectrofotómetro Hitachi U-1900. Se preparó una calibración que correlaciona la absorbancia (o el porcentaje de ABTS<sup>•+</sup> consumido) con la concentración de Trolox, un análogo de la vitamina E con capacidad antioxidante ampliamente usado como referencia. Finalmente se expresó la capacidad antioxidante como equivalentes de Trolox en 1 g de muestra seca.

### VII.2.10. Ensayos microbiológicos

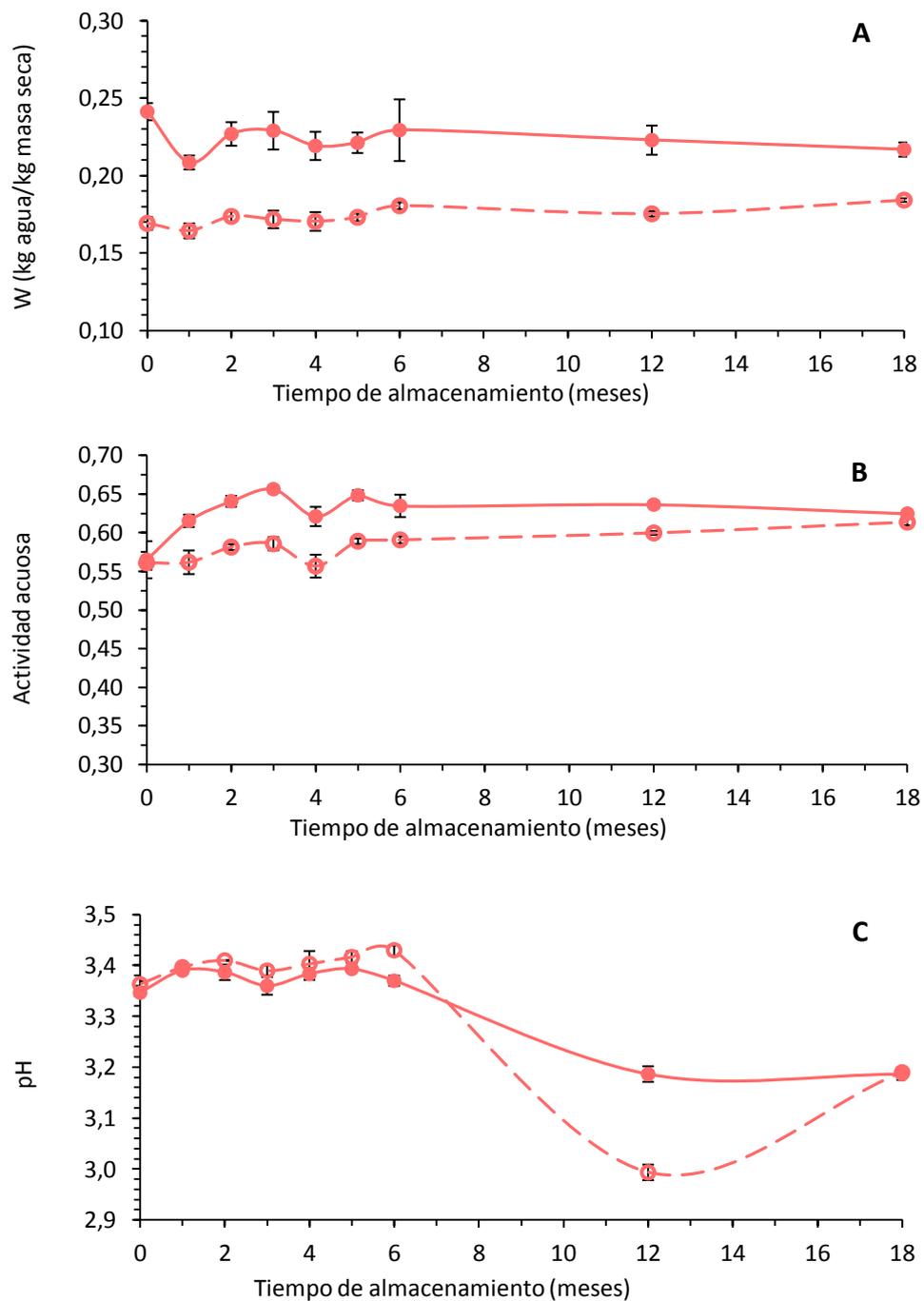
Los laminados de rosa mosqueta (y las frutas deshidratadas en general) no son susceptibles al desarrollo de bacterias, debido a su actividad acuosa inferior a 0,86 y a su bajo pH (menor a 5) (Leistner y Gould, 2002). Los microorganismos que son capaces de proliferar en estas condiciones son los mohos y levaduras, fácilmente encontrados en alimentos donde la matriz es menos favorable para el crecimiento bacteriano.

Considerando esto, se realizó un recuento en placa de mohos y levaduras, así como de bacterias mesófilas totales para descartar contaminación ambiental. La carga microbiana de las muestras se determinó al inicio del almacenamiento, para contar con un valor de control e indicador de BPM (Buenas Prácticas de Manufactura) (CAA, 2010), y luego a los 12 y 18 meses de almacenamiento, para asegurar la estabilidad e inocuidad de los productos. Para preparar el inóculo se homogeneizaron 5 gramos de muestra en 45 ml de agua peptona estéril (dilución 1:10) en un equipo Stomacher (Seward Laboratory Systems Inc., USA). Se aplicó el método de siembra por inmersión, que consiste en colocar 1 ml de inóculo en una placa de Petri, verter sobre el mismo el medio de cultivo fundido y atemperado, agitar suavemente y dejar solidificar. Se sembraron diluciones 1:10, 1:100 y 1:1000 por triplicado para cada muestra. Todo el procedimiento se realiza en un flujo laminar con filtro HEPA. Una vez solidificado el medio de cultivo en las placas, estas se taparon, se invirtieron y se incubaron. El recuento de mohos y levaduras se hizo en agar YGC (Yeast Glucose Chloramphenicol) con una incubación de 5 días a 25 °C. Para los microorganismos mesófilos se usó agar PCA (Plate Count Agar) y se incubó 72 hs a 30 °C. Cumplido el tiempo de incubación, se contaron las colonias de hongos, levaduras o bacterias presentes en las placas y se calculó el número de unidades formadoras de colonia por gramo de muestra (UFC/g).

### VII.3. Resultados y Discusión

#### VII.3.1. Contenido de humedad, actividad acuosa y pH

Los laminados con sacarosa y povidona (en adelante LSac y LPol, respectivamente) comienzan el almacenamiento con la misma actividad de agua, alcanzada en el secado al vacío, siendo mayor el contenido de humedad de LSac por el carácter humectante de este azúcar. Como puede verse en la Fig. 1A, el contenido de humedad de ambos productos se mantiene, en general, constante a lo largo de todo el almacenamiento ( $\alpha=0,05$ ), lo cual comprueba las excelentes propiedades de barrera del material de envase. Por otro lado, LSac muestra un aumento significativo en su  $a_w$  en los primeros 3 meses (Fig. 1B), lo que podría deberse a la cristalización de sacarosa (esto se evaluará más adelante, habiendo observado los resultados del resto de los ensayos).



