

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE
ALIMENTOS



"OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO DE
ARÁNDANOS POR INFRARROJOS"

TESIS DOCTORAL

Carlos Omar Vuarant

Directores:

Dr. José Vicente Carbonell Tallon

Dra. Maria Luisa Gras Romero

Valencia/Concordia,de 2013

Dedicado:

a mi madre

y a mi compañera de la vida

AGRADECIMIENTOS

- Laboratorio Lamas: Ing. Luz M. Zapata y colaboradores.
- Laboratorio Físico de Alimentos: Ing. Claudia E. Lesa (In memoriam).
- Facultad de C. de la Alimentación. UNER.

RESUMEN

Se estudia el secado de arándanos por infrarrojos y la influencia de parámetros de proceso y condiciones de secado sobre la calidad de las pasas de arándano obtenidas.

Arándanos de las variedades O'Neal, Misty, Reveille, Georgia Gem y Blue Cuinex de la Región de Salto Grande (República Argentina) fueron deshidratados inmediatamente después de su cosecha en un secador asistido por infrarrojo lejano (IRC), con una potencia de infrarrojos de 400 W y una velocidad del aire de 0,3 m/s.

Las variables de proceso estudiadas son grados Brix del fruto, condiciones del pretratamiento de inmersión en solución de hidróxido sódico (concentraciones de 0,0-0,75-1,5%, tiempos de inmersión de 0-15-30 segundos (baño a temperatura ambiente) y temperatura de secado (105-110-115°C). Los parámetros de calidad considerados como variables de respuesta a las distintas condiciones de operación son la retención de antocianinas, la firmeza y el tiempo de secado.

Se ha comprobado que para que se registre crecimiento de mohos en las pasas de arándano obtenidas la actividad del agua debe alcanzar un valor mínimo de 0,89. Se ha tomado un margen de seguridad prolongando los ciclos de secado hasta alcanzar actividades de agua dentro del intervalo 0,77-0,80, lo que corresponde a contenidos de agua de 0,45-0,59 g agua por g de materia seca.

Se han obtenido las isotermas de humedad de equilibrio a 25, 45 y 105 °C, que se ajustan con altos índices de correlación al modelo descrito por Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Se ha calculado asimismo la difusividad efectiva de la humedad, obteniéndose, para las temperaturas de 105, 110 y 115 °C valores de 6,54, 7,27 y 7,75 x 10⁻¹⁰ m²/s respectivamente.

La energía de activación calculada por la ecuación de Arrhenius a partir de la difusividad efectiva promedio es de 20,73 kJ/mol, y de 34,30 kJ/mol si se calcula a partir del parámetro K (min⁻¹) de Page.

Se ha comprobado que la temperatura en el centro del arándano sube con mayor rapidez en el secado con infrarrojos que en el secado en aire caliente a la

misma temperatura. Al cabo de 60 minutos de secado a 105 °C, se han registrado temperaturas respectivas de 105 °C y de 67 °C.

La firmeza del arándano tiende a subir cuando progresa el secado, pero lo hace de forma muy lenta cuando la humedad de la pasa, en base seca se mantiene por arriba de 0,35. No es necesario alcanzar este nivel de humedad residual, pero incluso en este caso la firmeza alcanzaría valores del orden de 1,5 N, lejos del valor de 2 N que se considera como límite para no afectar a la aceptación sensorial de estos frutos.

Los ensayos de cribado, que estudian el efecto de las distintas variables de proceso, han demostrado la ineficacia de cualquier pretratamiento de inmersión del fruto en soluciones de soda como procedimiento para acelerar el secado, favorecer la retención de antocianinas o reducir la firmeza de las pasas de arándano. También se ha comprobado que temperaturas de 120 °C o superiores producen fisuras en la piel de las pasas obtenidas.

La optimización conjunta del tiempo de secado, retención de antocianinas y firmeza de la pasa recomienda utilizar pasas de 10 °Brix y una temperatura de secado de 113,7 °C, prescindiendo del pretratamiento con soda; en estas condiciones se consigue una retención de antocianinas del 53,55 %, una firmeza de 0,52 N y un tiempo de secado de 91,5 minutos. Si no se incluye en la optimización el tiempo de secado la temperatura de secado debe ser de 105 °C, con lo que se alcanza una retención de antocianinas del 60 % y una firmeza de 0,77 N; en contrapartida el tiempo de secado se prolonga hasta los 114 minutos.

Las curvas de velocidad de secado carecen de periodo de velocidad constante; después de un breve periodo de atemperamiento de los frutos, se inicia un descenso de la velocidad, que puede subdividirse en dos etapas, ambas de velocidad de secado decreciente y ajustable al modelo de Page. El punto crítico que separa ambas etapas se sitúa en los niveles de 3,18-3,62 g agua por g de materia seca.

Se considera que el secado de arándanos por infrarrojos IR es un procedimiento muy adecuado para obtener pasas de este fruto. La optimización del proceso aconseja prescindir del pretratamiento con soda y utilizar temperaturas de

105 °C si se concede prioridad a la retención de antocianinas o de 115 °C si se otorga la prioridad al tiempo de secado. En cualquier caso, estos resultados mejoran sensiblemente los obtenidos que, según las citas bibliográficas consultadas, se obtienen en el secado con aire caliente.

Palabras claves: arándanos - deshidratado – infrarrojos

ABSTRACT

Infrared dehydration and effects of operating conditions on quality of dried fruits were studied on blueberries.

O'Neal, Misty, Reveille, Georgia Gem and Blue Cuinex varieties of blueberries, grown in Salto Grande region (Argentina Republic), were dried immediately after harvesting in a far infrared dryer, with a power of 400 W and an air velocity of 0.3 m / s.

Process variables were fruit solid content (10-12 °Brix), concentration (0-0,75-1,5 %) and immersion time (0-15-30 seconds) of soda solution used for skin treatment, and drying temperature (105-110-115 °C). Observed variables were anthocyanins retention, firmness of the dried fruits and drying time.

It was found that the growth of molds in dried blueberries requires a minimum water activity of 0.89. A safety margin prolonging drying cycles until reaching water activities in the range from 0.77 to 0.80 (which corresponds to 0.45 to 0.59 g water per g of dry matter) was taken.

We have obtained the equilibrium moisture isotherms at 25, 45 and 105 °C, which fit with high correlation to the model described by Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Effective diffusivity of humidity was also calculated, obtaining values of 6.54, 7.27 and 7.75 x 10⁻¹⁰ m²/s for temperatures of 105, 110 and 115 °C respectively.

The activation energy calculated by the Arrhenius equation from the average effective diffusivity was 20.73 kJ / mol, and 34.30 kJ / mol when calculated from the parameter K (min⁻¹) of the Page equation.

It was found that the temperature in the center of a blueberry rises faster with infrared drying than in hot air at the same temperature. After 60 minutes of drying at 105 °C, respective temperatures of 105 °C and 67 °C were reached.

Blueberry firmness tended to rise as drying proceeded, but it did very slowly when the moisture of the fruit remained above 0.35 (dry basis). It is not necessary to achieve this level of residual moisture but, even in this case, firmness would achieve

values of about 1.5 N, far from the value of 2 N considered as a limit for the sensory acceptance of dried blueberries.

In the screening experiences, aimed at selecting the main process variables, the immersion of the blueberry fruits in soda solutions was ineffective to improve the drying times, to increase anthocyanin retention or to decrease firmness of dried fruits. It has also been found that temperatures of 120 °C (or higher) produce cracks in the skin of dried blueberries.

The multicriteria optimization by the desirability function, which includes drying time, anthocyanins retention and firmness, recommends to use blueberries of 10 °Brix and a drying temperature of 113.7 °C, without any pretreatment by immersion in soda solutions; in such conditions anthocyanins retention of 53.55 %, firmness of 0.52 N and drying time of 91.5 minutes could be achieved. If drying time is not included in the criterion, the drying temperature should be 105 °C and, under this condition, anthocyanin retention would reach a 60 % and firmness 0.77 N, but drying time should be increased until 114 minutes.

Resum

S'estudia l'assecat de nabius per infrarojos i la influència de paràmetres de procés i condicions d'assecat sobre la qualitat de les panses de nabiu obtingudes.

Nabius de les varietats O'Neal, Misty, Reveille, Geòrgia Gem i *Blue* Cuinex de la regió de Bot Gran (República Argentina) van ser deshidratats immediatament després de la seua collita en un eixugador assistit per infraroig llunyà (CIR), amb una potència d'infrarojos de 400 W i una velocitat de l'aire de 0,3 m/s.

Les variables de procés estudiades són graus Brix del fruit, condicions del pretractament d'immersió en solució d'hidròxid sòdic (concentracions de 0,0-0,75-1,5%, temps d'immersió de 0-15-30 segons, bany a temperatura ambient) i temperatura d'assecat (105-110-115°C). Els paràmetres de qualitat considerats com a variables de resposta a les diferents condicions d'operació són la retenció d'antocianins, la fermesa i el temps d'assecat.

S'ha comprovat que perquè es registre creixement de floridures en les panses de nabiu obtingudes, l'acti

vitat de l'aigua ha d'aconseguir un valor mínim de 0,89. S'ha pres un marge de seguretat prolongant els cicles d'assecat fins a aconseguir activitats d'aigua dins de l'interval 0,77-0,80, la qual cosa correspon a continguts d'aigua de 0,45-0,59 g aigua per g de matèria seca.

S'han obtingut les isoterms d'humitat d'equilibri a 25, 45 i 105 °C, que s'ajusten amb alts índexs de correlació al model descrit per Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). S'ha calculat així mateix la difusivitat efectiva de la humitat, obtenint-se, per a les temperatures de 105, 110 i 115 °C valors de 6,54, 7,27 i 7,75 x 10⁻¹⁰ m²/s, respectivament.

L'energia d'activació calculada per l'equació d'Arrhenius a partir de la difusivitat efectiva mitjana és de 20,73 kJ/mol, i de 34,30 kJ/mol si es calcula a partir del paràmetre K (min⁻¹) de Page.

S'ha comprovat que la temperatura en el centre del nabiu puja amb major rapidesa en l'assecat amb infrarojos que en l'assecat en aire calent a la mateixa temperatura. Al cap de 60 minuts d'assecat a 105 °C, s'han registrat temperatures respectives de 105 °C i de 67 °C.

La fermesa del nabiu tendix a pujar quan progressa l'assecat, però ho fa de forma molt lenta quan la humitat de la passa, en base seca es manté per dalt de 0,35. No cal aconseguir este nivell d'humitat residual, però inclús en este cas la fermesa aconseguiria valors de l'orde d'1,5 N, lluny del valor de 2 N que es considera com a límit per a no afectar l'acceptació sensorial d'estos fruits.

Els assajos de garbellament, que estudien l'efecte de les distintes variables de procés, han demostrat la ineficàcia de qualsevol pretractament d'immersió del fruit en solucions de soda com a procediment per a accelerar l'assecat, afavorir la retenció d'antocianinas o reduir la fermesa de les passa de nabiu. També s'ha comprovat que temperatures de 120 °C o superiors produïxen fissures en la pell de les passes obtingudes.

L'optimització conjunta del temps d'assecat, retenció d'antocianinas i fermesa de la passa recomana utilitzar panses de 10 °Brix i una temperatura d'assecat de 113,7 °C, prescindint del pretractament amb soda; en estes condicions s'aconsegueix una retenció d'antocianins del 53,55 %, una fermesa de 0,52 N i un temps d'assecat de 91,5 minuts. Si no s'inclou en l'optimització el temps d'assecat la temperatura d'assecat ha de ser de 105 °C, amb la qual cosa s'aconsegueix una retenció d'antocianinas del 60 % i una fermesa de 0,77 N; en contrapartida el temps d'assecat es prolonga fins als 114 minuts.

Les corbes de velocitat d'assecat no tenen període de velocitat constant; després d'un breu període d'atemperament dels fruits, s'inicia un descens de la velocitat, que pot subdividir-se en dos etapes, ambdós de velocitat d'assecat decreixent i ajustable al model de Page. El punt crític que separa ambdues etapes se situa en els nivells de 3,18-3,62 g d'aigua per g de matèria seca.

Es considera que l'assecat de nabius per infrarojos ANAR és un procediment molt adequat per a obtindre passes d'este fruit. La optimització del procés aconsella prescindir del pretractament amb soda i utilitzar temperatures de 105 °C si es concedix prioritat a la retenció d'antocianins o de 115 °C si s'atorga la prioritat al temps d'assecat. En tot cas, estos resultats milloren sensiblement els obtinguts que, segons les cites bibliogràfiques consultades, s'obtenen en l'assecat amb aire calent.

Paraules claus: nabius - deshidratat – Infrarojos

| <u>Índice de contenidos</u> | Pàgina |
|--|--------|
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| I.1. Justificación e interés del estudio..... | 1 |
| I.2. Antecedentes bibliográficos..... | 6 |
| I.2.1.El arándano | 6 |
| I.2.2. Alimentos saludables | 9 |
| I.2.3. Composición y propiedades funcionales del arándano..... | 16 |
| I.2.3.1. Las antocianinas y el arándano..... | 17 |
| I.2.4. Conservación de arándanos por deshidratación..... | 19 |
| I.2.4.1. Fundamentos de la deshidratación de alimentos..... | 19 |
| I.2.4.2. Procedimientos de deshidratación de arándanos..... | 22 |
| I.2.4.3. Deshidratación por rayos infrarrojos..... | 24 |
| I.2.4.4. Mecanismo y cinética de secado..... | 29 |
| I.2.4.5. Modelización de las curvas de secado..... | 32 |
| I.2.4.6. Isotermas de humedad de equilibrio..... | 34 |
| I.2.4.7. Deshidratación de arándanos..... | 36 |
| II.OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO..... | 39 |
| II.1.Objetivos | 39 |
| II.1.1. Objetivo general..... | 39 |
| II.1.2. Objetivos específicos..... | 39 |
| II.2. Plan de trabajo..... | 40 |
| III. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 41 |
| III.1. Materia prima y procesado | 41 |
| III.1.1. Variedades y toma de muestras..... | 41 |
| III.1.2. Acondicionamiento de la materia prima..... | 43 |
| III.1.3. Caracterización de las frutas destinadas al secado..... | 44 |
| III.1.4. Secado de arándanos por infrarrojos..... | 44 |
| III.2. Métodos analíticos..... | 45 |
| III.2.1. Humedad | 45 |
| III.2.2. Sólidos solubles..... | 46 |
| III.2.3. Acidez | 47 |
| III.2.4. pH | 47 |

| | |
|--|-----|
| III.2.5. Actividad del agua e isothermas de humedad de equilibrio..... | 47 |
| III.2.6. Firmeza | 48 |
| III.2.7. Antocianinas totales | 49 |
| III.2.8. Crecimiento de mohos..... | 50 |
| III.2.9. Análisis estadístico de los resultados..... | 51 |
| III.2.9.1. Diseño estadístico del secado..... | 52 |
| III.2.9.2. Tratamientos analizados..... | 52 |
| III.2.9.3. Función de deseabilidad..... | 53 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 57 |
| IV.1. Humedad máxima del arándano deshidratado..... | 57 |
| IV.2. Isothermas de humedad de equilibrio..... | 58 |
| IV.3. Optimización del secado de arándanos por infrarrojos..... | 64 |
| IV.3.1. Optimización de variables de respuesta individuales..... | 65 |
| IV.3.1.1. Tiempo de secado..... | 65 |
| IV.3.1.2. Firmeza..... | 68 |
| IV.3.1.3. Retención de antocianinas..... | 70 |
| IV.3.2. Optimización conjunta de firmeza y retención de Antocianinas..... | 73 |
| IV.3.3. Optimización conjunta de firmeza, retención de antocianinas y tiempo de secado..... | 75 |
| IV.3.4. Resumen de los análisis de optimización del proceso..... | 77 |
| IV.4. Efecto de la temperatura en la velocidad de secado..... | 79 |
| IV.5. Temperatura en el centro del arándano | 84 |
| IV.6. Modelización de las curvas de secado | 86 |
| IV.7. Difusividad efectiva..... | 92 |
| IV.8. Energía de activación | 94 |
| IV.9. Firmeza del arándano deshidratado..... | 96 |
| IV.10. Retención de antocianinas..... | 99 |
| V. CONCLUSIONES..... | 103 |
| VI. BIBLIOGRAFIA | 105 |