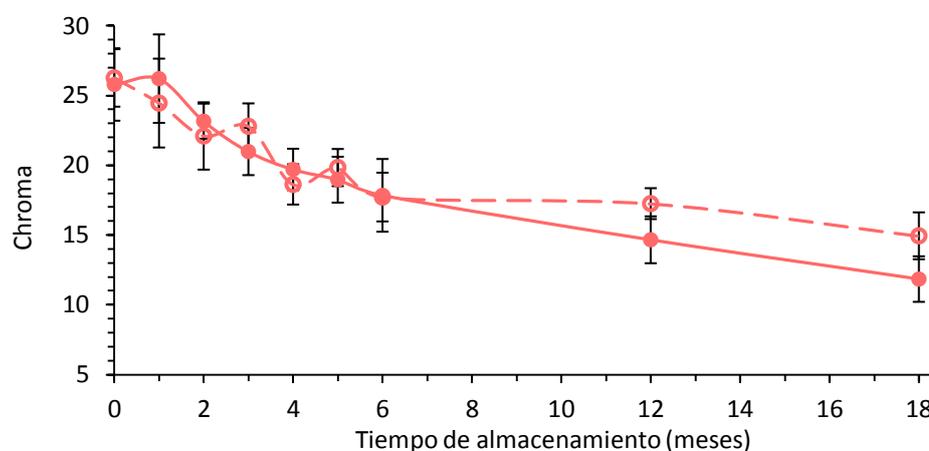
**Figura 3.** Variación de los valores medios del contenido de humedad (A), actividad acuosa (B) y pH (C) de los laminados con sacarosa (—●—) y polidextrosa (- -○- -) durante el almacenamiento a 20 °C.

La caída de  $a_w$  del cuarto mes podría no estar asociada a la composición dado que ocurre en igual medida para ambas matrices. No se observan cambios apreciables en la  $a_w$  a partir del quinto mes ( $\alpha=0,05$ ). Por su parte, LPol no experimenta variaciones

importantes en su  $a_w$  a lo largo de los 18 meses. Con respecto al pH (Fig. 1C), se mantiene para ambos productos en un rango estrecho, variando en no más de 0,10 unidades, hasta el sexto mes. Luego se produce un descenso hacia el mes 12, volviendo a un valor intermedio al final del almacenamiento. Si bien podría especularse acerca de las causas de este comportamiento, el cambio de pH observado no tiene implicancias en la estabilidad del producto.

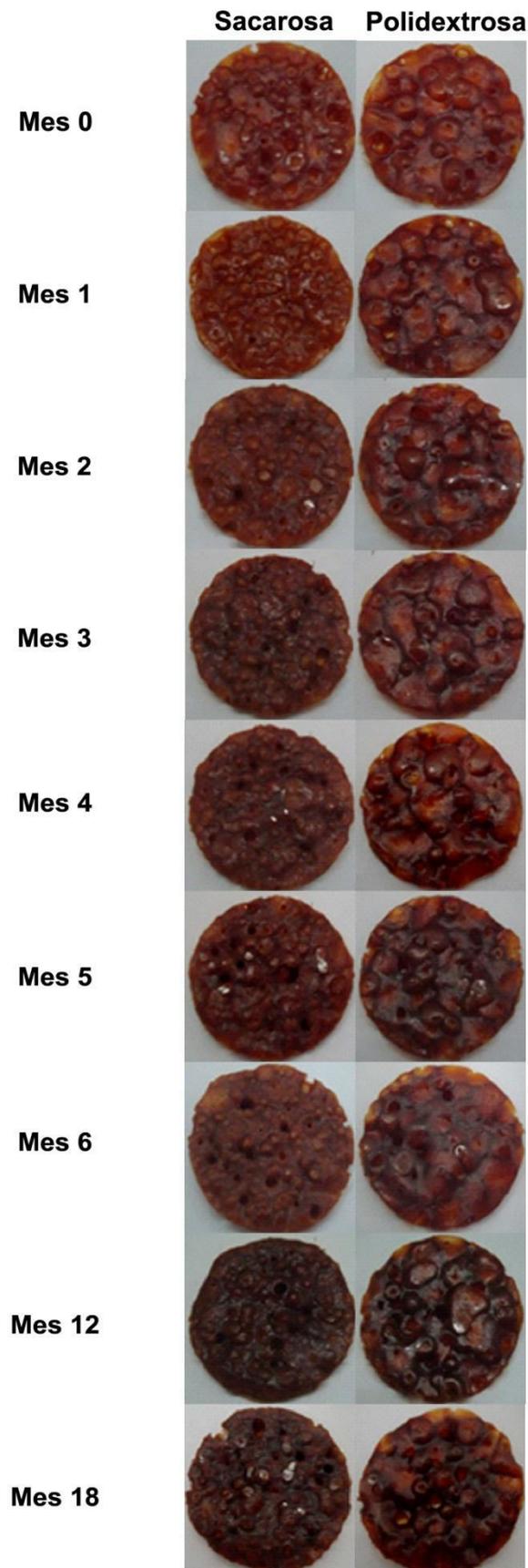
### VII.3.2. Color instrumental

En la Fig. 4 se representa la evolución del *Chroma* en los laminados de rosa mosqueta durante el almacenamiento. A lo largo de todo el período estudiado, no se encontraron diferencias significativas entre LSac y LPol ( $\alpha=0,05$ ). Ambos productos mostraron una disminución significativa en  $C^*$  durante los primeros 6 meses, y un descenso menos pronunciado hasta los 18 meses.



**Figura 4.** Variación del parámetro  $C^*$  (*Chroma*) durante el almacenamiento de los laminados con sacarosa (—●—) y povidexrosa (---○---).

Las fotografías de las muestras (Fig. 5) ayudan a comprender la evolución del color cuantificada instrumentalmente. Puede verse el oscurecimiento gradual, el cual podría atribuirse a reacciones de pardeamiento no enzimático, involucrando a la glucosa y las proteínas del fruto. En el caso de LSac, el origen de la glucosa podría explicarse por una hidrólisis ácida de la sacarosa, reacción que ocurre frecuentemente en matrices amorfas de bajo pH y contenido de humedad que se encuentran en estado gomoso,