Índice de figuras

| | | Página |
|--------------------|---|--------|
| Figura I.1.1. | Volumen de las exportaciones argentinas de arándanos. | 2 |
| Figura I.1.2. | Destino de las exportaciones argentinas de arándanos. | 2 |
| Figura I.2.1.1. | Fotografía del fruto del arándano en la planta. | 7 |
| Figura I.2.3.1. | Estructura química general y sustituyentes de las antocianinas (Durst y Wrolstad, 2001). | 18 |
| Figura I.2.4.3.1. | Onda electromagnética de una sola frecuencia, polarizada en el plano. | 26 |
| Figura I.2.4.3.2. | Regiones del espectro electromagnético. | 27 |
| Figura I.2.4.3.3. | Espectro de absorción para el agua a las distintas longitudes de onda IR. | 28 |
| Figura III.1.1.1. | Período de recolección de las variedades de arándano de mayor interés comercial en la zona de Salto Grande. | 41 |
| Figura III.1.1.2. | Arándanos en distintos períodos de madurez. | 43 |
| Figura III.1.2.1. | Esquema del secadero por rayos infrarrojos. | 45 |
| Figura III.2.1.1 | Montaje utilizado para la medida de la humedad de las pasas de arándano. | 45 |
| Figura III.2.6.1. | Gráfico fuerza vs distancia. | 49 |
| Figura III.2.8.1. | Almacenamiento de las pasas de arándanos. | 51 |
| Figura III.2.8.2. | Muestras de pasas de arándanos con crecimiento de mohos. | 51 |
| Figura IV.2. 1. | Isotermas de humedad de equilibrio de las pasas de arándano y su ajuste al modelo de GAB. | 59 |
| Figura IV.2.2. | Isoterma de humedad de equilibrio de arándanos secados a 105 °C. | 61 |
| Figura IV.2.3. | Humedad experimental versus humedad calculada por el modelo de GAB (105 °C). | 63 |
| Figura IV.3.1.1.1. | Gráfico de Pareto para el tiempo de secado. | 65 |
| Figura IV.3.1.1.2. | Superficie de repuesta para tiempo de secado en función de la temperatura de secado y °Brix del arándano. | 67 |
| Figura IV.3.1.1.3. | Superficie de repuesta para tiempo de secado en función de la concentración y temperatura de la solución de soda. | 67 |
| Figura IV.3.1.2.1. | Superficie de respuesta para la firmeza en función de la temperatura de secado y el °Brix del arándano. | 68 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura IV.3.1.2.2. | Superficie de respuesta para la firmeza en función de la concentración y temperatura de la solución de soda. | 69 |
| Figura IV.3.1.3.1 | Gráfico de Pareto para la retención de antocianinas. | 71 |
| Figura IV.3.1.3.2. | Superficie de respuesta para la retención de antocianinas en función de las condiciones del tratamiento con soda. | 72 |
| Figura IV.3.1.3.3. | Superficie de respuesta para la retención de antocianinas en función de las condiciones de temperatura de secado y de los °Brix. | 72 |
| Figura IV.3.2.1. | Superficie de repuesta para la deseabilidad en función de la temperatura de secado y el °Brix del arándano. | 73 |
| Figura IV.3.2.2. | Superficie de repuesta para la deseabilidad en función de la las condiciones del tratamiento con soda. | 74 |
| Figura IV.3.3.1. | Superficie de respuesta para la deseabilidad (tres variables) en función de la temperatura de secado y de los °Brix. | 76 |
| FiguralV.3.3.2. | Superficie de respuesta para la deseabilidad (tres variables) en función de la temperatura de secado y concentración de soda. | 76 |
| Figura IV.3.4.1. | Pasa de arándano secada a 130 °C, donde puede observarse el fisurado y la migración de azúcares. | 78 |
| Figura IV.4.1. | Velocidad de secado versus tiempo a temperaturas de 105,110 y 115 °C. | 79 |
| Figura IV.4.2. | Velocidad de secado versus humedad para 105 °C. | 80 |
| Figura IV.4.3. | Velocidad de secado versus humedad para 110 °C. | 80 |
| Figura IV.4.4. | Velocidad de secado versus humedad para 115 °C. | 81 |
| Figura IV.4.5. | Velocidad de secado versus tiempo para 105 °C. | 82 |
| Figura IV.4.6. | Velocidad de secado versus tiempo para 110 °C. | 82 |
| Figura IV.4.7. | Velocidad de secado versus tiempo para 115 °C. | 82 |
| Figura IV.5.1. | Termopar en el centro del arándano. | 84 |
| Figura IV.5.2. | Evolución de la temperatura en el centro del arándano. | 84 |
| Figura IV.5.3. | Temperatura en el centro del arándano y velocidad de secado por infrarrojos. | 85 |
| Figuras IV.5.4. | Fotos de arándanos a distintos tiempos de secado. | 86 |
| Figura IV.6.1. | Curvas de secado. | 86 |
| Figura IV.6.2. | Secado segunda etapa. | 88 |
| Figura IV.6.3. | Secado tercera etapa. | 88 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Figura IV.6.4. | Secado en una sola etapa | 89 |
| Figura IV.6.5. | Ajuste modelo Page a 105 °C | 91 |
| Figura IV.6.6. | Correlación teórico versus experimental. | 91 |
| Figura IV.7.1. | Variación de los coeficientes de difusión con la humedad. | 93 |
| Figura IV.8.1. | Relación entre coeficiente de difusión efectivo y el inverso de la temperatura. | 94 |
| Figura IV.9.1 | Relación entre firmeza y humedad a 105 °C (ajuste exponencial). | 96 |
| Figura IV.9.2 | Relación entre firmeza y humedad a 105 °C (ajuste lineal, dos tramos). | 98 |
| Figura IV.10.1. | Retención de antocianinas en el secado a 105 y 130 °C. | 101 |

Índice de tablas

| | Página |
|--|--------|
| Tabla N° I.2.2.1. Nomenclatura de las principales especies reactivas del oxígeno (ROS) ¹ . | 12 |
| Tabla I.2.2.2. Principales sistemas de defensa antioxidante del organismo. | 12 |
| Tabla I.2.3.1. Composición del arándano. | 16 |
| Tabla I.2.3.4. Contenido total en antocianos de distintas frutas. | 19 |
| Tabla III.1.3. Características de los arándanos utilizados en los ensayos de secado. | 44 |
| Tabla III.2.5.1. Humedad relativa de equilibrio de distintas soluciones salinas saturadas. | 48 |
| Tabla IV.1.1. Estabilidad de las pasas de arándano frente al crecimiento de mohos. | 58 |
| Tabla IV.2.1. Coeficientes de GAB de las pasas de arándano. | 60 |
| Tabla IV.2.2. Coeficientes de GAB obtenidos en el secado de arándanos a 105 °C. | 62 |
| Tabla IV.3.1. Condiciones de los ensayos de cribado y resultados obtenidos. | 64 |
| Tabla IV.3.1.1.1. Análisis de varianza para tiempo de secado. | 66 |
| Tabla IV.3.1.1.2. Combinación de los niveles de los factores para minimizar el tiempo de secado sobre la región indicada. | 68 |
| Tabla IV.3.1.2.1. Análisis de varianza para la firmeza. | 69 |
| Tabla IV.3.1.2.2. Combinación de los niveles de los factores para minimizarla firmeza sobre la región indicada. | 70 |
| Tabla IV.3.1.3.1. Análisis de varianza para antocianinas. | 71 |
| Tabla IV.3.1.3.2. Combinación de los niveles de los factores, para maximizarla retención de antocianinas sobre la región indicada. | 73 |
| Tabla IV.3.2.1. Optimización conjunta de la firmeza y de la retención de antocianinas. | 74 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Tabla IV.3.3.1. | Optimización de la deseabilidad. | 75 |
| Tabla IV.3.4.1. | Resumen de todos los análisis de optimización. | 77 |
| Tabla IV.6.1. | Parámetros críticos. | 87 |
| Tabla IV.6.2. | Parámetros cinéticos de la 2ª y 3ª etapa de secado. | 89 |
| Tabla IV.6.3. | Parámetros cinéticos considerando una única etapa de velocidad decreciente. | 90 |
| Tabla IV.8.1. | Cálculo de la energía de activación a partir de coeficientes de difusión. | 95 |
| Tabla IV.8.2. | Cálculo de la energía de activación a partir de parámetro K de Page. | 95 |
| Tabla IV.9.1 | Coeficientes de las ecuaciones exponenciales que relacionan firmeza y humedad en arándanos de las zafra 2007 y 2011. | 97 |
| Tabla IV.9.2 | Coeficientes de las rectas de ajuste (en dos tramos) que relacionan firmeza y humedad en arándanos de las zafra 2007 y 2011. | 98 |
| Tabla IV.10.1. | Datos de humedad de arándanos secados a 105 y 130 °C y su contenido en antocianinas. | 100 |

Nomenclaturas

| | |
|--------------------|--|
| A | Área efectiva de secado (m^2/kg bs) |
| a_w | Actividad acuosa |
| c | Velocidad de propagación |
| C | Constante de Guggenheim |
| d | Espesor de la lámina (m) |
| D | Difusividad (m^2/h) |
| De | Difusividad efectiva (m^2/s) |
| De _{prom} | Difusividad efectiva promedio (m^2/s) |
| De _o | Difusividad efectiva a 273 °K (m^2/s) |
| dt | Deseabilidad al tiempo t |
| E | Vector eléctrico |
| Ea | Energía de activación (kJ/mol) |
| Eo | Amplitud vector eléctrico |
| H | Vector magnético |
| h | Coefficiente convección ($kcal/h.m^2.°C$) |
| Ho | Amplitud vector magnético |
| I_j | Coefficiente de impacto |
| IR | Radiación infrarroja |
| K | Constante de proporcionalidad (t^{-1}) |
| K_g | Factor relacionado con el calor total de sorción multicapa |
| Xo | Humedad de la monocapa |
| L | Calor latente (kcal/kg) |
| Mo | Masa inicial de la muestra (g) |
| MR | Relación de humedad final e inicial |
| Mt | Masa al tiempo t de la muestra |
| R | Constante de los gases ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol.°K) |
| RNI | Radiación no ionizantes |
| t | Tiempo (min) |
| Ta | Temperatura del aire (°C) |
| t_{max} | Tiempo de secado máximo (min) |
| t_{min} | Tiempo de secado mínimo (min) |
| Ts | Temperatura de la superficie |
| v | Frecuencia |
| Xw | Fracción másica de agua (g agua/g muestra) |
| λ | Longitud de onda |
| ρ | Radiación reflejada |
| α | Radiación absorbida |
| r | Radiación transmitida |
| | Humedad al tiempo t (h) - (kg de agua/kg bs) |
| | Humedad de equilibrio - (kg de agua/ kg bs) |
| | Humedad al inicio - (kg de agua/ kg bs) |
| | fracción másica de sólidos solubles (g. ss/g muestra) |

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Justificación e interés del estudio

El cultivo de arándanos en la zona de influencia de la región de Salto Grande (Área de Concordia, Entre Ríos, República Argentina) es una alternativa que comenzó a explotarse comercialmente hace pocos años (2000), sostenida por las inmejorables condiciones agroecológicas de la zona, la gran posibilidad de llevar adelante una diversificación en la oferta exportable de Argentina y la ventaja comparativa de la contra-estación para la exportación en fresco al hemisferio norte. Por otro lado, cabe destacar la importancia del arándano industrializado, tales como pasas, jugos, mermeladas, etc. o incorporado en la elaboración de una amplia gama de alimentos, con el consecuentemente valor agregado a la producción.

Actualmente (año 2013) existen en Argentina 1.250 hectáreas cultivadas en Tucumán, 1.000 Ha en Concordia y 600 Ha en Buenos Aires. En Concordia, la productividad se estima en 8 toneladas por hectárea, lo que da un total de aproximadamente 8.000 t/año de fruta.

La Subsecretaría de Desarrollo de Economías Regionales dependiente del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la República Argentina, publica oficialmente que las exportaciones argentinas en la campaña 2012/13 fueron de 15.057 toneladas de arándanos frescos y de 4.236 toneladas de congelados (Figura I.1.1), cuyo destino para exportación se muestra en la figura I.1.2.

Se estima que se pierde alrededor del 30% de la producción (la cual ni siquiera se cosecha) como consecuencia de la saturación de los mercados, lo que lleva a la búsqueda de alternativas para un mejor aprovechamiento de los frutos.

Una de estas alternativas es la producción de pasas por deshidratación de los frutos.



Figura I.1.1. Volumen de las exportaciones argentinas de arándanos.

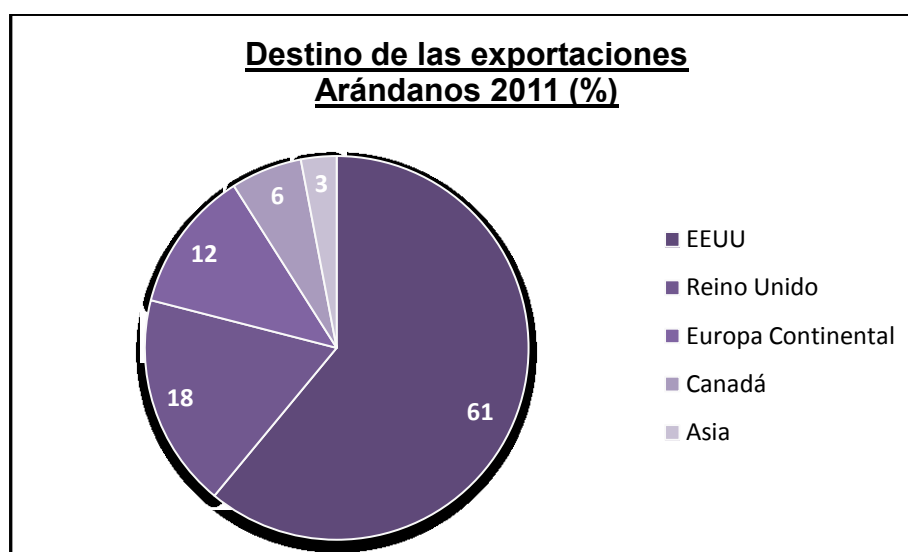


Figura I.1.2. Destino de las exportaciones argentinas de arándanos.

Los arándanos, como otras frutas rojas, aportan compuestos fenólicos (antocianinas) que están asociados a la reducción del estrés oxidativo y a colaborar en la prevención de ciertas enfermedades, por lo que pueden ser considerados alimentos nutraceuticos.

La influencia de la dieta en la salud es cada vez más tenida en cuenta por la población, lo que provoca paulatinos cambios de hábitos alimenticios como la

incorporación de mayor cantidad de frutas en el consumo diario. Sin embargo, el hecho de que se trate de productos con una estacionalidad muy marcada y con un alto contenido en agua, que los hace muy perecederos, pone un límite a su consumo.

La alimentación moderna introdujo la preferencia del consumidor por productos duraderos y “listos para comer”, debido al escaso tiempo disponible asociado a un sistema laboral intenso, lo que ha favorecido el desarrollo de nuevos productos a base de fruta en conservas de alta calidad, con una vida útil razonable, y atractivos para el consumidor.