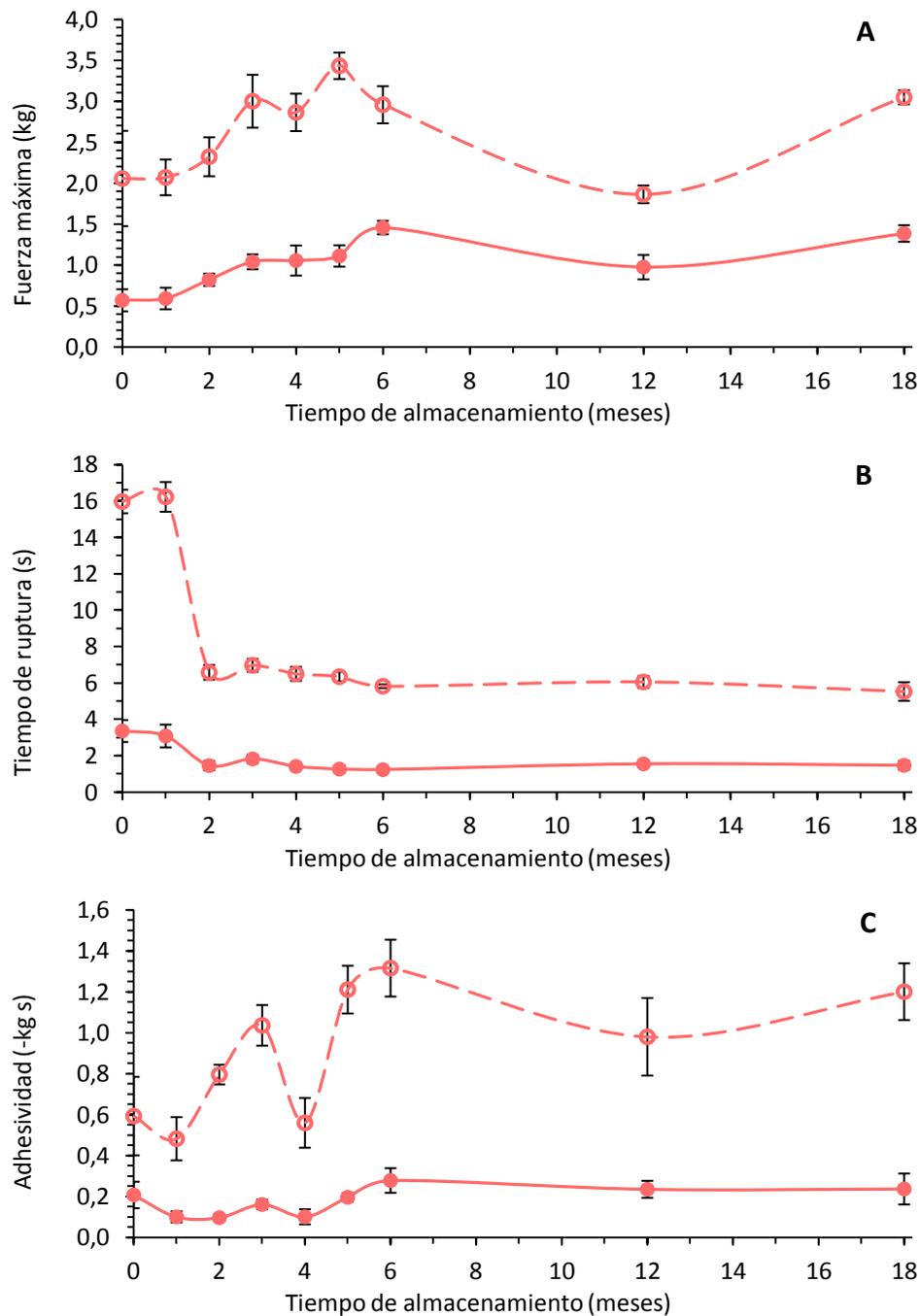


**Figura 5.** Aspecto de los productos a lo largo del almacenamiento.

por encima de su  $T_g$  (Buera y col., 1995) y que incluso se desarrolla en el estado vítreo (Schebor y col, 1995). Por su parte, la polidextrosa podría experimentar una despolimerización gradual, elevando la concentración de glucosa en LPol. De hecho, una de las ventajas del uso de polidextrosa en pastelería, es que desarrolla reacciones de Maillard, generando el color, sabor y aroma deseados en los productos horneados (Martínez-Cervera y col., 2012). Las reacciones químicas mencionadas (hidrólisis ácida de sacarosa, despolimerización de polidextrosa y reacciones de Maillard) son factibles de ocurrir durante un almacenamiento prolongado de estas matrices a 20 °C, dado su carácter metaestable. Mientras que la actividad acuosa de las muestras favorece el desarrollo del pardeamiento no enzimático, el pH es propicio para la hidrólisis de la sacarosa. Las especulaciones realizadas en cuanto a las causas del oscurecimiento de las muestras, podrán cobrar sentido luego de analizar otros resultados, en particular los de los niveles de azúcares libres a lo largo del almacenamiento.

### VII.3.3. Parámetros de textura

La evolución relativa de los parámetros de textura fue muy similar para ambos productos, aunque los cambios sucedieron en diferente escala de magnitud. Observando la Fig. 6 se puede concluir que los productos con polidextrosa son en general más duros, aunque más elásticos y adhesivos que los que contienen sacarosa. La elasticidad de LPol disminuyó en los primeros meses, volviéndose más quebradiza, lo cual se evidencia con un leve aumento de la fuerza máxima y una caída abrupta en el tiempo de ruptura. La adhesividad, por su parte, experimentó variaciones importantes a lo largo del almacenamiento. A su vez, LSac mantuvo sus parámetros en un rango más estrecho, aunque las variaciones relativas fueron muy similares a las de LPol. También se observó en el producto con sacarosa un aumento de la fuerza máxima en los primeros 6 meses y una caída en el tiempo de ruptura en el segundo mes, pero LSac resultó siempre más blanda y frágil (menos elástica) que la matriz con polidextrosa.



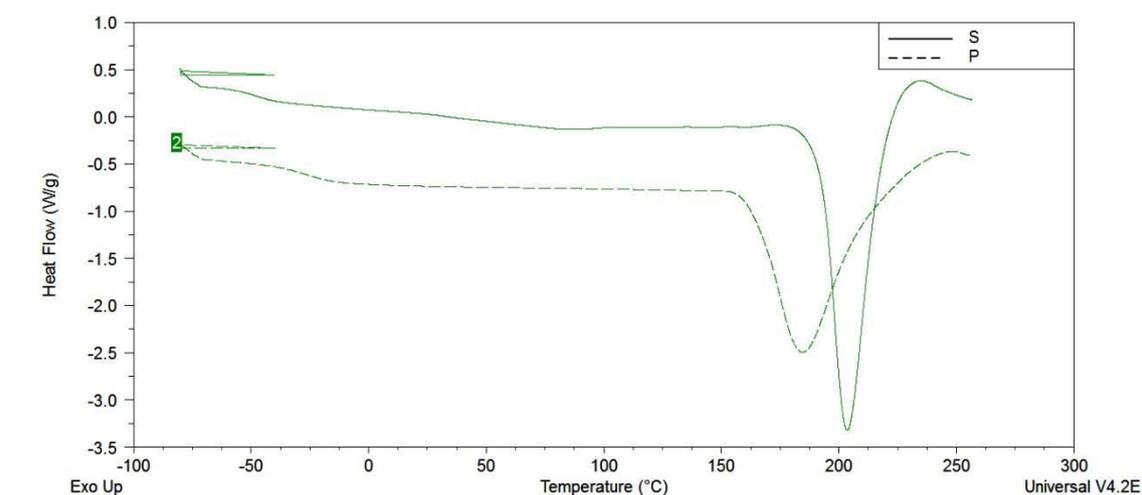
**Figura 6.** Variación de la dureza (A), elasticidad (B) y adhesividad (C) de los laminados con sacarosa (—●—) y polidextrosa (---○---) durante el almacenamiento.

Las diferencias entre ambos productos y su evolución en el tiempo fueron evidentes al manipular las muestras y resultaron estar bien representadas por los perfiles de textura obtenidos. El avance gradual de la cristalización de sacarosa sería responsable de los aumentos en la dureza y fracturabilidad de LSac, mientras que la

despolimerización de povidexrosa explicaría la pérdida de elasticidad y el aumento de adhesividad en LPol durante la segunda mitad del almacenamiento.

#### VII.3.4. Temperatura de transición vítrea

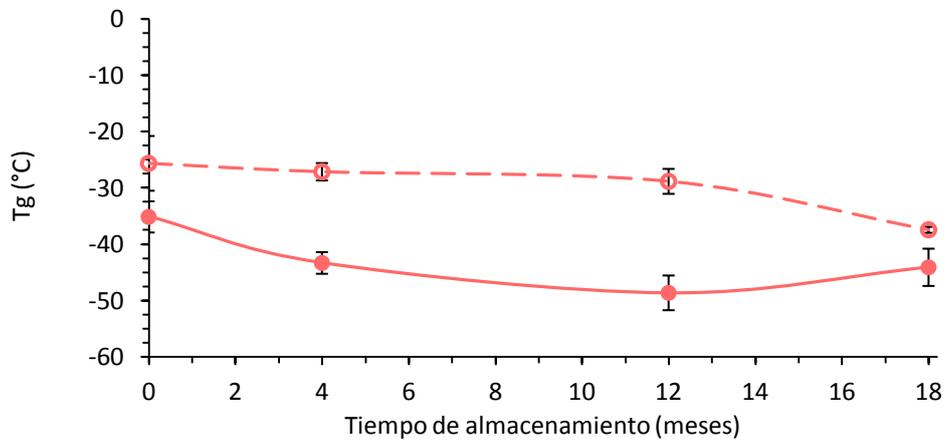
En la Fig. 7 se muestran, como ejemplo, dos termogramas típicos obtenidos para los laminados. Los valores medios de  $T_g$  hallados al iniciar el almacenamiento (-35,12 °C para LSac y -25,61 °C para LPol) son cercanos a los estimados en el [Capítulo III](#) para una actividad acuosa de 0,6 (-34,3 °C y -22,2 °C, respectivamente).



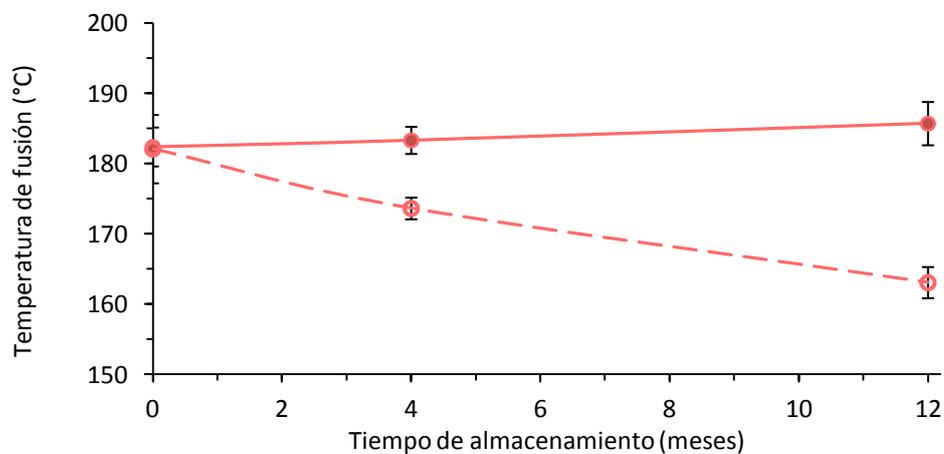
**Figura 7.** Termogramas de LSac (—) y LPol (---) mostrando las respectivas  $T_g$  y los picos endotérmicos de fusión de sacarosa y povidexrosa.

Como puede verse en la Fig. 8, la  $T_g$  de LSac disminuye progresivamente durante el almacenamiento, mientras que la de LPol se mantiene constante, cayendo en los últimos 6 meses ( $\alpha=0,05$ ). Al observar los picos de fusión de los termogramas en busca de información complementaria, se encontró una temperatura de fusión ( $T_m$ ) constante para LSac, mientras que la de LPol disminuyó (Fig. 9). En base a esto, la caída de  $T_g$  en el producto con sacarosa podría atribuirse al fenómeno de cristalización, que también explicaría el ascenso inicial en la actividad acuosa de LSac. Por su parte, el descenso de  $T_g$  en LPol hacia el final del almacenamiento podría deberse a la despolimerización de la povidexrosa, que justificaría a la vez el descenso de la temperatura de fusión. No

sólo disminuye el valor *onset* de  $T_m$ , sino que además se agranda el rango de temperatura en que ocurre la fusión.



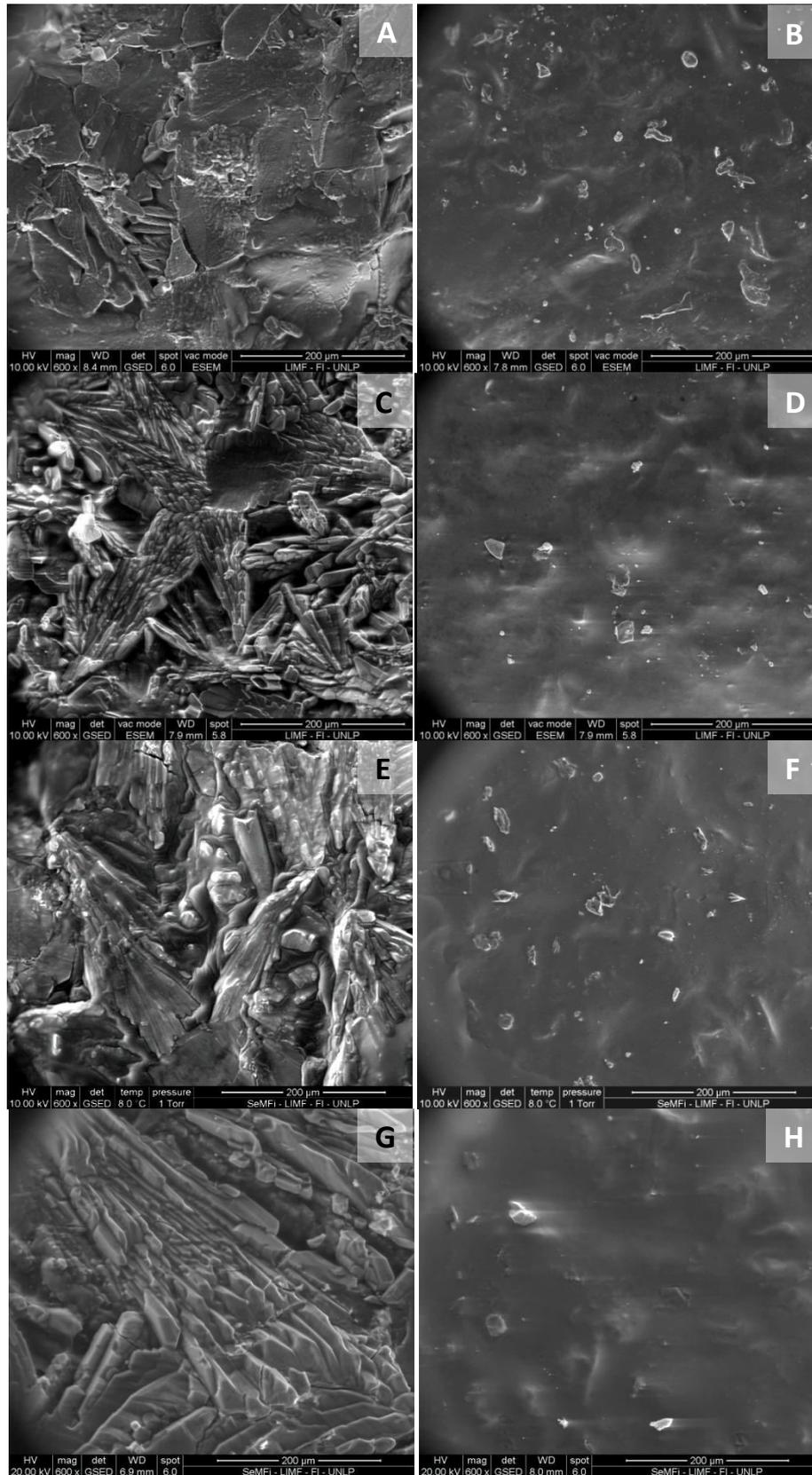
**Figura 8.** Evolución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) durante el almacenamiento para LSac (—●—) y LPol (- -○- -).



**Figura 9.** Temperaturas medias de fusión observadas en los productos con sacarosa (—●—) y povidexosa (- -○- -) a lo largo del almacenamiento.