El mercado de la fruta deshidratada, aunque con buenas perspectivas futuras, es aún modesto en Argentina. La fruta deshidratada se emplea en repostería y también se emplea en la formulación de alimentos especialmente preparados para deportistas, mezclada con los cereales de desayuno, o incorporada en postres lácteos. Todavía es necesario mejorar su calidad y uniformidad en la producción argentina, lo que depende no sólo del proceso de secado sino también de la calidad de la materia prima empleada, de las operaciones de tratamiento previas a la propia deshidratación y de las condiciones de almacenamiento.

Actualmente no basta con lograr procesos eficientes en el consumo de energía para reducir los costos, emplear los subproductos y aumentar la productividad, sino que es necesario además tener en cuenta la calidad del producto y su efecto sobre el medio.

Todas estas condiciones deben ser tenidas en cuenta a la hora de seleccionar la técnica y condiciones de producción industrial más adecuadas para lograr la reducción de los daños irreversibles, de diferente naturaleza, que puede sufrir un alimento durante su elaboración.

Para alcanzar el objetivo de mejorar la calidad del alimento deshidratado es fundamental la optimización de las condiciones de la operación de deshidratación, para conseguir no solamente la máxima eficiencia sino también determinadas características en el producto final relacionadas con la calidad nutritiva y funcional, la calidad sensorial y el control de parámetros que aseguren su conservación (actividad del agua, contenido de humedad, etc.).

En Argentina se está comenzando a elaborar pasas de arándanos secados por convección, con y sin previo tratamiento osmótico, pero no existe legislación específica para las pasas de arándanos, aunque sí para frutas deshidratadas en general (uvas y ciruelas en particular).

La metodología tradicional de secado de frutas, tales como el caso de las pasas de uvas, es la exposición en determinadas condiciones a la luz solar, proceso natural no factible de realizar en la zona de Salto Grande debido al clima húmedo que predomina sobre todo en la estación de cosecha.

Considerando las distintas alternativas de secado de arándanos mediante procesos sencillos, que puedan ser implementados por los mismos productores y que apunten a evitar la destrucción de las antocianinas, se propone la deshidratación de las bayas por infrarrojos.

La principal ventaja del secado por infrarrojos, en relación con el secado por aire caliente a la misma temperatura, se basa en el más rápido calentamiento interno del producto y en la consecuente reducción de los tiempos de secado (Nowak y Lewicki, 2004). En el caso del arándano el color oscuro de su superficie favorece sin duda la absorción de la radiación infrarroja; su reducido tamaño facilita la transmisión del calor a su centro térmico, situado a 6 -10 mm bajo la superficie; por ambas circunstancias, esta fruta puede resultar idónea para su deshidratación por rayos infrarrojos.

El secado IR se ha estudiado como un método de secado para numerosos productos como frutas, vegetales, granos y productos derivados. Existen publicaciones sobre el secado IR de residuos de tomates (Ruiz-Celma et al., 2008), arándanos (Junling Shi et al., 2008), zanahorias (Toğrul, 2006), cebollas (Sharma, et al., 2005), peras (Wang et al., 2006) y murtilas (Espinoza-Saavedra, 2011).

Hay autores que sugieren la aplicación de pre-tratamientos químicos previos a la operación de secado, para mejorar su eficiencia (Ronceros et al., 2007).

Por otro lado, la utilización de materia prima, generalmente no exportable para la obtención de pasas de arándanos, constituye una alternativa relevante, sobre todo para los pequeños productores que podrán disponer de un método de conservación accesible, que da valor agregado a su producción.

El consumo de este tipo de producto como tal, no es habitual en nuestro país, por lo que se considera importante su incorporación en la formulación de alimentos funcionales, dadas sus características nutricionales particulares.

Se pretende desarrollar, un método económico y viable de deshidratado del arándano que priorice su calidad, esto es, su alto contenido de antocianinas, por lo que se busca minimizar las inevitables pérdidas que de estos compuestos funcionales durante el proceso (primera variable de respuesta).

Es frecuente que un exceso de deshidratación provoque pasas con excesiva dureza. Se requiere entonces estimar cual es, desde el punto de vista de la conservación, la cantidad de agua máxima permitida para asegurar la estabilidad de las pasas obtenidas. Como medida de la dureza se medirá la firmeza en el texturómetro, tratando que el proceso de secado la minimice (segunda variable de respuesta).

En tercer lugar se pretende minimizar el tiempo de secado (tercera variable de respuesta), respetando el orden de prioridades de las dos primeras variables, trabajando a diferentes temperaturas.

En conclusión, este estudio se ha centrado en el análisis de la influencia de las condiciones del proceso de secado de arándanos por infrarrojos en la cinética del mismo y en la calidad de las pasas obtenidas, evaluada por su contenido en antocianinas y por su firmeza.

I.2. Antecedentes bibliográficos

I.2.1. El arándano

Los arándanos o blueberries, pertenecen a la familia de las Ericaceae y al género *Vaccinium*, nativo de Norteamérica.

La clasificación del género *Vaccinium* es:

- Lowbush o arbusto bajo: *V. angustifolium* Aiton. Arbusto pequeño de unos 50 centímetros de altura y crecimiento rizomatoso. La fruta es pequeña y de muy buen sabor. Ha sido sometido en los últimos años a mejoramientos genéticos a partir de los cuales se obtuvieron variedades comerciales. No se cultiva en Argentina.

-Highbush: Son arbustos de entre 1.5 y 3 metros de altura. Hay dos tipos según los requerimientos de frío invernal requeridos para florecer.

-Northern highbush o arbusto alto norteño: variedades adaptadas a bajas temperaturas y con mayores requerimientos de horas de frío para florecer (entre 650 hasta 1200 horas de frío).

-Southern highbush o arbusto alto sureño: logrados por cruzamiento de *V. corymbosum* L., *V. ashei*, Readey *V.darrowi* L. Están adaptados a climas más templados (entre 200 y 600 horas de frío).

-Rabbiteye: *V. ashei*., Reade: Son arbustos vigorosos que pueden alcanzar de 5 a 6 metros de altura. Son más vigorosos que los highbush soportando pH de suelos más altos y situaciones de sequía. El fruto es más pequeño y no de buen sabor. Han sido reemplazados con ventajas claras por los Southern highbush.

-Evergreen huckleberry o Arándano siempre verde (*Vaccinium ovatum*).

-Mountain blueberry o Arándano azul montano (*Vaccinium membranaceum*).

Las cinco primeras sub-familias son las que en la actualidad se utilizan para la producción de fruta quedando los dos restantes para fines puramente ornamentales.

Dentro de cada una de las sub-familias se encuentran diferentes variedades que se adaptan mejor a diferentes tipos de suelos climas difiriendo también en las épocas de floración y adaptación a la cosecha mecánica. Las especies más cultivadas en Argentina son *V.corymbosum* (highbush o alto) y *V. ashei* (rabbiteye u ojo de conejo).

Los arándanos, como cualquier especie perenne de follaje caduco, poseen un requerimiento agroclimático de bajas temperaturas invernales. Dicha exigencia se cuantifica por medio del cálculo de las "horas de frío", que representa el promedio de horas con temperaturas inferiores a 7° C, registradas durante el período de reposo invernal (mayo a septiembre).

Dentro de los arándanos altos se encuentran los Northern Highbush entre los cuales figuran Earlyblue, Blueray, Berkeley, Bluecrop, Coville, Jersey, Elliot, Brigitta, entre otras variedades. Tienen un requerimiento de 800 a 1200 horas de frío acumuladas. Los Southern Highbush son una opción interesante por la maduración temprana de sus frutos, caracterizándose por presentar bajos requerimientos del frío: menos de 400 horas de frío. Algunas variedades con estos requerimientos son Gulfcoast, Georgiagem, Sharpblue y Flordablue. Otras variedades como Cooper, O'Neal, Cape Fear, Blue Ridge, Misty y Santa Fe, requieren entre 400 y 600 horas de frío.

El fruto (Figura I.2.1.1) es una baya casi esférica, que dependiendo de la especie y cultivar, puede variar en tamaño de 1,2 a 2,5 centímetros de diámetro, y en color desde azul claro hasta negro. La epidermis del fruto está cubierta por secreciones cerosas (pruina), que le dan una terminación muy atractiva, y que tiene importancia a la hora de su comercialización. El fruto puede poseer hasta 100 semillas pequeñas (1,5 mm largo por 0,8 mm de ancho), que se encuentran al interior del endocarpio, (Sudzuki, 2002).



Figura I.2.1.1. Fotografía del fruto del arándano en la planta.

Tiene un sabor particular, difícilmente comparable: dulce y ligeramente ácido a la vez. Son de bajo contenido calórico, pobre en grasas y sodio, rico en fibras y minerales, alta concentración de vitamina C y con propiedades antioxidantes, destacándose especialmente el contenido de antocianinas.

Las enfermedades detectadas en cultivos de arándano en la República Argentina son causadas en su mayoría por diferentes tipos de hongos, tales como *Botrytis cinerea*, *Pestalotiopsis* sp., *Colletotrichum gloeosporioides*, *Fusarium* sp., *Phytophthora* sp., *Alternaria tenuísima*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Pucciniastrum vaccinii*, que provocan importantes pérdidas tanto en los cultivos como en postcosecha.

Para el control se aplican fungicidas protectores, tales como triazoles, en floración y cuaje de las bayas. Las propiedades preventivas y curativas se deben a la acción inhibitoria de la biosíntesis del ergosterol del hongo, impidiendo la multiplicación del mismo (Montti, M.I.T., 2010)

Cuando los frutos alcanzan la madurez fisiológica comienzan a sufrir numerosos cambios relacionados con la maduración organoléptica, que los hace finalmente más atractivos para el consumo. Los arándanos son frutos climatéricos, es decir que, cosechados a partir de la madurez fisiológica, son capaces de adquirir características similares a los que maduraron unidos al arbusto. Entre los procesos que ocurren durante la maduración, el más evidente es el cambio de color externo, desde el verde al rosa y finalmente al azul. A medida que el color cambia, se produce un aumento en el contenido de sólidos solubles (azúcares), y una disminución de la acidez. También se observa un progresivo ablandamiento de la pulpa.

Una vez cosechado, se baja rápidamente su temperatura (preenfriamiento) para reducir su tasa respiratoria y, de este modo, evitar pérdidas de calidad y prolongar el periodo de comercialización en fresco. El método más recomendable para preenfriar arándanos es por aire forzado (se logra bajar la temperatura de la pulpa desde 20-25°C hasta 1,5°C en 2 horas). La fruta preenfriada puede permanecer hasta alrededor de 14 días a 0°C con una humedad relativa entre 90 y 95%. A temperaturas cercanas a 4 °C los arándanos tienen una tasa respiratoria

considerada de baja a moderada. Adicionalmente, el uso del frío permite reducir la deshidratación (3% el valor de pérdida de peso máximo admisible), deprime el metabolismo de los frutos e inhibe el crecimiento de hongos y bacterias. En estas condiciones el arándano es exportado por flete aéreo.

Se ha ensayado exitosamente la utilización del uso de la tecnología de atmósfera controlada. La disminución de la tasa respiratoria (deterioro) se logra con la disminución de la concentración del oxígeno y el aumento del anhídrido carbónico en la atmósfera que rodea a la fruta. Concentraciones de O₂ entre 8% y 10% y de CO₂ entre 10% y 13% han logrado mantener la calidad de los arándanos entre 5 y 8 semanas a 0-1°C, considerando un período adicional de 3 días a 18-20°C. A su vez, concentraciones de CO₂ de 15% reducirían la incidencia de podredumbres. De esta forma, la prolongación del período de almacenamiento, permite la utilización de flete marítimo para la exportación.

El arándano fresco se comercializa como fruta en cubetas de PET que contienen de 125 a 170 gramos (según el mercado de destino), y se ubican en grupos de a doce unidades en cajas de cartón. Cada pallet contiene 60 cajas.

Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, existe una producción creciente de arándano congelado. El arándano, por su pequeño volumen y tamaño y forma bastante uniformes, es un fruto que se adapta perfectamente a los procesos de congelación rápida. Tras un procesado previo muy sencillo, basado fundamentalmente en operaciones de selección para separación de frutos defectuosos y limpieza para eliminar suciedad y partículas extrañas, el arándano se congela en sistemas IQF (Individual Quick Freezing). Usualmente se utilizan túneles con aire a -40 °C y, tras la congelación, los frutos se envasan en bolsas de polietileno que se distribuyen en cajas y se almacenan en cámaras a -18 °C, donde suelen permanecer hasta 12 meses.

I.2.2. Alimentos saludables

Es creciente la demanda y la tendencia en el mundo del consumo de productos alimenticios que aportan nutrientes complementarios a la dieta habitual y que mejoran la salud de los consumidores. Esta demanda ha originado una nueva rama de la Bromatología, que algunos denominan Ciencia de los Alimentos

Saludables, definida como: “la ciencia que se centra en el estudio, diseño y comercialización de todo alimento con capacidad de ofertar unos beneficios saludables” (Bello, 2003). Ésta tiene como objeto de estudio la identificación de los compuestos alimenticios capaces de aportar beneficios a la salud, mecanismos que explican dichos efectos, nuevas tecnologías capaces de producir comercialmente nuevas formulaciones, etc.

Autores como Bello clasifican a los alimentos según dos propiedades básicas: 1-nutricionales: cuando hacen referencia a la capacidad de contribuir al aporte de sustancias con propiedad de nutrientes. 2- funcionales: cuando determinan el comportamiento del alimento dentro de los sistemas integrados por diversas especies químicas, independientemente del valor nutritivo. Dentro de este último grupo se pueden distinguir tres aspectos: sensoriales, tecnológicos y saludables.

Se considera, por tanto, alimentos saludables aquellos productos que, además de su valor nutricional, dentro de su composición química existen sustancias, fisiológicamente activas, conocidas como sustancias nutracéuticas, capaces de proporcionar al organismo humano algún efecto beneficioso relacionado con su bienestar y estado saludable.

Los componentes fisiológicamente activos más reconocidos son: minerales, vitaminas, antioxidantes, microorganismos, oligosacáricos, ácidos grasos, fibra dietética, péptidos bioactivos, aminoácidos, aunque la lista sigue abierta y creciendo, (Wildman, R. E. C., 2006).

Así, el término alimento funcional se aplica a un alimento o ingrediente capaz de mejorar la salud y/o reducir el riesgo de enfermedad (Rafter, 2002). Además se trata de alimentos a consumir dentro de una dieta normal para conseguir efectos beneficiosos que van más allá de los requerimientos nutricionales tradicionales (Roberfroid, 2002).

Pueden considerarse alimentos funcionales, alimentos naturales que por sus características posean propiedades funcionales saludables, productos alimenticios a los que bien se les ha añadido, eliminado y/o modificado uno o varios de sus componentes, alimentos a los que se ha modificado la biodisponibilidad de sus

componentes, y alimentos obtenidos por combinación de estas posibilidades, la característica común es que el carácter de alimento se mantiene a diferencia de los productos nutracéuticos.

La investigación y desarrollo en el ámbito de los alimentos funcionales ha dado lugar a una importante actividad tanto por parte de las empresas agroalimentarias, que ven en la innovación una herramienta clara para mejorar sus resultados como por parte de la comunidad científica.

Las técnicas tradicionales son las más utilizadas para desarrollo alimentos funcionales; a partir del año 2000 se han implementado técnicas que permiten el diseño de alimentos funcionales para una nutrición personalizada (Betoret, E. et al., 2011)

En 1999 se publicó un informe sobre las principales aplicaciones y/o relaciones de los alimentos funcionales y la salud:

- Crecimiento, desarrollo y diferenciación.
- Sustratos metabólicos.
- Especies reactivas oxidativas.
- Enfermedades cardiovasculares.
- Tracto gastrointestinal.
- Comportamiento y funciones psicológicas.

Un grupo importante de sustancias fisiológicamente activas son los antioxidantes relacionados con una reducción en el riesgo asociado al estrés oxidativo, presente en numerosas enfermedades crónicas relacionadas con el proceso de envejecimiento (Halliwell y Whiteman, 2004).

Como estrés oxidativo se denomina al desequilibrio entre la generación de especies oxidantes (radicales libres y otras especies reactivas) y la capacidad de los sistemas de defensa antioxidante del organismo (Mayne, 2003 - Lee et al., 2004).

Se denomina antioxidante a cualquier sustancia que, estando presente a una concentración más baja comparada con la de un sustrato oxidable, es capaz de retrasar o prevenir la oxidación de dicho sustrato.

Los radicales libres se definen como especies químicas que poseen uno o más electrones desapareados, lo cual las hace altamente inestables y reactivas. Para estabilizarse reaccionarán rápidamente con moléculas adyacentes mediante reacciones de óxido-reducción.

El término especies reactivas del oxígeno (Tabla I.2.2.1) es un término genérico que incluye radicales libres y ciertas especies no radicales que son oxidantes y/o se convierten fácilmente en radicales libres:

Tabla N° I.2.2.1. Nomenclatura de principales especies reactivas del oxígeno (ROS)¹

| Radicales | | No radicales | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Hidroxilo | $\cdot\text{OH}$ | Peróxidos orgánicos | ROOH |
| Alcoxilo | $\text{RO}\cdot$ | Oxígeno singlete | $^1\text{O}_2$ |
| Hidroperoxilo | $\text{HOO}\cdot$ | Peróxido de hidrógeno | H_2O_2 |
| Superóxido | $\text{O}_2^{\cdot-}$ | Ácido hipocloroso | HClO |
| Peroxilo | $\text{ROO}\cdot$ | Ácido nitroso | HNO_2 |
| Óxido nítrico | $\text{NO}\cdot$ | Catión nitrilo | NO_2^+ |
| Dióxido de nitrógeno | $\text{NO}_2\cdot$ | Peroxinitrito | ONOO^- |
| | | Ácido peroxinitroso | ONOOH |
| | | Alquil peroxinitritos | ROONO |
| | | Ozono | O_3 |
| | | Ácido hipobromoso | HBrO |

¹Modificada de Halliwell y Whiteman (2004)

Los procesos que generan los antioxidantes en la dieta se presentan en la, Tabla I.2.2.2. En especial en éste trabajo interesan los desarrollados por los compuestos fenólicos.

Tabla I.2.2.2. Principales sistemas de defensa antioxidante del organismo. (Beckman y Ames, 1998; Fang et al., 2002) y Lee et al., 2004).

| Antioxidantes de la dieta | |
|---------------------------|---|
| Acido ascórbico | Reacción con superóxido, oxígeno singlete y radical peroxilo. Regeneración de tocoferoles |
| Tocoferoles | Protección de membranas lipídicas. Bloqueo de la cadena de reacciones de peroxidación |
| Carotenoides | Desactivación del oxígeno singlete. Bloqueo de la cadena de reacciones de peroxidación |
| Compuestos fenólicos | Captación de radicales libres y actividad quelante de metales |

La teoría del envejecimiento por radicales libres (Harman, 1956), considera que los radicales libres producen al azar un daño acumulativo en las macromoléculas biológicas, que conduce a una disminución de las funciones vitales y al envejecimiento. A medida que se avanza en edad, se acumulan en el organismo productos de oxidación de lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (Beckman y Ames, 1998; Sastre et al., 2000).

La dieta humana debiera contener diferentes antioxidantes naturales que puedan reforzar las defensas naturales del organismo. Las organizaciones internacionales recomiendan el consumo de al menos cinco raciones diarias de frutas y/o verduras con la finalidad de aportar una ingesta adecuada de antioxidantes naturales y mejorar el estado de salud general (World Health Organization, 1990; World Cancer Research Foundation and American Institute for Cancer Research, 1997).

Se ha mostrado que dietas ricas en alimentos vegetales contribuyen a la disminución de la incidencia y tasas de mortalidad de enfermedades degenerativas causadas por el estrés oxidativo (Tibbles, 1998).

Las frutas rojas y bayas son ricas en compuestos fenólicos, principalmente flavonoides, los cuales se caracterizan por su actividad anticarcinogénica, y antioxidante (Robards et al., 1999; Moure et al., 2001). Estos compuestos permanecen en productos procesados de frutas tales como zumos, mermeladas, jaleas, etc. (Heinonen et al., 1998a; Häkkinen et al., 2000; Zafrilla et al., 2001), (García-Viguera et al., 1997; Cantos et al., 2000).

Para Lee et al., (2002), los antocianos tienen muchos efectos benéficos para la salud humana entre los cuales se pueden destacar mejoramiento de la vista, reducción de las enfermedades coronarias, protección contra la disfunción neurológica relacionada con la edad, mantenimiento de la permeabilidad vascular normal. También como anticancerígenos, antimutagénicos, antiinflamatorios y propiedades antioxidantes (Ju y Howard, 2003).

Los compuestos fenólicos presentan un anillo benceno hidroxilado como elemento común en sus estructuras moleculares, las cuales pueden incluir grupos

funcionales como ésteres, metil ésteres, glicósidos, etc. (Martínez-Valverde et al., 2000; Duthie y Crozier, 2000).

La mayor parte de ellos tienen como origen metabólico común la ruta del ácido siquímico y el metabolismo de los fenilpropanoides (Robards et al., 1999). Los fenilpropanoides simples poseen un esqueleto básico de 9 carbonos (C6-C3) y derivan de los aminoácidos fenilalanina y tirosina producidos en la ruta del ácido siquímico. Las distintas familias de compuestos fenólicos se caracterizan principalmente por el número de átomos de carbono de su esqueleto básico molecular.

- Ácidos cinámicos (C6-C3)
- Ácidos benzoicos (C6-C1 o C6-C2)
- Flavonoides (C6-C3-C6)
- Proantocianidinas o taninos condensados ((C6-C3-C6)_n)
- Estilbenos (C6-C2-C6)
- Cumarinas (C6-C3)
- Lignanos (C6-C3-C3-C6)
- Ligninas ((C6-C3)_n)

Así, los compuestos fenólicos comprenden desde moléculas simples como los ácidos benzoicos hasta polímeros complejos como las ligninas.

En los alimentos, los compuestos fenólicos habitualmente se presentan conjugados con azúcares como la glucosa, galactosa, arabinosa, ramnosa, xilosa, o los ácidos glucurónico y galacturónico. También pueden unirse a ácidos carboxílicos, ácidos orgánicos, aminas y lípidos (Duthie et al., 2003).

La actividad antioxidante de los compuestos fenólicos se atribuye a su facilidad para ceder átomos de hidrógeno de un grupo hidroxilo aromático a un radical libre y a la posibilidad de deslocalización de cargas en el sistema de dobles enlaces del anillo aromático (Duthie et al., 2003) Como captadores de radicales libres: los compuestos fenólicos pueden actuar como donantes de hidrógeno o electrones en reacciones de terminación que rompen el ciclo de generación de nuevos radicales libres. Los compuestos fenólicos poseen además una estructura química ideal para captar iones metálicos (principalmente hierro y cobre) y por tanto

para inhibir la formación de radicales libres a través de reacciones de Fenton (Rice-Evans et al., 1997). Además de las propiedades antioxidantes, a estos compuestos se les atribuyen actividades biológicas beneficiosas para salud. Entre éstas destacan sus efectos vasodilatadores, anticarcinogénicos, antiinflamatorios, bactericidas, estimuladores de la respuesta inmune, antialérgicos, antivirales, efectos estrogénicos, o inhibidores de enzimas prooxidantes, como cicloxigenasa, lipooxigenasa y xantina oxidasa (Cao et al., 1997).

Los arándanos contienen alta capacidad antioxidante lo que ha causado un alto interés por su consumo ya sea en forma natural o en combinación con otros frutos (Kalt et al., 2000). Esas sustancias antioxidantes, particularmente antocianinas, a las que se les atribuyen el reporte de beneficios saludables en el ámbito de la memoria y de la enfermedad de Alzheimer. En experiencias llevadas a cabo con ratas se ha comprobado cómo la proteína NFB, un factor transcriptor proteico, se incrementa con el envejecimiento y el estrés oxidativo (Goyarzu et al., 2005). La alimentación de las ratas con dietas que contienen arándanos da lugar a pérdidas menores de las células cerebrales, así como mejora la recuperación de los movimientos después de haber ocurrido un ataque cerebral; además se reducen los cambios neurodegenerativos en animales envejecidos (Wang et al., 2005). Skrede et al., (2000), afirman que además de las características antes mencionadas el arándano sirve para reducir enfermedades coronarias y para tratamientos de desórdenes en el tracto urinario.

Así, tanto los arándanos como otras bayas, además de su alto valor nutritivo pueden considerarse como un alimento funcional natural muy especialmente por sus propiedades antioxidantes (Clifford, 2000 - Raffer J., 2002).

Las pasas de arándanos, con una adecuada retención de antocianinas, se podrían utilizar tanto como alimento funcional como ingrediente en el diseño de alimentos funcionales.

-Los ácidos cinámicos o derivados del ácido hidroxicinámico. Están ampliamente distribuidos como conjugados en materias vegetales, incluyendo muchos alimentos y bebidas. Entre ellas, las frutas rojas constituyen una fuente significativa de estos compuestos. En el arándano se encuentra ácido cinámico 2000-2200 mg/kg fruta (Manach et al., (2004).

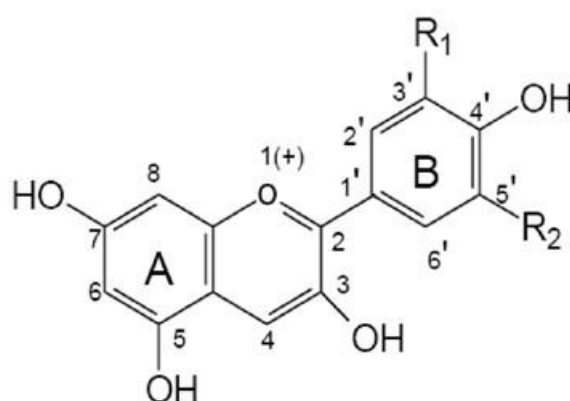
-Flavonoides. Su estructura básica (flaván) consta de dos grupos fenilo (A y B) unidos por un puente de tres carbonos que forma un anillo heterocíclico oxigenado (Manach et al., 2004). En función de los grados de oxidación e insaturación del anillo heterocíclico se pueden diferenciar varias clases de flavonoides y dentro de cada clase se pueden establecer diferencias en base a la naturaleza y número de los sustituyentes unidos a los anillos (Robards et al., 1999). Los flavonoides se encuentran a menudo hidroxilados en las posiciones 3, 5, 7, 3', 4' y 5'. Los azúcares predominantemente se unen al núcleo del flavonoide mediante enlace beta-glicosídico, preferentemente en posición 3, aunque las uniones se pueden producir en otras posiciones. Se han identificado más de 80 azúcares diferentes unidos a los flavonoides; monosacáridos, disacáridos, trisacáridos e incluso tetrasacáridos (Hollman y Arts, 2000). Los azúcares más comunes son glucosa, galactosa, ramnosa, arabinosa, xilosa y ácido glucurónico (Manach et al., 2004).

Los flavonoles abundan en arándanos (115-139 mg/kg), frambuesa (19-20 mg/kg), fresa (6-78 mg/kg), cereza (10-23 mg/kg) (Heinonen et al., 1998b) y grosella negra (157 mg/kg), (Häkkinen et al., 2000).

I.2.3.1. Las antocianinas y el arándano.

Como se ha mencionado anteriormente, las frutas rojas y bayas se caracterizan por su elevado contenido en compuestos fenólicos antioxidantes tales como los antocianos, que a su vez les confieren colores atractivos. Existe abundante información en la literatura científica relativa a los niveles de compuestos fenólicos de este tipo de frutas, así como de su actividad antioxidante y de su estabilidad tras el procesado (Wang et al., 1996; Heinonen et al., 1998a; Häkkinen et al., 2000; Zafrilla et al., 2001).

Las antocianinas son glucósidos de antocianidinas, pertenecientes a la familia de los flavonoides, compuestos por dos anillos aromáticos A y B unidos por una cadena de 3 C. Variaciones estructurales del anillo B resultan en seis antocianidinas conocidas (Fig I.2.3.1). En los vegetales frescos, generalmente, se encuentran unidas a azúcares dando lugar a los antocianos o antocianinas, que son responsables de los colores azules, púrpuras, rojos y matices intermedios de estas coloraciones de frutas rojas como arándanos, cerezas, ciruelas, fresas, frambuesas, zarzamoras, uvas y grosellas (Clifford, 2000; Scalbert y Williamson, 2000) Los azúcares más comunes son glucosa, galactosa, ramnosa y arabinosa, normalmente unidos a la posición 3 o a las posiciones 3 y 5, generando diglicósidos (Clifford, 2000). Los antocianos más comunes en las frutas son los 3-monoglucósidos de cianidina, delphinidina, peonidina, pelargonidina y petunidina, la cianidina-3-galactósido y la cianidina-3-arabinósido (Robards et al., 1999).



| Aglicona | Substitución | | Espectro visible λ máx (nm) |
|---------------|------------------|------------------|--|
| | R1 | R2 | |
| Pelargonidina | H | H | 494 (naranja) |
| Cianidina | OH | H | 506 (naranja-rojo) |
| Delfinidina | OH | OH | 508 (azul-rojo) |
| Peonidina | OCH ₃ | H | 506 (naranja-rojo) |
| Petunidina | OCH ₃ | OH | 508 (azul-rojo) |
| Malvidina | OCH ₃ | OCH ₃ | 510 (azul-rojo) |

Figura I.2.3.1. Estructura química general y sustituyentes de las antocianinas (Durst y Wrolstad, 2001).

El color de las antocianinas depende del número y orientación de los grupos hidroxilo y metoxilo de la molécula. Incrementos en la hidroxilación producen desplazamientos hacia tonalidades azules mientras que incrementos en las metoxilaciones producen coloraciones rojas.

En la naturaleza, las antocianinas siempre presentan sustituciones glicosídicas en las posiciones 3 y/o 5 con mono, di o trisacáridos que incrementan su solubilidad. Dentro de los sacáridos glicosilantes se encuentran la glucosa, galactosa, xilosa, ramnosa, arabinosa, rutinosa, soforosa, sambubiosa y gentobiosa. El contenido en antocianos totales de algunas frutas se muestra en la Tabla N° I.2.3.4 (Clifford, 2000).

Tabla I.2.3.4. Contenido total en antocianos de distintas frutas.

| Fruta | Contenido (mg/kg o mg/L) |
|----------------|--------------------------|
| Zarzamora | 1150 |
| Cereza | 20-4500 |
| Grosella roja | 1300-4000 |
| Uva roja | 3000-7500 |
| Frambuesa roja | 100-600 |
| Arándano | 600-2000 |

I.2.4. Conservación de arándanos por deshidratación

I.2.4.1. Fundamentos de la deshidratación de alimentos.

La eliminación del agua, o su inmovilización por incremento de las concentraciones de sal o de azúcar, conduce a la inhibición de muchas reacciones y del crecimiento de microorganismos, consiguiéndose con ello un aumento en la vida útil de gran cantidad de alimentos (Belitz y Grosch, 1997).