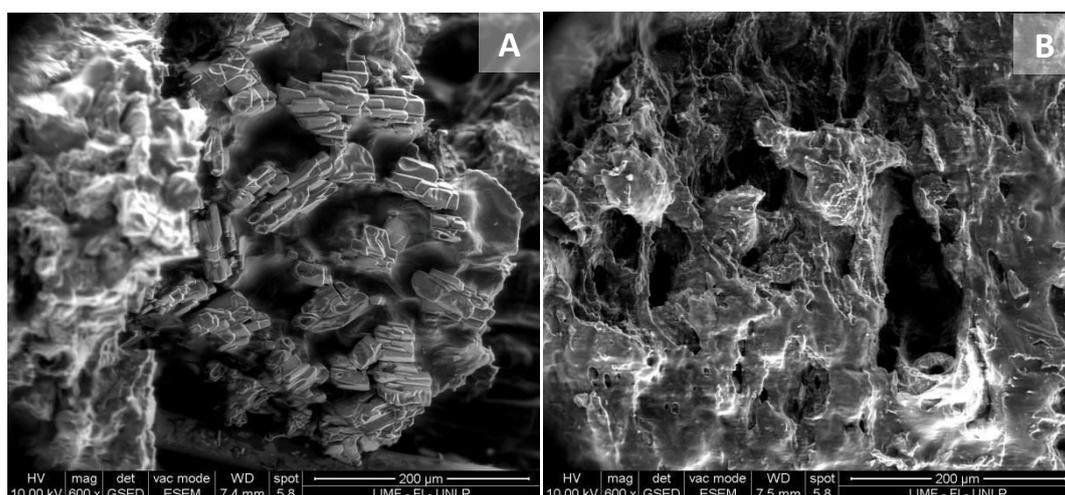
### VII.3.5. Microestructura

La Fig. 10 muestra las micrografías obtenidas para los productos almacenados. Se diferenciaron fácilmente aquellos adicionados con sacarosa, debido a las estructuras cristalinas desarrolladas en su superficie.



**Figura 10.** Micrografías de la superficie de los laminados con sacarosa (izq) y povidextrina (der) al inicio del almacenamiento (A, B) y luego de 4 meses (C, D), 12 meses (E, F) y 18 meses (G, H).

En LPol, por el contrario, se vio una superficie mayormente lisa, corroborando que la povidextrosa permanece amorfa durante todo el almacenamiento. Como puede verse, el laminado con sacarosa presentó estructuras cristalinas desde el comienzo del almacenamiento, con un aspecto superficial escamoso y quebradizo. A medida que transcurrió el tiempo, los cristales mostraron un crecimiento en forma de agujas y formaron estructuras complejas en abanico. Mientras tanto, el aspecto superficial de LPol no se modificó en el lapso de tiempo estudiado, manteniendo una apariencia lisa y suave. En la Fig. 11 se muestran micrografías que lograron tomarse del perfil de ambos laminados (plano de corte perpendicular a la superficie), que corresponden al cuarto mes de almacenamiento.

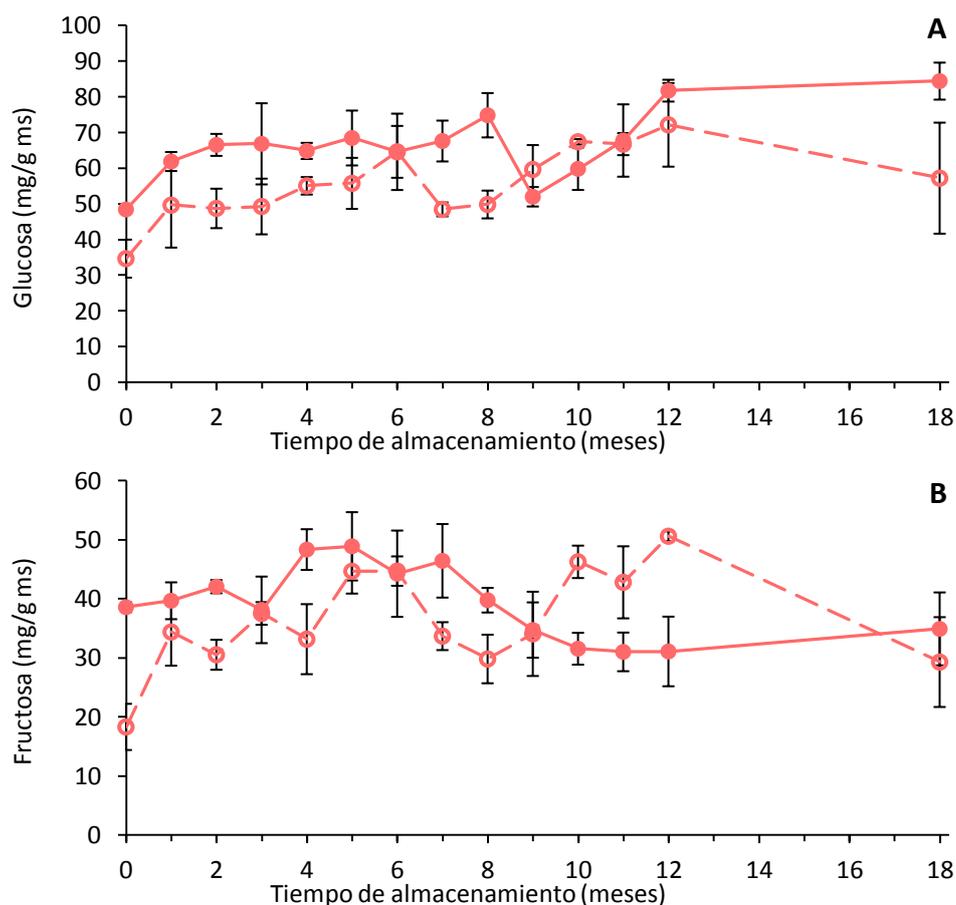


**Figura 11.** Micrografías del perfil de los laminados con sacarosa (A) y povidextrosa (B) a los 4 meses de almacenamiento.

Estas imágenes resultan muy ilustrativas y se corresponden con los resultados de textura, asociándose la presencia de cristales (A) con una estructura quebradiza y la matriz amorfa (B), con una estructura más elástica y flexible.

### VII.3.6. Azúcares libres: glucosa, fructosa y sacarosa

En las Figuras 12 y 13 se representa la variación del contenido de azúcares libres a lo largo de los 18 meses de almacenamiento.

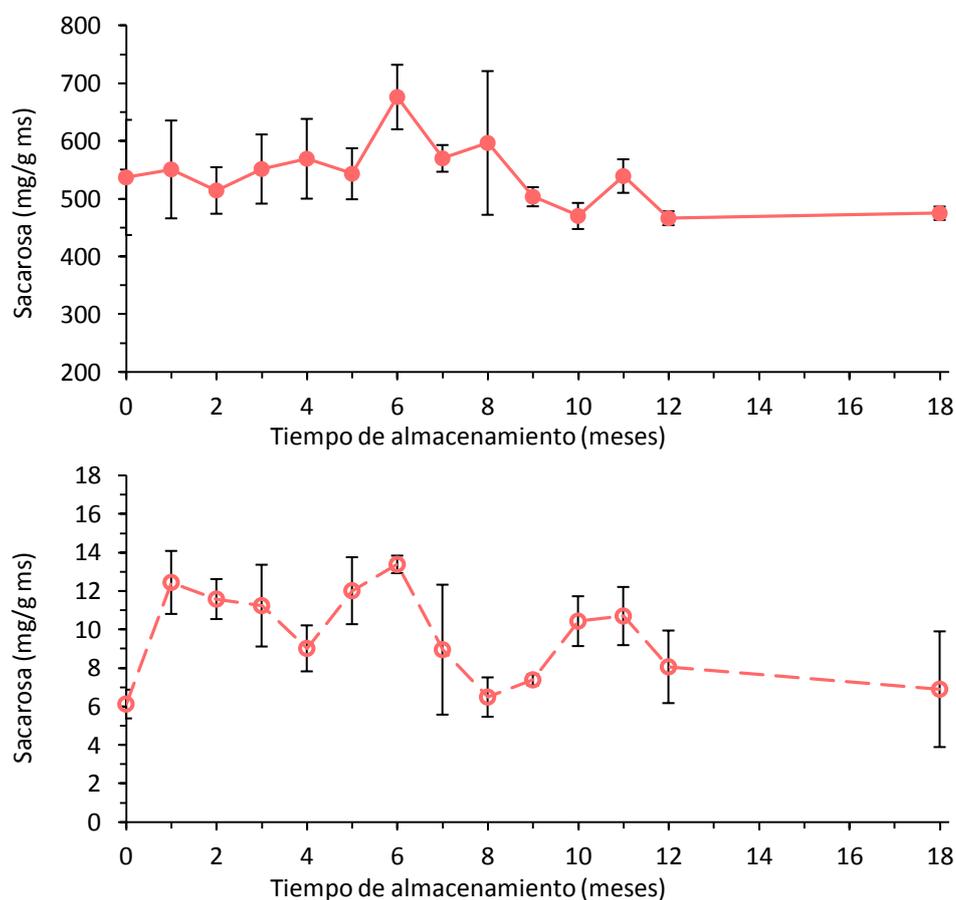


**Figura 12.** Evolución del contenido de glucosa (A) y fructosa (B) durante el almacenamiento para LSac (—●—) y LPol (- -○- -).