El objetivo de la deshidratación es la reducción de la actividad acuosa (a_w) de los mismos. Este parámetro puede ser considerado como una medida indirecta de la disponibilidad del agua presente en el producto para participar en las reacciones de deterioro o en el crecimiento microbiano.

La a_w se define como la relación entre la presión de vapor del agua contenida en un producto y la presión de vapor del agua de una atmósfera saturada de

humedad, $a_w = p/p_0$ (Chirife, 1983). Salunkhe et al. (1973) clasifican los procesos de deterioro del alimento según la a_w :

- a_w mayor que 0,90: en algunos alimentos corresponde a un contenido en agua en torno al 30%; estos alimentos se han de someter a tratamientos térmicos o químicos para inhibir el crecimiento microbiano.
- a_w entre 0,90 y 0,70: en algunos alimentos la humedad oscila entre un 20 y un 30%; en estos niveles de actividad de agua el alimento empieza a ser estable con relación al crecimiento microbiano. Suele aceptarse que los límites para dicho crecimiento son 0,9 para las bacterias, 0,88 para las levaduras y 0,80 para los mohos.
- a_w menor de 0,70: el contenido en humedad suele estar por debajo del 20%; son alimentos resistentes al deterioro microbiano.

Si bien el principal objetivo de la operación de secado es aumentar la estabilidad, el proceso en sí provoca ciertos cambios en los alimentos que deben tenerse en cuenta. La deshidratación de alimentos constituidos por células vegetales, tales como las frutas, supone una serie de cambios físicos, químicos y sensoriales como consecuencia del estrés térmico e hídrico al que se ve sometido el tejido vegetal, de morfología compleja, durante todo el proceso.

El grado en que ocurren estos cambios depende de la composición del alimento y de los factores que afectan el método de secado. Estos factores relacionados con la calidad del producto deben ser analizados cuando se va a diseñar una operación de deshidratación de alimentos, para así provocar un mínimo daño al alimento, sin olvidarse de otros aspectos más tecnológicos relacionados con la eficacia y el coste del proceso.

La deshidratación de alimentos posee una serie de ventajas: además de prolongar la vida útil: no afecta el aporte calórico proveniente de la constitución original de frutas y hortalizas, tampoco hay reducción del contenido de minerales, y la pérdida de vitaminas no es mayor a la producida por otros métodos de conservación (Moyle, 1981). Reduce costos de transporte, almacenaje, y manipulación del producto por reducción de peso y/o volumen. También, en algunos casos, esta operación se aplica para conseguir productos más fáciles de utilizar o con un aspecto más atractivo (Telis y Sobral, 2001; Potter, 1999; Stier, 1996).

Hay factores que influyen sobre la efectividad del proceso de deshidratación, como:

-Estructura y composición del material: estas propiedades afectan la migración de agua hacia la superficie de secado.

-El contenido de sólidos solubles: un mayor contenido de sólidos solubles aumenta la retención de agua del producto.

-Tamaño del producto: en general la tasa de secado es directamente proporcional a la superficie, e inversamente proporcional al volumen.

-Humedad inicial del producto: el secado del producto depende de la transferencia de masa dada por la vaporización del agua presente; a medida que disminuye el contenido de agua se hace más difícil la evaporación, ya que el agua es retenida con más fuerza por el producto.

-Temperatura y humedad del aire de secado: a mayor temperatura, y menor humedad (es decir, a menor humedad relativa) aumenta la velocidad de secado.

-La velocidad y turbulencia del aire: al aumentar la velocidad y turbulencia del aire, se obtiene una reducción en el tiempo de secado (Fennema, 1993; Sperber, 1983; Moyls, 1981).

Si bien se utilizan indistintamente los términos secado y deshidratación, algunos autores (Ibarz y Barbosa-Canovas, 1999) diferencian según el contenido de humedad, y consideran que un alimento está deshidratado si no contiene más de un 2,5% de agua, mientras que uno seco puede contener más de un 2,5%. También el Código Alimentario Argentino, hace la diferenciación y dice: "Frutos desecados son los que se someten a desecación en condiciones ambientales naturales y frutos deshidratados son los que se han sometido principalmente a la acción del calor artificial por empleo de distintos procesos controlados, para privarlos de la mayor parte del agua que contienen".

La deshidratación implica el control sobre las condiciones climáticas dentro de una cámara y el secado solar está a merced de los elementos naturales, por lo que los alimentos secados en una unidad deshidratadora pueden tener mejor calidad que sus duplicados secados al sol (Torres, 1988).

Los productos alimenticios pueden ser deshidratados suministrando calor en forma directa o mediante la aplicación de aire, vapor sobrecalentado, en vacío o con gas inerte. Se utiliza el aire caliente como medio secador, debido a su abundancia, conveniencia y a que puede ser controlado fácilmente mediante equipos adecuados (Torres, 1988).

I.2.4.2. Procedimientos de deshidratación de alimentos.

Los métodos utilizados para secar los productos alimenticios se pueden clasificar según Brennan et al., (1970):

- Secado por fluido calefactor (generalmente, aire caliente): el calor se suministra por convección.

- Secado por contacto directo con una superficie caliente: el calor se suministra por conducción.

- Secado por aplicación de energía proveniente de una fuente radiante: el calor se suministra por radiación (microondas, infrarrojos). Se pueden aplicar a alimentos líquidos, semisólidos o sólidos. El presente trabajo, se centrará en los alimentos sólidos.

Los secaderos más comunes, teniendo en cuenta la clasificación anterior, son:

1-Secaderos convectivos (aire caliente):

- Secadero de horno: está compuesto por un edificio de dos pisos, con un horno situado en el primer piso. El aire caliente y los gases de combustión se elevan por convección natural o forzada y atraviesan la capa de producto que se encuentra sobre el piso enrejado del segundo piso. El aire húmedo se elimina por la chimenea situada en la parte más alta del segundo piso. Se tiene poco control sobre el proceso, son discontinuos y los tiempos de secado son largos.

- Secadero de cabina y bandejas: consiste en una cabina aislada en la que se colocan las bandejas perforadas que contienen el producto en capas. Tienen un ventilador que circula el aire a través de un calentador y luego lo dirigen horizontal o verticalmente sobre el producto. Los calentadores de aire pueden ser mecheros de

gas o fuel oil, intercambiadores de serpentín de vapor de agua o resistencias eléctricas. Por lo general, las bandejas se colocan en carros (zorras) diseñados de forma tal que pueden ser apiladas de forma que permitan la circulación del aire de secado. Finalizado el secado, se retira la zorra con las bandejas y se ingresa otra zorra con bandejas, de este modo se convierte en un proceso semi continuo. Estos secaderos, son baratos y versátiles.

-Secadero de túnel: es una mejora del anterior, en este caso la cabina pasa a ser un túnel de secado, donde en un extremo ingresan las zorras con producto fresco sobre un riel y en el otro extremo salen con el producto deshidratado. El aire caliente es impulsado por ventilador a través de los calentadores y horizontalmente entre las bandejas.

-Secadero de cinta continua: similar al anterior pero reemplazando las zorras por una cinta continua perforada donde se alimenta con producto fresco esparcido de forma uniforme en un extremo. El flujo de aire caliente se puede dirigir sobre la cinta a través del producto y de la cinta, tanto de arriba hacia abajo como a la inversa. Al final de la cinta, sale el producto seco. Son equipos caros, pero se obtienen velocidades de secado elevadas.

-Secadero de tolva: es un recipiente cilíndrico con un fondo falso de rejilla de base. El ventilador impulsa el aire caliente sobre un calentador y hacia arriba a través del producto. Tienen baja velocidad de secado y bajo costo.

-Secadero de tornillo sin fin: este tipo de secador es del tipo continuo de calentamiento indirecto, formado esencialmente por un transportador de tornillo sin fin horizontal (o un transportador de paletas) encerrado dentro de una carcasa cilíndrica encamisada. La alimentación que entra por un extremo se transporta lentamente a través de la zona caliente y se descarga por el otro extremo. El vapor generado, se extrae a través de conducciones colocadas en la parte superior de la carcasa (Mc Cabe et al., 1991).

-Secadero de lecho fluidizado: el aire caliente circula a través de un lecho de sólidos de forma que los sólidos se encuentren suspendidos en el aire. Pueden ser operados de forma continua o discontinua y a presiones mayores o inferiores a la

atmosférica. Su uso está limitado a productos que puedan ser fluidizados, que no sean frágiles, tienen una elevada velocidad de secado.

2 -Secaderos por radiación: el calor radiante está limitado por la poca penetración dentro de los alimentos (depende de la longitud de onda). En alimentos se encuentran:

- Secadero continuo de infrarrojos: el producto es trasladado por una cinta continua a través de la fuente de infrarrojos. Las fuentes emisoras de infrarrojos son de onda corta para productos sensibles al calor, mientras que para productos menos lábiles se utilizan barra de calor de onda larga.

-Secadero por microondas: son poco utilizados para deshidratación de alimentos principalmente por las dificultades en el diseño y costo de los equipos.

3 –Secado por congelación o secado por sublimación (liofilización): método discontinuo que consta de tres pasos; en el primero se separa el agua de los componentes hidratados del alimento por formación de cristales de hielo o mezclas eutécticas, por medio de una congelación rápida. El segundo paso, donde se subliman los cristales, manteniendo un gradiente de presión de vapor de agua entre el entorno y el hielo. Un tercer paso donde se tiene que eliminar agua no cristalizada que se encuentra adsorbida en la estructura del alimento y que debe evaporarse bajo vacío por aumento de la temperatura. El equipo consta de una cámara donde se coloca el alimento previamente congelado, se cierra herméticamente y se hace vacío hasta alcanzar valores por debajo de 4 mm Hg., a continuación se suministra calor latente de sublimación mediante calefactores.

El producto obtenido es de excelente calidad, debido a que todo el proceso de secado se realiza a bajas temperaturas. Mantiene su forma y el volumen es poco afectado, también es de fácil rehidratación. Entre las desventajas se encuentra, además de su altísimo costo, que se obtiene un producto muy higroscópico y frágil (lo que aumenta el costo del envase).

I.2.4.3. Deshidratación por rayos infrarrojos.

La radiación no ionizante (RNI) engloba toda la radiación y los campos del espectro electromagnético que no tienen suficiente energía para ionizar la materia.

Es decir, la RNI es incapaz de impartir suficiente energía a una molécula o un átomo para alterar su estructura quitándole uno o más electrones.

La radiación infrarroja no es suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, pero es capaz de inducir transiciones en los estados vibracionales y rotacionales asociados al estado electrónico basal de la molécula (Skoog *et al.*, 1999).

Para que la radiación infrarroja sea absorbida por una molécula, ésta debe poseer una frecuencia rotatoria o vibratoria idéntica a la de la radiación incidente y también debe haber un cambio neto en la magnitud o dirección del momento del dipolo como resultado de la interacción. Habrá una transferencia neta de energía, con absorción de la misma, que aumenta la amplitud de vibración o la frecuencia de rotación (Abdou, 1987). Todas las moléculas orgánicas e inorgánicas absorben radiación en la región del infrarrojo, lo que puede llevar a calentamiento por radiación. El agua y los compuestos orgánicos como proteínas y almidones, (principales componentes de los alimentos) absorben la energía IRC a longitudes de onda mayores a 2,5 μm . Dentro de estos componentes, el agua tiene un rol predominante en la absorción de la energía radiante en todas las longitudes de onda (Jun, S *et al.*, 2011). Los enlaces O-H en el agua absorben la energía infrarroja y comienzan a rotar con la misma frecuencia que la radiación incidente. La transformación de la radiación infrarroja en energía rotacional causa la evaporación del agua (Pan y Atungulu, 2011).

El modelo clásico de onda sinusoidal permite explicar muchas de las propiedades de las radiaciones electromagnéticas, en base a parámetros como longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud. No obstante, el modelo ondulatorio no explica adecuadamente los fenómenos relacionados con la absorción y la emisión de energía radiante, para lo cual se requiere la contribución del modelo corpuscular, en el que la radiación electromagnética se contempla como un flujo de partículas discretas o paquetes ondulatorios de energía, denominados fotones, cuya energía es proporcional a la frecuencia de radiación. Este punto de vista doble y complementario de la radiación electromagnética da lugar a la dualidad onda-corpúsculo que se racionaliza por medio de la mecánica ondulatoria (Skoog *et al.*,

1999). En la figura I.2.4.3.1 se representa una onda electromagnética, y sus parámetros característicos.

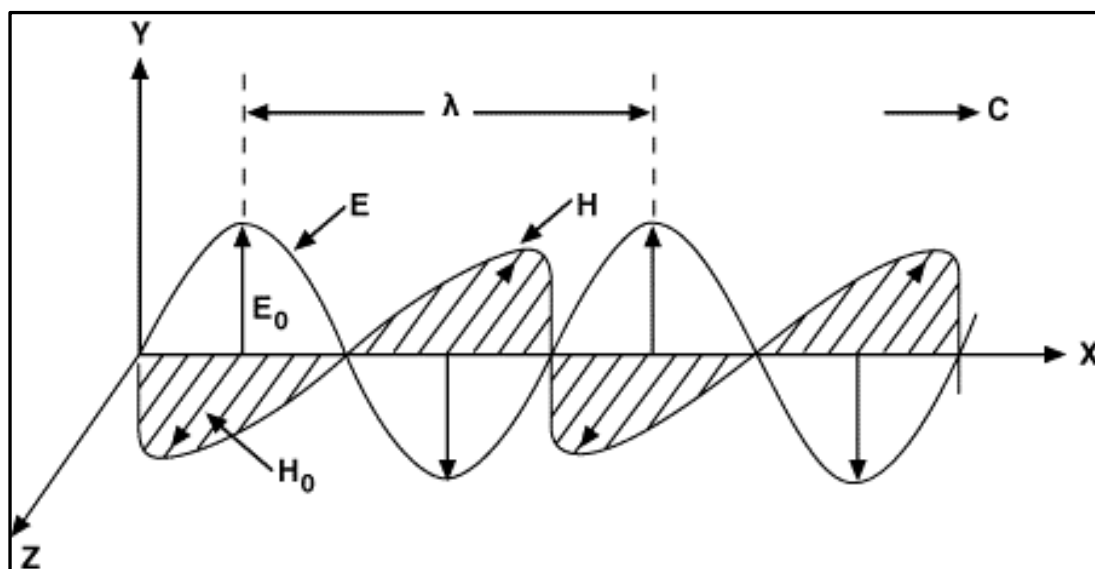


Figura I.2.4.3.1. Onda electromagnética de una sola frecuencia, polarizada en el plano.

E , vector eléctrico; H , vector magnético; E_0 , amplitud del vector eléctrico; H_0 , amplitud del vector magnético; λ , longitud de onda; c , dirección de la propagación.

La longitud de onda, λ , se define como la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas o como la longitud de un ciclo. La amplitud, es la longitud del vector en el máximo de la onda. El período, p , es el tiempo, en segundos, necesario para el paso de sucesivos máximos o mínimos por un punto fijo en el espacio.

La frecuencia, ν , es el número de ciclos por segundo y es la inversa de p . La frecuencia en ciclos por segundo, multiplicada por la longitud de onda en metros por ciclo, proporciona la velocidad de propagación, c , en metros por segundo. La ν de una radiación electromagnética es su única característica verdadera, ya que λ y c dependen de la naturaleza del medio de propagación.

Las longitudes de onda de la radiación infrarroja (IR) están comprendidas entre 780 nm y 1 mm. Según la clasificación de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE), esta banda se subdivide (figura I.2.4.3.2) en IRA (de 780 nm a 1,4 μm), IRB (de 1,4 μm a 3 μm) e IRC (de 3 μm a 1 mm).