Como puede verse, los datos no tienen una tendencia definida, es decir, no puede hablarse de aumentos o disminuciones claras en ninguno de los azúcares estudiados. Sin embargo, podemos hacer las siguientes observaciones:

En el producto formulado con sacarosa, se vio un aumento en la concentración de glucosa durante los primeros 2 meses, estabilizándose luego hasta la mitad del almacenamiento, con un leve aumento hacia el final. La concentración de fructosa mostró un comportamiento un tanto oscilante al comienzo, luego descendió entre los 7 y 12 meses y se mantuvo constante hasta el final. Esto se condice en buena medida con lo propuesto al explicar la variación del *Chroma*: la hidrólisis ácida de la sacarosa, que comenzaría tempranamente, ocasionaría el aumento de glucosa hasta que ésta comenzara a ser consumida en reacciones de pardeamiento no enzimático, que son más intensas en los primeros 6 meses. Luego la hidrólisis continuaría, permitiendo ver

un leve aumento en la concentración de glucosa mientras el pardeamiento se desarrolla en menor medida. Si éste fuera el caso, debería bajar la concentración de sacarosa en LSac durante todo el almacenamiento. Aunque no se vio un descenso claro desde el comienzo, las concentraciones de sacarosa halladas a partir del mes 12 fueron menores a la inicial. Es probable que el descenso relativo sea muy pequeño para ser detectado, dado que el 62% de la masa seca está constituido por la sacarosa, gran parte de ella se encuentra cristalizada y, de la porción que permanece amorfa, una pequeña fracción se estaría hidrolizando (en relación estequiométrica con los grupos amino de las proteínas).

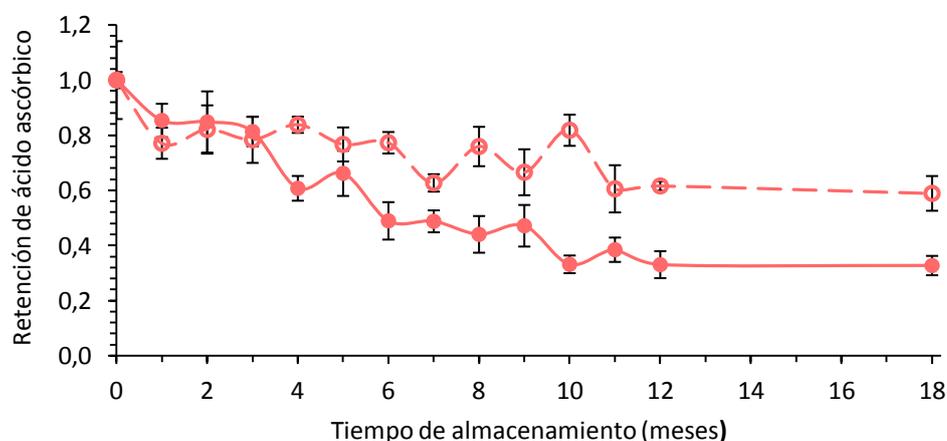


**Figura 13.** Evolución del contenido de sacarosa durante el almacenamiento para LSac (—●—) y LPol (-○-).

En el caso del producto con povidex, la glucosa tuvo un comportamiento análogo al que mostró en LSac, pero en este caso su concentración variaría de acuerdo a las velocidades relativas de la despolimerización de povidex (que la hace aumentar) y de las reacciones de Maillard (que la consumen). Por otro lado, la despolimerización de povidex también explicaría los descensos hallados en las temperaturas de fusión y de transición vítrea. Los niveles de fructosa en LPol oscilaron en el mismo rango que para LSac, sin mostrar un comportamiento definido. La sacarosa tampoco mostró variaciones importantes, pero se encontró en LPol en concentraciones dos órdenes de magnitud menores que en LSac, dado que se tiene aquí sólo la sacarosa proveniente de la pulpa de rosa mosqueta.

### VII.3.7. Ácido ascórbico

En la Fig. 14 puede observarse cómo evoluciona la retención de ácido ascórbico en las muestras durante el almacenamiento.



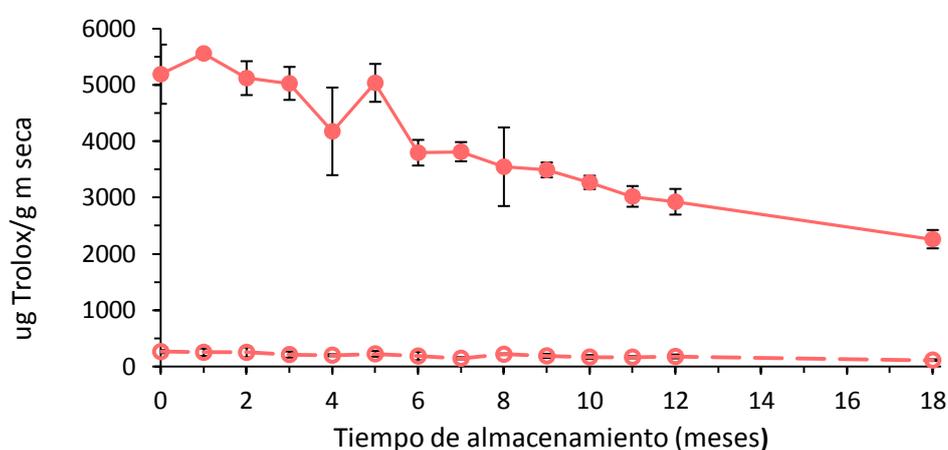
**Figura 14.** Evolución del contenido de ácido ascórbico en los laminados con sacarosa (—●—) y povidex (---○---) durante el almacenamiento.

Durante los primeros 3 meses de almacenamiento, la velocidad de degradación nutricional es similar en ambas formulaciones. Sin embargo, a partir del cuarto mes, las muestras con sacarosa exhiben valores menores de retención. El producto con

polidextrosa retiene una fracción de AA significativamente mayor ( $\alpha=0,05$ ) que la del laminado con sacarosa al final del almacenamiento (0,62 contra 0,33).

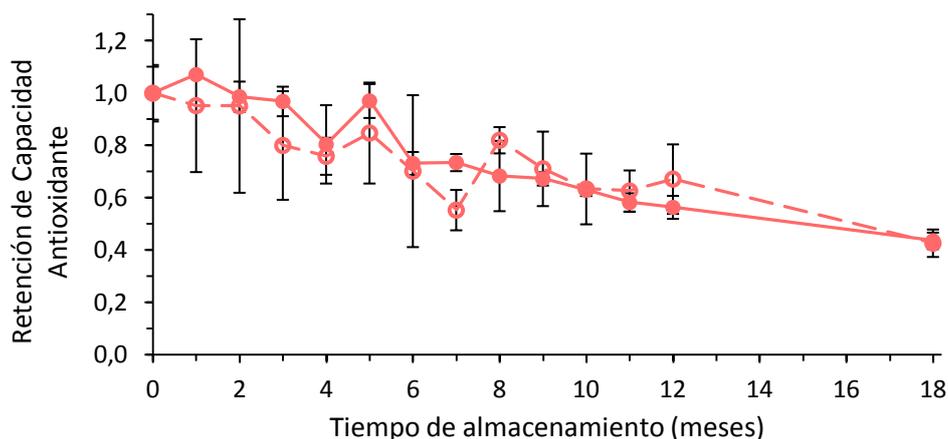
### VII.3.8. Capacidad antioxidante (TEAC)

Como puede verse en la Fig. 15, ya al comienzo del almacenamiento el producto con sacarosa tiene una capacidad antioxidante casi 20 veces superior a la del laminado que contiene polidextrosa.