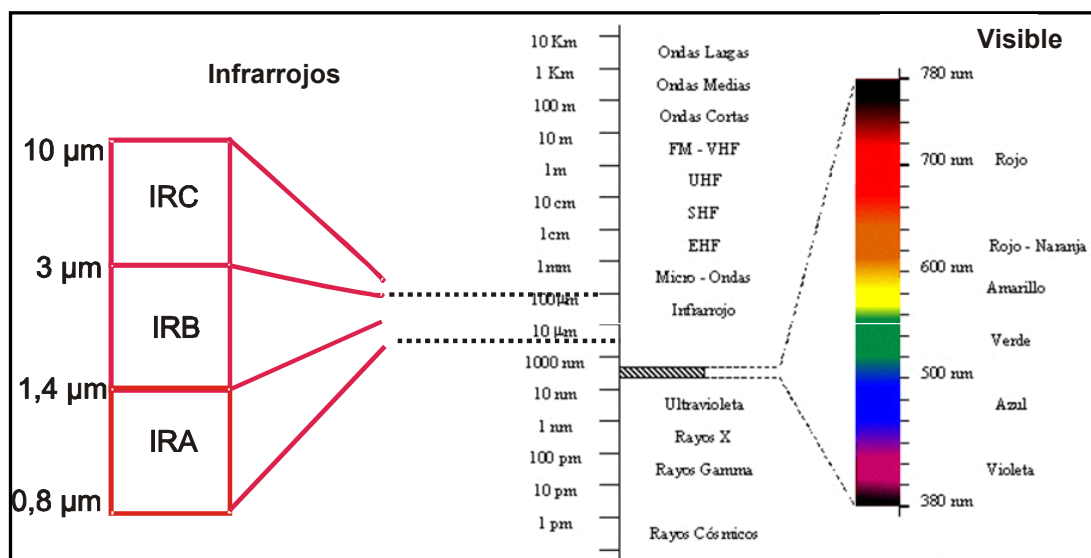


Figura I.2.4.3.2. Regiones del espectro electromagn3tico.

La radiaci3n infrarroja (IR, longitudes de onda de 760 nm a 1 mm) se denomina tambi3n com3nmente *radiaci3n t3rmica* (o *calor radiante*).

Debido a que el infrarrojo es un tipo de radiaci3n electromagn3tica, tiene una dependencia tanto espectral como direccional. La dependencia espectral del infrarrojo necesita ser considerada debido a que la energ3a que sale de un emisor est3 compuesta por diferentes longitudes de onda, y la fracci3n de la radiaci3n en cada banda es dependiente de un n3mero de factores como la temperatura del emisor y la emisividad de la l3mpara. El fen3meno de la radiaci3n se vuelve m3s complejo debido a que la radiaci3n que incide en una superficie, no solo tiene una dependencia espectral, sino que tambi3n una dependencia direccional. La longitud de onda a la cual la m3xima radiaci3n ocurre es determinada por la temperatura del emisor (Jun et al., 2011).

Cuando una radiaci3n alcanza determinada materia, pueden suceder diferentes procesos (Abdou, 1987):

1) La intensidad de la radiaci3n emergente es id3ntica a la incidente, sin que se produzca absorci3n de la radiaci3n. 2) puede haber reflexi3n, refracci3n

(transmisión) y/o dispersión. 3) la intensidad de la radiación emergente es inferior a la del haz incidente (cierto grado de absorción).

Como consecuencia de la absorción las especies aumentan su energía. La suma de estos mecanismos se conoce como pérdida o extinción de la radiación (Sandu, 1986) y se representa por el siguiente balance, donde r es la fracción de radiación reflejada, a es la fracción absorbida y t es la fracción transmitida.

El secado IR está basado en la acción de la radiación de longitud de onda infrarroja de una fuente que interacciona con la estructura interna de la materia, incrementando así su temperatura y favoreciendo la evaporación de su contenido de humedad. La energía IR es transferida desde el elemento emisor a la muestra (en forma de radiaciones electromagnéticas con una velocidad aproximada de 300.000 km/s), sin calentar el aire circundante. En el proceso radiante la temperatura de las capas interiores de la muestra es más alta que la del aire que la rodea, por lo tanto, el secado de la muestra tiene lugar desde las capas interiores hacia las exteriores mediante fenómenos térmicos de convección y radiación. Esto explica el alto grado de calor transferido con respecto al secado convencional.

La técnica del secado IR es particularmente válida para productos con significativos contenidos de humedad, para los que la radiación de onda larga IRC (por encima de 3 μm) es absorbida casi en su totalidad por el agua (figura I.2.4.3.3), mientras el material seco es altamente permeable a dicha radiación.

El calentamiento por IR presenta algunas ventajas con respecto al secado convencional, tales como la disminución del tiempo de secado, fácil control del proceso, mayor eficiencia energética y un menor flujo de aire para atravesar la muestra, además de la casi nula contaminación ambiental.

Una clara desventaja es su poca penetración en los tejidos, lo que limita su uso. En el caso de los arándanos no es un obstáculo si se deshidrata en una sola capa, dado que los mismos tienen un radio de 8 mm aproximadamente.

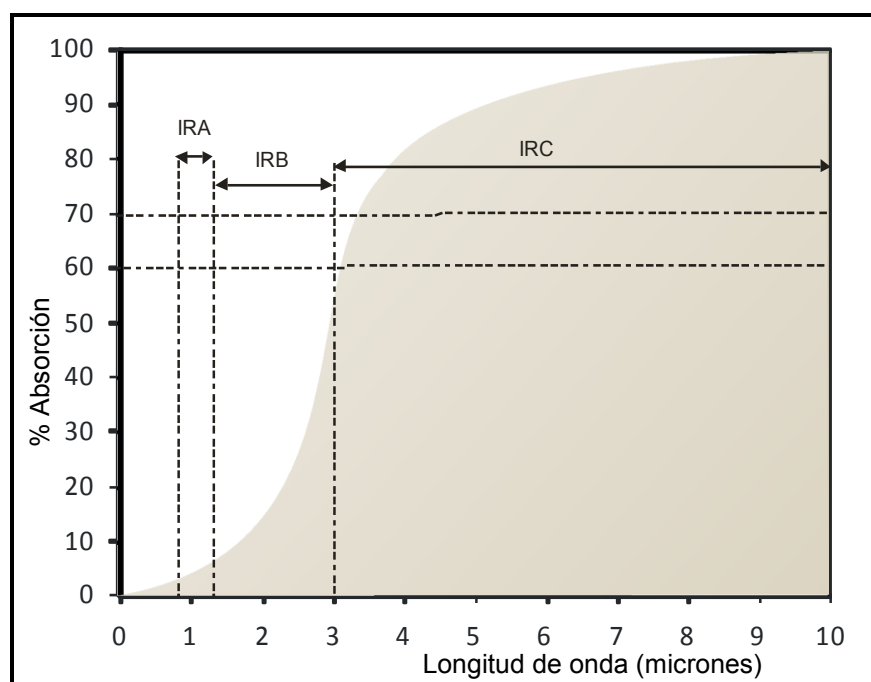


Figura I.2.4.3.3. Espectro de absorción para el agua a las distintas longitudes de onda IR.

El secado IR se ha estudiado como un método de secado para numerosos productos como son frutas, vegetales y grano, así como productos derivados que se encuentran en publicaciones como: residuos de tomates (Ruiz-Celma et al., 2009), arándanos (Shi et al., 2008), zanahoria (Toğrul, 2006), patata (Afzal y Abe, 1998), cebolla (Sharma et al., 2005), peras (Pan et al., 2005). En todos los estudios el periodo de velocidad decreciente es la variable más relevante y se usa la segunda ley de la difusión de Fick's para describir el proceso de secado.

I.2.4.4. Mecanismo y cinética de secado.

El alimento sometido a deshidratación se puede considerar como un sistema complejo compuesto por tres fases: matriz sólida, fracción líquida y fracción gaseosa, en el que ocurren mecanismos de transporte de materia y de energía.

En el transporte de materia se pueden distinguir varios mecanismos de transporte según la fase a través de la cual se produce el transporte y según se trate de agua líquida, agua líquida más solutos o vapor de agua. Los mecanismos de transferencia más importantes en el interior del sólido son la difusión de agua (en forma vapor o líquido) y la capilaridad. Por otro lado, en el aire de secado también tiene lugar transporte de agua en forma vapor por mecanismo turbulento (Contreras, 2006).

El transporte de calor (por radiación) tiene lugar, en primer término a través del sólido (transferencia interna), y, en segundo lugar, hacia la interfase sólido-gas (transferencia externa). La transferencia de calor hacia la interfase puede realizarse por mecanismos de convección, conducción y radiación. En algunas ocasiones es alguno de estos mecanismos el que predomina, mientras que en otras el calor se transmite por combinación de ellos (Fito *et al.*, 2001).

En los procesos de secado por aire caliente se observan normalmente los siguientes periodos de secado (Brennan et al, 1970):

-*Periodo de estabilización o de velocidad de secado creciente*: en esta etapa las condiciones de la superficie del sólido se ponen en equilibrio con el aire de secado.

-*Periodo de velocidad de secado constante*: la superficie del sólido permanece saturada de agua líquida debido a que la velocidad con que se elimina agua de la superficie del sólido es igual a la velocidad con que llega a ella desde el interior del mismo.

La velocidad de secado es función de la velocidad de transmisión de calor en la superficie de secado. La velocidad de transmisión de materia contrarresta la

velocidad de transmisión de calor y como consecuencia la temperatura de la superficie permanece constante. Se puede representar por:

— —

Es decir, la velocidad de secado $[dW/df]$, en $(\text{kg agua})/(\text{kg bs})^*(\text{h})$, es función del coeficiente de transmisión de calor por convección h en $\text{kcal}/(\text{h})^*(\text{m}^2)^*(\text{°C})$, del área efectiva de secado (A) en $\text{m}^2/\text{kg bs}$, del calor latente de evaporación a la temperatura de la superficie de secado L en kcal/kg y de la diferencia de temperatura del aire y la superficie de secado en °C .

- *Periodo de velocidad de secado decreciente*: mientras transcurre el secado, llega un momento en que la velocidad en que el movimiento del agua dentro del producto hacia la superficie disminuye, hasta el extremo que la superficie comienza a secarse. En este momento, la velocidad de secado decrece y la temperatura de la superficie se eleva. Es decir, que la velocidad depende más del factor interno (movimiento del agua), que de los factores externos (temperatura y velocidad del aire). Con frecuencia en los alimentos se puede observar dos etapas diferenciadas en éste período: una cuando la disminución de la velocidad de secado es lineal con el contenido en humedad, se supone que la evaporación del agua que contiene el material continua produciéndose en la misma forma que en el periodo de velocidad constante, con la salvedad de que no ocurre en toda la superficie, ya que comienzan a aparecer zonas secas, de manera que la velocidad de secado disminuye a medida que lo hace la superficie mojada. Predomina el mecanismo de movimiento del líquido por fuerza capilares o por gradiente de presión y se puede expresar la velocidad de secado $(\text{kg agua})/(\text{kg bs})^*(\text{h})$ según Perry (1984) por:

—

Donde K es una constante de proporcionalidad (h^{-1}), W es la humedad del producto al tiempo t (h) en $\text{kg de agua}/\text{kg bs}$., W_e es la humedad de equilibrio del producto a la temperatura y humedad del aire en $\text{kg agua}/\text{kg bs}$.

Para la segunda etapa (Perry, 1984) del período decreciente, donde el mecanismo difusional predomina, y para sólidos en forma de láminas secándose solo por una de las superficies, se puede representar la velocidad de secado por:

Donde D es la difusividad del líquido en m^2/h y d es el espesor de la lámina en m.

Según Brennan et al., (1970) estas ecuaciones son aplicables a modelos sencillos, pero en el caso de los alimentos que son sustancias complejas y heterogéneas (donde los distintos componentes interaccionan con el agua de manera diferente, además de la naturaleza celular) deben tenerse en cuenta la deformación del alimento y el movimiento de sustancias solubles dentro del mismo.

En el comienzo del secado hay movimiento de agua desde el centro hacia la superficie, lo que provoca el arrastre de sólidos solubles que se acumulan en la superficie, también si hay contracción ésta ejerce presión sobre las células que contribuyen a la migración de sólidos hacia la superficie. La acumulación de sólidos sobre la superficie a medida que se evapora el agua aumenta el gradiente de concentración con respecto al interior, lo que puede provocar la difusión de sólidos solubles hacia el interior.

La contracción afecta la velocidad de secado, debido a la reducción del área superficial de secado y a la generación de gradientes de presión. En general, a grandes velocidades de secado iniciales, se alcanza rápidamente el volumen final.

I.2.4.5. Modelización de las curvas de secado

Para poder optimizar los procesos de secado es importante disponer de modelos que permitan simular las curvas de secado bajo diferentes condiciones. La cinética de secado de los materiales en general puede ser descrita considerando las propiedades de transporte del medio de secado y del material en sí, tales como la difusividad de agua y los coeficientes superficiales de calor y masa (Vagenas y Karathanos, 1993; Karathanos y Belessiotis, 1999).

En el caso de sustancias complejas como son los alimentos, las ecuaciones fundamentadas en los fenómenos de transporte de materia y calor involucrados en un proceso de secado resultan ser matemáticamente complejas de solucionar.

Frecuentemente distintos autores proponen simplificaciones que reducen el número de incógnitas en el sistema y que faciliten el uso de ecuaciones, esto generalmente deriva en la obtención de coeficientes empíricos que si bien permiten describir con precisión el proceso, no permiten obtener información adicional que permita la mejora del mismo, porque carecen de sentido físico. Por ejemplo, el caso de las soluciones propuestas a la segunda ley de Fick para la transferencia de materia, que permiten calcular la difusividad eficaz o aparente del agua y no la verdadera difusividad molecular, obteniéndose, sin embargo, buenos resultados en la modelación aunque los coeficientes obtenidos son pseudo difusionales. La integración de la ecuación diferencial de Fick asume una serie de simplificaciones, en concreto que la humedad inicial del producto es homogénea y constante a lo largo de todo su volumen, que el alimento es isotrópico y que la difusividad es constante a lo largo del proceso; que las condiciones de la interfase sólido-gas son constantes; también se desprecia los efectos de la deformación del producto y sus efectos (Fito et al., 2001):

Uno de los modelos más simples es el conocido como modelo exponencial, descrito por la ecuación siguiente:

En la que k es una constante de velocidad (Kajuna *et al.*, 2001; Simal *et al.*, 2005), y los superíndices t , e y o se refieren respectivamente a los valores al tiempo t , en el equilibrio y al inicio, respectivamente.

Este modelo parte de la premisa de que la resistencia interna al movimiento de agua es despreciable y que se localiza en la superficie del producto. Por lo general, este modelo no permite una simulación precisa de las curvas de secado de muchos alimentos, ya que subestima el comienzo de la curva de secado y sobreestima las etapas posteriores (Simal *et al.*, 2005).

Para ajustar las desviaciones del modelo exponencial, el modelo de Page introduce un segundo parámetro de secado, N , que supone una modificación empírica en el término del tiempo (Morey y Li, 1984; Karathanos y Belessiotis, 1999; Simal *et al.*, 2005). Sin embargo, la introducción del exponente N pareciera conducir

a un modelo puramente empírico. El parámetro N modera el tiempo y mejora los resultados de predicción de la pérdida de la humedad (Azzouz *et al.*, 2002).

Karathanos y Belessiotis (1999), proponen que el parámetro k disminuye en el siguiente orden: k grosellas > pasas sultaninas > ciruelas y que depende del espesor de la piel (cutícula), desde las grosellas (1-5 μm), pasas sultaninas (10-30 μm) y ciruelas (50 μm). También, encontraron que variaba N y sugirieron que también podía depender de la piel.