**Figura 15.** Evolución de la capacidad antioxidante de LSac (—●—) y LPol (—○—) a lo largo del almacenamiento.

Asumiendo que se parte de formulaciones similares, en las que el aporte principal de capacidad antioxidante está dado por la pulpa, esta gran diferencia entre formulaciones se atribuye al proceso de secado. Mientras que la polidextrosa es muy estable, es probable que la sacarosa experimente una hidrólisis ácida durante la deshidratación. Esto, sumado al aporte proteico de la pulpa de rosa mosqueta, favorece la aparición de productos de la reacción de Maillard, que tienen una elevada capacidad antioxidante. Aunque los valores hallados son de diferente orden de magnitud, el comportamiento de ambas formulaciones durante el almacenamiento es el mismo, en lo que respecta a retención de capacidad antioxidante. Esto puede observarse claramente en la Fig. 16.



**Figura 16.** Retención de la capacidad antioxidante de LSac (—●—) y LPol (---○---) durante el almacenamiento, en relación al valor inicial de cada formulación.

### VII.3.9. Recuentos microbiológicos

Tanto al inicio como a los 6, 12 y 18 meses de almacenamiento, los recuentos fueron negativos. No se observó ninguna colonia de mohos o levaduras en las placas, por lo que el resultado debe reportarse como menor a 10 UFC/g, que es la sensibilidad del método. Respecto de los microorganismos mesófilos, sólo se encontraron 4 colonias en uno de los triplicados de LSac (1:10) y 1 colonia en uno de los triplicados de LPol (1:10), ambos en el mes 18. En ningún caso se superó la sensibilidad del método, lo cual indica que se trabajó en buenas condiciones de higiene y que el bajo pH y la baja  $a_w$  de la matriz no permitieron el desarrollo de microorganismos en las condiciones de almacenamiento estudiadas.

### VII.4. Conclusiones

Los aspectos microbiológico y organoléptico se consideran los más importantes en cuanto a la limitación de la vida útil de un alimento. Para los laminados de rosa mosqueta, la calidad microbiológica no fue una limitante, dado que su actividad acuosa y pH confieren estabilidad a temperatura ambiente en las condiciones aquí ensayadas.

En cuanto a lo organoléptico, hubo variaciones importantes en la textura y el color de los productos. Con respecto al color, podrían hacerse ensayos sensoriales para determinar qué niveles de Chroma provocan el rechazo del producto por parte del consumidor. La textura resultó muy diferente para los laminados con povidexrosa y sacarosa, lo cual no implica que se prefieran unos sobre otros.

El fenómeno de cristalización de sacarosa provocó variaciones importantes en la textura de LSac. Aunque la estabilidad microbiológica no se vio comprometida, se produjo cierto grado de desestabilización del producto a nivel estructural, por el aumento de su actividad acuosa y la disminución de su temperatura de transición vítrea. Debería considerarse la posibilidad de incorporar a la formulación algún azúcar o polisacárido que inhiba o retarde la cristalización.

A pesar de las variaciones observadas en la  $T_g$  de ambos productos, LPol mantiene un valor mayor al de LSac durante todo el almacenamiento, resultando en general más estable a temperatura ambiente.

En cuanto al aspecto nutricional, la matriz con sacarosa presenta una actividad antioxidante muy superior a la de LPol. Sin embargo, la retención de ácido ascórbico es superior en el producto con povidexrosa.

### VII.5. Referencias

- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1998). *Official Methods of Analysis*, 16º ed. AOAC International, Gaithersburg, USA.
- Buera, M.P., Chirife, J. y Karel, K. (1995). A study of acid-catalyzed sucrose hydrolysis in an amorphous polymeric matrix at reduced moisture contents. *Food Research International* 28(4), 359-365.
- CAA (Código Alimentario Argentino) (2010). Capítulo II: Condiciones generales de las Fábricas y Comercios de Alimentos.

- Folkes, D.J. y Jordan, M.A. (2006). Chapter 1. Mono and disaccharides: Analytical aspects. En: *Carbohydrates in Food*, 2° Ed. (pag. 20-36). Ed: A.C. Eliasson. CRC Press, Boca Ratón.
- Fu, B. y Labuza, T.P. (1993). Shelf-life prediction: theory and application. *Food Control* 4, 125-133.
- 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.
- 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.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., y Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-1237.
- Schebor, C., Buera, M.P., Chirife, J. y Karel, M. (1995). Sucrose Hydrolysis in a Glassy Starch Matrix. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* 28, 245-248.
- Stable Micro Systems (1999). *Texture Expert Versión 1.22*.
- Stable Micro Systems LTD (1995). *Texture Expert Probes and Product Guide*. TA-XT2 Application study: Surface puncture strength of different coloured peppers using a cylinder probe. Ref: PEPP1/P3.

# CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO



## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO

La pulpa de rosa mosqueta es una materia prima ideal para la producción de *snacks* dulces saludables, dadas sus propiedades nutricionales, su sabor y color atractivos y su pH y contenido de pectina.

Mediante la adición de sacarosa o povidexosa a la pulpa de rosa mosqueta, se logró desarrollar dos formulaciones capaces de gelificar por el mecanismo “azúcar-ácido-pectina de alto metoxilo” inducido por deshidratación. Estas formulaciones, pensadas para obtener un *snack* dulce energético y su variante dietética, presentaron propiedades sorcionales diferentes debido a las características de sus sólidos solubles mayoritarios.

Al comparar diversos procesos de deshidratación, buscando alternativas al tradicional secado por convección de aire caliente, se concluyó que deshidratando en vacío se obtienen productos de mejor calidad nutricional (mayor retención de ácido ascórbico) en un tiempo 35% menor.

La aplicación de microondas redujo en gran medida los tiempos de proceso. Sin embargo, las altas temperaturas alcanzadas por el producto afectaron negativamente su calidad nutricional y organoléptica. Se propone para futuros trabajos, evaluar la aplicación de densidades de potencia menores y/o implementar técnicas que permitan regular la temperatura del producto durante el secado.

Al estudiar en detalle el secado al vacío de ambas formulaciones a distintas temperaturas, pudo observarse que la matriz con povidexosa presenta una velocidad de secado mayor. Esto compensa el hecho de que la degradación de ácido ascórbico es más rápida en esta formulación, de modo que los laminados con sacarosa y povidexosa exhiben la misma retención de ácido ascórbico (42%) luego del secado.

Los productos fueron almacenados durante un período suficiente para poder observar cambios dependientes del tiempo, que son característicos de las matrices amorfas metaestables con alto contenido de sacáridos.

Dado que el laminado con polidextrosa no experimenta cristalización y tiene una mayor temperatura de transición vítrea, resultó en general más estable y retuvo una proporción de ácido ascórbico (62%) mayor que la matriz con sacarosa (33%), luego de 18 meses de almacenamiento.

De acuerdo a estos resultados, se estima que una porción de 15 g del *snack* almacenado por 3 meses a temperatura ambiente, aportaría alrededor de 16 mg de ácido ascórbico (AA), que es el 37% de la Ingesta Diaria Recomendada (IDA) según la normativa vigente (el Código Alimentario Argentino, en su Capítulo V, indica una IDA de 45 mg de vitamina C). Incluso pasados los 18 meses de almacenamiento, el *snack* con sacarosa aportaría 5,3 mg de AA (12% de la IDA) y el producto con polidextrosa, 10,2 mg de AA (23% de la IDA), pudiendo aún rotularse como productos “fuente de vitamina C” o “con alto contenido de vitamina C”.