Aguilera y Stanley (1990), declaran que a medida que disminuye el contenido de humedad, la cutícula cerosa juega un papel menor como un factor que controla la velocidad del proceso de secado.

Sabarez y Price (1999) describen que la velocidad de secado de ciruelas en aire a 70-80°C aumenta unas 2,5 veces cuando se elimina previamente la piel del fruto. El mismo grupo (Price *et al.*, 2000) destaca, coincidiendo con Aguilera y Stanley (1990), que el efecto barrera de la piel es particularmente intenso en las primeras etapas de secado. También estudia, mediante microscopía electrónica de barrido, los cambios que sufre la estructura de la piel con la temperatura y encuentran que entre 55 y 60°C se produce una transición de fase en la capa cerosa, pasando de una estructura cristalina a una amorfa que facilita el paso del agua a través de la piel. Señalan que la pulpa de la ciruela, conforme avanza el secado desde 2,3 a 0,65 kg agua/kg bs, disminuye su coeficiente de difusión de 10 a $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ mientras que en la piel aumenta de 0,28 a $1,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Esto explicaría que en la primera etapa del secado la principal barrera es la piel, mientras que en la segunda etapa el desarrollo de la resistencia interna se convierte rápidamente en el principal mecanismo de control para la pérdida de humedad durante el proceso de secado, justificado por la destrucción de las membranas celulares y el efecto de la matriz de proteínas gelificantes y paredes celulares que tienden a absorber agua y aumentar la resistencia a la transferencia de agua en la carne de frutas.

I.2.4.6. Isotermas de humedad de equilibrio

Es muy útil disponer de algún método que permita indicar, de forma práctica, cuándo se debe detener la operación de secado. Una forma es disponer de la isoterma de humedad de equilibrio del producto que se está secando. La isoterma relaciona el contenido de humedad de equilibrio (g agua/ g materia seca) con la actividad del agua en el producto (a_w), a una determinada temperatura.

Existen numerosos modelos que describen esta relación. Distintos autores, entre ellos Gekas (1992), consideran que el modelo que más ventajas presenta es el de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer), que se puede aplicar a casi todos los alimentos, para valores de a_w comprendidos entre 0 y 0,9; y proporciona no sólo el valor de la humedad monocapa - moléculas de agua que se unen a sitios altamente polares de la fracción seca y que frenan reacciones de alteración (Salwin, 1959) - sino también información relativa al calor de sorción de monocapa y multicapa. La ecuación de GAB se escribe como:

Donde: X_m es la humedad del alimento en el equilibrio (expresada en base seca), a_w es la actividad de agua, X_m es la humedad del alimento correspondiente a la monocapa (también expresada en base seca), C (constante de Guggenheim) está relacionada con el calor de adsorción de las moléculas de agua de la primera monocapa, y K_g es un factor relacionado con el calor total de sorción de las multicapas.

El cálculo de los valores de los 3 parámetros del modelo (X_m , C , K_g) se puede llevar a cabo por regresión no lineal a partir de la ecuación anterior. Sin embargo, es necesario disponer de unas estimaciones previas de dichos valores, para utilizarlos como valores iniciales de la regresión no lineal.

Dado que en numerosas ocasiones el algoritmo numérico utilizado en la regresión no lineal converge a valores distintos de los parámetros en función de las estimaciones iniciales, es aconsejable estandarizar la obtención de los mismos (Vidal, 1984; Schär y Rüegg, 1985).

El procedimiento seguido consiste en reagrupar los términos de la ecuación de GAB de la forma:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---}$$

Efectuando una regresión lineal múltiple (o polinómica de grado 2) del tipo:

$$\text{---}$$

Se estiman los coeficientes β_0 , β_1 , β_2 , llegando a un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas, que permite calcular los valores de los 3 parámetros de GAB que se utilizaran como valores de partida para la regresión no lineal.

La relación de estos 3 parámetros con la temperatura es de tipo exponencial (Weisser, 1985):

$$\text{---}$$

Donde:

- P_0 es una constante de ajuste del efecto de la temperatura sobre el parámetro P
- T es la temperatura absoluta (en K)
- R es la constante de los gases ideales
- H_p es una energía relacionada con el parámetro P.

I.2.4.7. Deshidratación de arándanos.

En la revisión bibliográfica efectuada sólo se han encontrado unos pocos trabajos sobre la conservación de arándanos por deshidratación, donde se alude a tres diferentes tratamientos previos a la operación de secado (congelación previa, pretratamiento osmótico con azúcares, inmersión en solución de soda, abrasión mecánica de la piel) y diferentes procedimientos de secado (convección con aire caliente, microondas, liofilización e infrarrojos).

Así, Venkatachalapathy y Raghavan (1998) estudian el secado por microondas de arándanos sometidos previamente a un pretratamiento osmótico. MacGregor (2005) analiza el comportamiento de arándanos previamente congelados en un secado con aire caliente a temperaturas de hasta 65°C. - Lohachoompol

(2007) ensaya el secado por aire caliente y la liofilización de arándanos sometidos a un pretratamiento osmótico y otro de abrasión mecánica, en frutos que además fueron previamente congelados y mantenidos a -20°C hasta el momento de efectuar los ensayos. Vega-Gálvez et al. (2009) estudian la cinética del secado convectivo de arándanos de la variedad O'Neil a tres temperaturas (60, 70 y 80°C). Ronceros et al. (2007) estudian el efecto de un pretratamiento de inmersión en soda en el deshidratado del arándano por métodos combinados. Los resultados indican que la concentración de soda tiene un efecto positivo marcado, al igual que el tiempo de inmersión, y que ambas variables no deben ser interpretadas separadamente, en razón del gran efecto de interacción entre ellas.

En general, llama la atención la prolongada duración de los ciclos de secado utilizados, que en muchos casos sobrepasa las 10 horas. Además, estos trabajos se centran fundamentalmente en la modelización y aspectos cinéticos del secado, ignorando en la mayoría de los casos su efecto sobre la calidad y estabilidad del producto final.

Los atributos fundamentales de calidad de las pasas de arándanos son su contenido en antocianinas y su firmeza. Los procesos de secado provocan una destrucción de las antocianinas, que debe minimizarse, y un aumento de la firmeza en el que hay que evitar que se supere un valor crítico que puede conducir al rechazo del producto.

Solamente Lohachoopol (2007) analiza el contenido en antocianinas de las pasas obtenidas, concluyendo que la mejor retención de antocianinas se produce en las pasas obtenidas por liofilización (78-79 %), seguido por las obtenidas por secado con aire caliente sin pretratamiento osmótico (35-38 %) y con este pretratamiento (13-24 %). En cuanto a la textura sólo se estudia este atributo en el artículo de Shi et al. (2008), en el que, sin dar valores numéricos ni gráficos, se afirma que los arándanos deshidratados por infrarrojos presentan mayor firmeza que los deshidratados por aire caliente.

Este grupo es el único que ha trabajado en la deshidratación de arándanos por infrarrojos (Shi et al., 2008a y 2008b) utilizando para ello frutos que previamente han sido refrigerados o congelados (sin detallar tiempos de almacenamiento ni efecto de estas operaciones sobre los resultados). A este respecto cabe recordar

que la congelación y el almacenamiento congelado modifica la estructura de los tejidos del fruto, lo que se evidentemente repercute tanto en la cinética de secado como en la textura del producto final.

Por otra parte, la resistencia al secado que opone la cutícula del fruto, con la capa cerosa que la recubre, ha sido objeto de estudio en diversos frutos. Según López Casado (2006), la cutina es el componente mayoritario (entre un 40 y un 80 % en peso) de la cutícula vegetal aislada. Es un éster de ácidos grasos hidroxilados de cadena larga (Holloway, 1982b). Asociadas a la cutina se encuentran las ceras o lípidos cuticulares solubles; éstas se presentan embebidas dentro de la matriz cuticular, ceras intracuticulares, o depositadas sobre la superficie más externa de la cutícula, ceras epicuticulares. Por otro lado, la cutícula también contiene una serie de componentes no lipídicos tales como polisacáridos (celulosa y pectina principalmente), polipéptidos y compuestos fenólicos (Hunt y Baker, 1980; Kolattukudy, 1981).

De esta forma, la cutícula vegetal puede ser considerada como un complejo poliéster con ceras asociadas, de naturaleza hidrofóbica y muy escasa reactividad, dado que la mayoría de los grupos carboxílicos presentes en la membrana están esterificados con grupos hidroxilos alifáticos de otros ácidos grasos (Kolattukudy, 1981).

La cutina es un material totalmente insoluble en disolventes orgánicos aunque tras despolimerizarse mediante una hidrólisis alcalina, transesterificaciones u otros métodos análogos, se obtiene una mezcla de monómeros y/o derivados, los cuales sí son solubles en dichos disolventes (Walton, 1990).

La cutícula actúa como barrera pero, no obstante, no es absolutamente impermeable al agua. La cutícula es una membrana permeable tanto a compuestos polares como no polares, donde las ceras juegan un papel clave en la reducción de la permeabilidad, especialmente las ceras epicuticulares, las cuales determinan la capacidad de la superficie para mojarse (Bukovac y col., 1981). La cera epicuticular del arándano es la pruina.

Con el objetivo de incrementar la permeabilidad de la cutícula del arándano, Ronceros, et al. (2007), estudiaron el pretratamiento químico antes del secado sometiendo a la fruta a un baño de inmersión en soda cáustica, con el objetivo de

remover las ceras epicuticulares. Otro autor, Lohachoompol (2007), con el mismo propósito sometió a los arándanos a la abrasión física.

A la vista de estos antecedentes se concluye que existe una gran laguna de conocimientos en el campo de la deshidratación de arándanos, y muy especialmente en el secado por rayos infrarrojos, y que interesa conocer la conveniencia o no de aplicar tratamientos previos a la cutícula y el efecto de las condiciones de secado sobre la calidad del producto obtenido. Todo ello justifica el planteamiento del presente trabajo, según los objetivos que se explicitan a continuación.

II. Objetivos y plan de trabajo.

II.1. Objetivos

II.1.1. Objetivo general: El objetivo general de esta tesis es la optimización del proceso de deshidratación de arándanos por infrarrojos, maximizando la retención de antocianinas, evitando la aparición de texturas de excesiva firmeza y minimizando el tiempo de secado. Para alcanzar este objetivo se han planteado los objetivos específicos que se describen a continuación.

II.1.2. Objetivos específicos

- Realizar una profunda revisión bibliográfica sobre el tema del secado de arándanos y del secado por infrarrojos de frutos similares al arándano.
- Estudiar pretratamientos orientados a mejorar la permeabilidad de la piel del arándano para acelerar el secado.
- Establecer la humedad residual máxima de las pasas de arándanos, que evite las alteraciones de tipo microbiano.
- Obtener la isoterma de absorción de arándanos y ensayar el ajuste al modelo de G.A.B. (Guggenheim-Anderson-de Boer), tal y como sugieren Vega-Gálvez et al (2009).
- Modelizar el proceso de secado de arándanos por infrarrojos, estudiando fundamentalmente el efecto de la temperatura.
- Obtener los valores de la difusividad efectiva del agua y de la energía de activación en el proceso de secado.
- Evaluar el efecto de la temperatura de secado sobre la retención de antocianinas, la textura del producto y el tiempo de secado.
- Establecer las condiciones óptimas del secado de arándanos por infrarrojos.

II.2. Plan de trabajo

Para conseguir los objetivos fijados se ha planteado el siguiente plan de trabajo:

- Caracterización de la materia prima en cuanto a humedad, sólidos solubles (°Brix), pH, acidez, textura y contenido en antocianinas.
- Determinación de la humedad máxima del arándano deshidratado para asegurar que no se produce crecimiento de mohos.
- Pre-tratamiento de la materia prima por inmersión en solución de NaOH en concentraciones de 0 a 1,5 % a distintos tiempos de contacto (de 0 a 30 segundos).
- Deshidratación de las distintas muestras (con y sin pre-tratamiento alcalino), aplicando el proceso de secado por infrarrojos a temperaturas de 105, 110 y 115 °C. En todas las experiencias de secado se controlará la variación de peso de las muestras en función del tiempo de proceso.
- Obtención de las isothermas de humedad de equilibrio de arándanos a 25 y 45 °C. Obtención de los parámetros de GAB. Correlación de los datos experimentales con los obtenidos por GAB optimizados por método Solver. Trazado de las isothermas.
- Estudio de la cinética de secado. A partir de los datos de humedad inicial de la fruta (sin y con pre-tratamiento) y variación de peso en función del tiempo de proceso, se obtendrán las curvas de secado y de velocidad de secado y se modelizará la transferencia de materia (agua). Se analizará la influencia de las variables de proceso en los parámetros de dicho modelo.
- Cálculo de la difusividad efectiva y de la energía de activación a 105, 110 y 115 °C.
- Caracterización de las muestras deshidratadas: cuantificación de la actividad del agua, del contenido en antocianinas y de la firmeza.
- Estudio de un diseño estadístico que permita la optimización de los factores en función de las variables de repuestas.

III. Materiales y métodos

III.1. Materia prima y procesado

III.1.1. Variedades y toma de muestras

El periodo de recolección del arándano en la zona de Salto Grande es muy breve (del orden de tres semanas por variedad cuando se pretende obtener fruta de calidad exportable) y, considerando las distintas variedades de importancia comercial, la duración de la zafra no se suele extender más allá de 5 semanas, tal y como puede observarse en la figura III.1.1.1

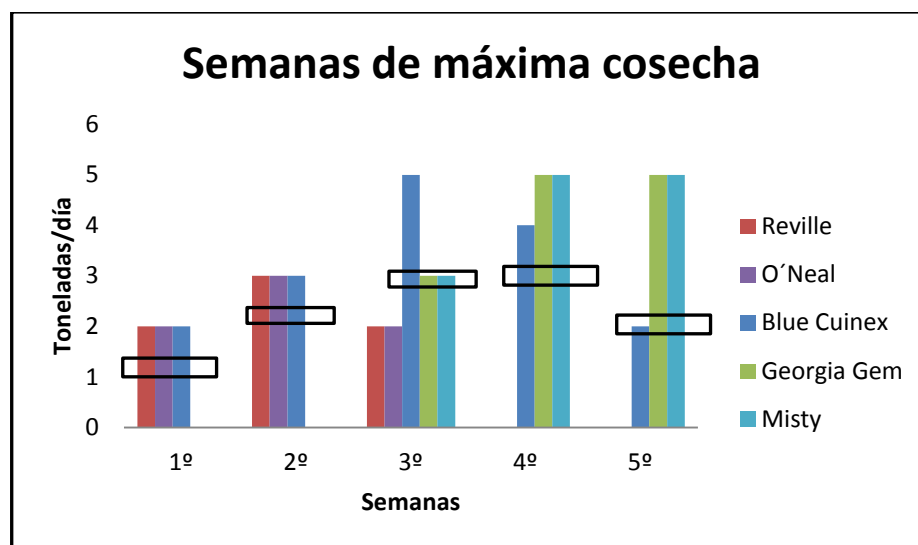


Figura III.1.1.1. Período de recolección de las variedades de arándano de mayor interés comercial en la zona de Salto Grande.

En estas condiciones existen tres posibilidades en la toma de muestras para la investigación del secado de arándanos:

- Limitarse a los escasos días anuales en que una variedad presenta la uniformidad y características adecuadas para su deshidratación.
- Congelar la muestra, clasificarla, y mantenerla congelada hasta la realización de las oportunas experiencias.
- Utilizar lotes, lo más uniforme posibles, a partir de una mezcla de variedades.