La calidad nutricional de la formulación con sacarosa se vio más afectada durante el almacenamiento que durante el proceso de secado al vacío, mientras que ocurrió lo contrario en la matriz con polidextrosa. En base a esto, se propone como objetivo de futuros trabajos, evaluar el uso de ingredientes que retarden o eviten la cristalización de la sacarosa, así como estudiar la aplicación de tecnologías de secado que reduzcan los tiempos de proceso. Ambas estrategias podrían ser claves para obtener productos de mayor calidad.

## NOMENCLATURA

### Abreviaturas

|                    |                                                       |
|--------------------|-------------------------------------------------------|
| AA                 | ácido ascórbico                                       |
| ABTS <sup>•+</sup> | ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) |
| AG                 | ácido galacturónico                                   |
| ANAVA              | análisis de varianza                                  |
| BMP                | buenas prácticas de manufactura                       |
| C                  | secado convectivo                                     |
| C+MW               | secado convectivo con etapa final de microondas       |
| DPPH <sup>•</sup>  | 2,2-difenil-1-picrilhidrazil                          |
| Ec.                | ecuación                                              |
| EVOH               | etilen vinil alcohol                                  |
| Fig.               | figura                                                |
| FPol               | formulación con povidexrosa                           |
| FSac               | formulación con sacarosa                              |
| IC <sub>50</sub>   | concentración inhibitoria media                       |
| LPol               | laminado con povidexrosa                              |
| LSac               | laminado con sacarosa                                 |
| MW                 | secado por microondas                                 |
| P                  | preconcentración                                      |
| P+C                | preconcentración seguida de secado convectivo         |
| P+MW               | preconcentración seguida de secado por microondas     |
| P+V                | preconcentración seguida de secado al vacío           |
| PCA                | Plate Count Agar                                      |
| PET                | tereftalato de polietileno                            |
| Sln.               | solución                                              |
| SRC                | suma de residuos al cuadrado                          |
| TEAC               | Trolox Equivalent Antioxidant Capacity                |
| V                  | secado al vacío                                       |
| V+MW               | secado al vacío con etapa final de microondas         |
| YGC                | Yeast Glucose Chloramphenicol                         |

## Símbolos

|           |                                                        |
|-----------|--------------------------------------------------------|
| $A$       | parámetro de la ecuación de Halsey                     |
| $a^*$     | parámetro de color                                     |
| $A_0$     | absorbancia de referencia                              |
| $A_m$     | absorbancia de la mezcla de reacción                   |
| $a_w$     | actividad acuosa                                       |
| $B$       | parámetro de la ecuación de Halsey                     |
| $b^*$     | parámetro de color                                     |
| $C$       | parámetro de la ecuación de GAB                        |
| $C^*$     | parámetro de color                                     |
| $C_1$     | parámetro de la ecuación de Leiva Díaz                 |
| $C_2$     | parámetro de la ecuación de Leiva Díaz                 |
| $C_3$     | parámetro de la ecuación de Leiva Díaz                 |
| $C_p$     | calor específico                                       |
| $D$       | parámetro de la ecuación de Oswin                      |
| $D_0$     | factor preexponencial                                  |
| $D_m$     | coeficiente medio de difusión de Fick                  |
| $E$       | eficiencia                                             |
| $e_0$     | espesor de la lámina                                   |
| $E_a$     | energía de activación del secado                       |
| $E_{aq}$  | energía de activación de la pérdida de calidad         |
| $E_{rms}$ | raíz del cuadrado medio del error                      |
| $F'$      | factor de conversión de nitrógeno a contenido proteico |
| $F$       | parámetro de la ecuación de Oswin                      |
| $h^*$     | parámetro de color                                     |
| $h_{eff}$ | coeficiente efectivo de transferencia de calor         |
| $I$       | intensidad de corriente eléctrica                      |
| $k$       | parámetro de la ecuación de GAB                        |
| $k_0$     | constante cinética de pérdida de calidad               |
| $k_g$     | parámetro de la ecuación de Gordon y Taylor            |
| $L^*$     | parámetro de color                                     |
| $L_w$     | calor de vaporización del agua                         |

---

|           |                                                                         |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------|
| $M$       | masa seca de muestra                                                    |
| $m$       | masa de muestra                                                         |
| $m_{b1}$  | masa del balón vacío                                                    |
| $m_{b2}$  | masa del balón con lípidos                                              |
| $m_{c1}$  | masa del crisol vacío                                                   |
| $m_{c2}$  | masa del crisol con cenizas                                             |
| $m_0$     | masa de muestra al tiempo 0                                             |
| $m_f$     | masa de muestra al tiempo final                                         |
| $m_s$     | masa de sólidos                                                         |
| $m_t$     | masa de muestra al tiempo t                                             |
| $m_w$     | masa de agua                                                            |
| $n$       | orden de reacción                                                       |
| $N$       | número de datos a modelar                                               |
| $n_1$     | parámetro de funcionalidad del orden de reacción                        |
| $n_2$     | parámetro de funcionalidad del orden de reacción                        |
| $p$       | número de parámetros de ajuste del modelo                               |
| $P$       | probabilidad estadística                                                |
| $P_{abs}$ | potencia absorbida                                                      |
| $p_w$     | presión de vapor del agua en el alimento                                |
| $p_w^0$   | presión de vapor del agua pura                                          |
| $Q$       | concentración de ácido ascórbico                                        |
| $Q_0$     | concentración de ácido ascórbico al tiempo 0                            |
| $R$       | constante universal de los gases                                        |
| $r^2$     | coeficiente de determinación                                            |
| $T$       | temperatura                                                             |
| $t$       | tiempo                                                                  |
| $t_{fp}$  | tiempo en que se alcanza la humedad final del producto con polidextrosa |
| $t_{fs}$  | tiempo en que se alcanza la humedad final del producto con sacarosa     |
| $T_0$     | temperatura al tiempo 0                                                 |
| $T_b$     | temperatura de bandeja                                                  |
| $T_g$     | temperatura de transición vítrea                                        |
| $T_{gs}$  | temperatura de transición vítrea de los sólidos                         |

---

|          |                                                  |
|----------|--------------------------------------------------|
| $T_{gw}$ | temperatura de transición vítrea del agua pura   |
| $T_m$    | temperatura de fusión                            |
| $V$      | tensión eléctrica                                |
| $V_a$    | volumen de ácido consumido al titular la muestra |
| $V_b$    | volumen de ácido consumido al titular el blanco  |
| $W$      | contenido de humedad en base seca                |
| $W_0$    | contenido de humedad al tiempo 0                 |
| $W_{ad}$ | contenido de humedad adimensional                |
| $W_e$    | contenido de humedad de equilibrio               |
| $W_f$    | contenido de humedad al tiempo final             |
| $W_i$    | contenido de humedad experimental                |
| $W_{ic}$ | contenido de humedad calculado                   |
| $W_M$    | parámetro de la ecuación de GAB                  |
| $W_m$    | contenido de humedad medio                       |
| $W_n$    | contenido de humedad normalizado                 |
| $W_t$    | contenido de humedad al tiempo t                 |
| $x_s$    | fracción másica de sólidos                       |
| $x_w$    | fracción másica de agua                          |

### Letras griegas

|             |                                       |
|-------------|---------------------------------------|
| $\alpha$    | nivel de significación                |
| $\rho_F$    | densidad de la formulación            |
| $\rho_{s0}$ | masa seca referida al volumen inicial |
| $\phi$      | grados de libertad                    |