La primera opción obliga a reducir drásticamente la diversidad y número de repeticiones de los ensayos. La segunda (congelar los arándanos) es la utilizada por

muchos investigadores para sus trabajos, aunque en el caso de la deshidratación este pretratamiento, por los cambios que introduce en la estructura del fruto, afecta notablemente al posterior secado. La tercera opción (mezclas de variedades) tiene el inconveniente de las diferencias varietales.

Ensayos previos han puesto de manifiesto que parámetros tales como el calibre del fruto o su grado de madurez tienen mucho más efecto en los resultados del secado que las diferencias entre variedades. A la vista de las distintas ventajas e inconvenientes de estas tres posibilidades, en el presente trabajo se ha optado por recurrir a la mezcla de variedades, pero controlando cuidadosamente el grado de madurez y el calibre de los arándanos seleccionados. Esta opción es también la que más se aproxima a la realidad industrial, ya que las partidas de pasas de arándanos que se elaboran actualmente no sufren una congelación previa, suelen presentar tamaño y color homogéneos, y son mezcla de variedades. La uniformidad de los lotes se ha conseguido:

- Utilizando en cada lote mezclas de tres variedades, agrupadas tal y como puede observarse en la Figura III.1.1.1 (recuadros). Estas variedades son las de mayor producción y rinden bayas similares, de textura firme, tamaño medio-grande, aceptable recubrimiento natural de cera y buen equilibrio azúcar/ácido.
- Seleccionando los arándanos mediante la observación visual del color, tal y como cosechan los agricultores. Cuando maduran, las bayas pasan del color verde al rosa-rojo, y luego al azul (Figura III.1.1.2). La toma de muestras se realiza cuando al menos un 75% de tonalidades azuladas cubren la superficie de la baya.
- Cosechando los frutos cuyo diámetro ecuatorial esté en el entorno de los 13-14 mm.

La recogida de muestras se hacía siempre a primeras horas de la mañana, tomando de cada variedad una muestra de aproximadamente un kilogramo procedentes de al menos 10 plantas. Los frutos recolectados se colocan en bandejas de polietilentereftalato y se llevan al laboratorio, donde se procesan o analizan de inmediato o a lo sumo antes de que transcurran 24 horas desde su recolección. En este caso, los frutos se mantenían en cámara a 5 °C.



Figura III.1.1.2. Arándanos en distintos períodos de madurez.

III.1.2. Acondicionamiento de la materia prima.

La gran muestra, compuesta semanalmente de tres kilogramos (1 kg por variedad) se selecciona (se descartan los frutos defectuosos) y se calibra (frutas de 13-14 mm medidos en su diámetro ecuatorial, utilizando un calibre pasa-no pasa), obteniéndose así las muestras de laboratorio.

De la muestra de laboratorio se toman muestras de análisis que se dividen en dos fracciones: con y sin pre tratamiento. Se determinan los parámetros de interés: humedad, actividad del agua, firmeza, antocianinas, °Brix, pH y acidez.

Las muestras con pretratamiento de soda cáustica, se sumergieron en soluciones de distintas concentración (0,0, 0,75 y 1,5 % P/V) a distintos tiempos (0, 15 y 30 segundos), luego se retiraron y secaron con papel adsorbente. Todas estas operaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20/25 °C).

III.1.3. Caracterización de las frutas destinadas al secado.

La tabla III.1.3 recoge las especificaciones correspondientes a la materia prima utilizada en todos los ensayos con excepción del apartado IV.1, y responden a las muestras tomadas según los apartados III.1.1 y III.1.2.

Tabla III.1.3. Características de los arándanos utilizados en los ensayos de secado.

| Arándanos fruta 2011 - n = 7 | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|------------------------------|--------------|
| 2011 | Brix | | pH | | % Acidez | | Ratio | | Firmeza (N) | | Antocianina (mg/100 g fruta) | |
| Semana | Media | Desv std | Media | Desv std | Media | Desv std | Media | Desv std | Media | Desv std | Media | Desv std |
| 1 ^a | 10,23 | 0,53 | 3,45 | 0,57 | 0,36 | 0,08 | 28,42 | 8,4 | 0,96 | 0,23 | 58,3 | 5,66 |
| 2 ^a | 11,25 | 0,35 | 3,54 | 0,65 | 0,37 | 0,18 | 30,41 | 18,33 | 0,87 | 0,25 | 65,35 | 12,66 |
| 3 ^a | 12,35 | 0,49 | 3,4 | 0,28 | 0,43 | 0,25 | 28,72 | 7,21 | 1 | 0,21 | 74,95 | 17,75 |
| 4 ^a | 14,1 | 1,56 | 3,43 | 0,39 | 0,44 | 0,23 | 32,05 | 23,07 | 0,93 | 0,24 | 101,75 | 22,42 |
| Media 2011 | 11,98 | 0,74 | 3,46 | 0,47 | 0,40 | 0,08 | 29,95 | 14,25 | 0,94 | 0,23 | 75,09 | 14,62 |

III.1.4. Secado de arándanos por rayos infrarrojos.

Se utiliza un secadero Boeco (Figura III.1.2.1) equipado con sistema de pesada con capacidad de 30 g \pm 1 mg., radiadores oscuros de rayos infrarrojos y sensor de temperatura 0-160 °C. Sus características son las siguientes: Velocidad del aire: (no regulable) 0,3 m/s. Pico de emisión 2,0 μ m. Composición del espectro emisor: Visible 0,5-0,05 %, IR-A 3,5-1 %, IR-B 25 – 14 %, IR-C 71 – 82 %. Los datos se registran mediante una interfaz RS 232 C-S/V24-V28, cada 5 minutos (Temperatura, tiempo, % pérdida de peso).

Los ensayos de secado se monitorizan siguiendo la pérdida de peso y se detienen cuando el peso de la muestra alcanza un valor prefijado.

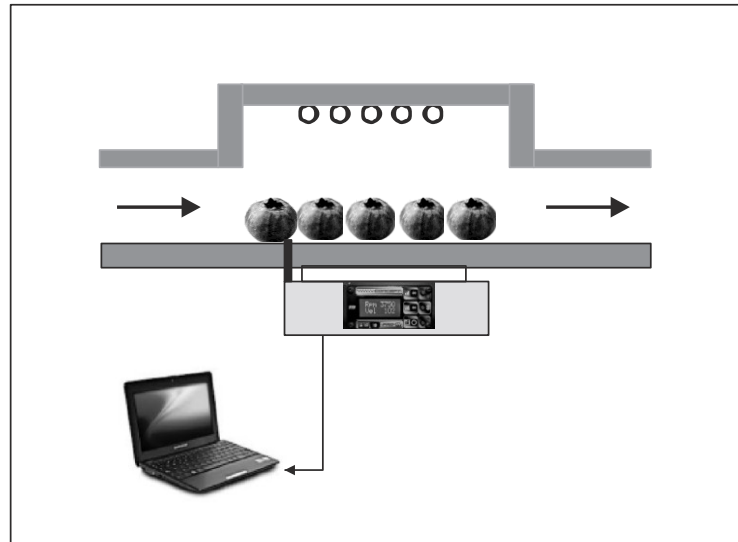


Figura III.1.2.1. Esquema del secadero por rayos infrarrojos. 1-Entrada aire ambiente. 2- Emisor infrarrojos. 3- Salida aire caliente y húmedo. 4- Arándanos. 5-Sensor de temperatura en la base. 6-Balanza. 7-Registrador de datos (g).

III.2. Métodos analíticos.

III.2.1. Humedad.

Se aplica el método por destilación con desplazamiento por xileno o método Markuson (aprobado por la legislación Argentina para pasas de uva), utilizando el dispositivo que se muestra en la Figura III.2.1.1.



Figura III.2.1.1. Montaje utilizado para la medida de la humedad de las pasas de arándano.

El solvente empleado debe ser inmiscible y menos denso que el agua, tener un punto de ebullición superior pero próximo al del agua, y estar saturado de agua al momento de su uso. En nuestro caso se ha utilizado tolueno (PE 111 °C) frente al xileno (PE 137-140 °C) o el tetracloroetileno (PE 121 °C), debido a que minimiza la descomposición térmica de los componentes del alimento. Se coloca en el balón la cantidad de muestra necesaria y se agrega el tolueno saturado de agua hasta cubrir la muestra.

La capa acuosa del tolueno saturado estará bien decantada y se cuidará de no trasvasarla al balón. Se adapta a éste la trampa graduada de Dean-Stark, la que se carga con el solvente más 2 o 3 gotas de indicador (Sudán II o Sudán III) y se conecta el refrigerante. El tubo del refrigerante y la trampa colectora deben estar bien desengrasados, para evitar gotas de agua adheridas a las paredes durante la destilación. Se calienta a ebullición suave por espacio de 2 h. Transcurrido dicho lapso, se observa si no destila más agua, se deja enfriar y se efectúa la lectura de la capa acuosa contenida en la trampa.

III.2.2. Sólidos solubles

La determinación de los sólidos solubles se realizó sobre los arándanos frescos mediante el método refractométrico (15TH 983.17–976.20; AOAC, 1990), con refractómetro ATAGO modelo DTM-1, sensibilidad 0,01 °Brix. Los resultados fueron expresados en °Brix, corregidos por temperatura a 20 °C. Se efectuaron tres lecturas de los °Brix y se calculó el valor medio. La fracción másica de sólidos solubles en la muestra fue calculada por la ecuación:

Donde X_s = fracción másica de sólidos solubles (g ss/g muestra) y X_w = fracción másica de agua (g agua/ g muestra).

III.2.3. Acidez

Se determina por titulación potenciométrica (15TH 942.15 B; AOAC, 1990), con NaOH 0,1 N. Los resultados fueron expresados como g de ácido cítrico anhidro/100 g de arándano. Se utiliza un titulador automático marca Methrom.

III.2.4. pH

Se mide a 20 °C con un pH-metro marca Methrom. El pH de la materia prima (fruta previamente triturada) se determinó con electrodo de vidrio. Previamente, el equipo fue calibrado con soluciones tampón (pH 7,0 y 4,0) a una temperatura de 20 °C

III.2.5. Actividad del agua e isotermas de humedad de equilibrio

Actividad acuosa: AOAC Método 978.18 Inciso e)

Se utiliza un medidor de actividad acuosa DECAGON - AquaLab Serie 3 TE, que permite la medición del punto de rocío del aire y de la temperatura de la muestra sin contacto. Conversión de ambas mediciones informando automáticamente la a_w . Con control interno de la temperatura de medición, que permite realizar mediciones de actividad de agua a temperaturas seleccionables 15-45 °C. Se mide a 25 °C. Rango de mediciones: 0,100 a 1,000 a_w . Precisión mínima: 0,003 a_w . Resolución: $\pm 0,001$. Calibrado con soluciones salinas saturadas.

Para comenzar el modelado de la cinética de secado es necesario buscar la humedad de equilibrio (X_e) que alcanzará el arándano, la cual está en función de la humedad relativa para la temperatura de trabajo. Para ello se determinó la isoterma de desorción de arándano por el siguiente método (Spiess y Wolf, 1983): una masa conocida (un fruto maduro de cada variedad –Reville, O’Neal y Blue Cuinex, aproximadamente 5 g) se deja equilibrar con 50 ml. de la atmosfera producida por disoluciones saturadas de sal (Tabla III.2.5.1) contenida en un recipiente con a_w conocida (ambas en un recipiente cerrado). Las disoluciones con HR mayores a 75 % se les adicionó Thymol para evitar el desarrollo microbiano (Vega et al. 2007). Se controló la pérdida de peso cada 10 días, hasta que se alcanzó el equilibrio (peso constante). Los recipientes se mantuvieron almacenados a temperaturas de $25\pm 0,5$ °C y $45\pm 0,5$ °C (en estufa de cultivo). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Tabla III.2.5.1. Humedad relativa de equilibrio de distintas soluciones salinas saturadas

| Soluciones saturadas | Humedad Relativa % | |
|--------------------------------------|--------------------|-------|
| | 25 °C | 45 °C |
| LiCl | 11,30 | 10,28 |
| MgCl ₂ ·6H ₂ O | 32,40 | 30,84 |
| K ₂ CO ₃ | 43,20 | 42,99 |
| NaBr | 67,90 | 52,30 |
| NaCl | 75,10 | 72,58 |
| ClK | 84,30 | 79,09 |
| K ₂ SO ₄ | 97,30 | 96,50 |

III.2.6. Firmeza

No existen para arándanos métodos objetivos estandarizados para la medición de la textura. El protocolo de calidad para arándanos frescos en la legislación argentina (Res. SAGPyA N° 201/2007) señala como requisito de calidad diferenciada que las bayas deben tener la condición de fruta firme al tacto.

El grado de firmeza o textura de la baya es un parámetro importante de la pasa de arándanos. Diferentes investigaciones han determinado el desarrollo de diversos métodos de medición de textura para bayas de uva y, a la vez, dentro de cada método, se han medido distintas variables como parámetros de textura (Vargas, *et al.*, 2001b). El método más empleado para medir la resistencia mecánica de las bayas de uva, ha sido el de punción hasta la ruptura de la película de la baya. Este método consiste en la medición de la fuerza máxima requerida para llevar una sonda al interior del alimento (momento de ruptura de la piel), hasta una profundidad en que se ocasione una destrucción irreversible de éste: Bourne (1980), Mencarelli *et al.* (1994), el Departamento de Viticultura y Enología de la Universidad de Stellenbosch, Sudáfrica (1996) y Sato *et al.* (1997), cada uno usando técnicas propias dentro del método.

La textura de la fruta se ha medido por la resistencia a la punción de la piel de los arándanos por penetración con una punta cilíndrica de 2 mm utilizando un analizador Stable Micro Systems TA-XT2i / 25. Los parámetros del ensayo son:

- Modo: medida de fuerza en compresión.
- Velocidad de Pre-Test: 1.0 mm/s.
- Velocidad de Test: 1.0 mm/s.
- Velocidad de Post-Test: 10.0 mm/s.
- Distancia: 50 %.
- Trigger tipo: Auto - 5g.
- Rango de adquisición de datos: 200 pps.
- Accesorio: Punta Cilíndrica de 2 mm (P/2) usando una celda de carga de 25 kg; profundidad de penetración, 6 mm.

Los arándanos se soportan solos sobre la plataforma de trabajo, ubicándolas sobre un cilindro de acrílico con una pequeña concavidad central, donde se soporta la fruta para que sea penetrada por la punta en su zona ecuatorial.

Se midió la variable Fuerza Máxima, definida como el valor de la fuerza necesaria (medida en Newtons, N) para producir la fractura de la superficie de la baya, en el punto máximo que alcanza la curva que corresponde al punto de ruptura de la película (véase la Figura III.2.6.1).

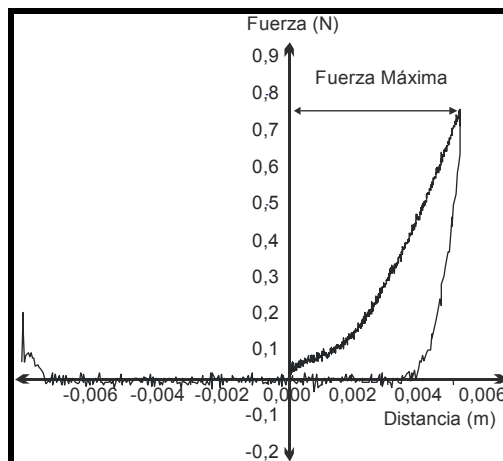


Figura III.2.6.1. Gráfico fuerza vs distancia

III.2.7. Antocianinas totales.

Se ha utilizado el método descrito por Giusti y Wrolstad (2001), que consiste en la cuantificación del total de antocianinas mediante el método del pH diferencial. Se basa en que las antocianinas desarrollan transformaciones estructurales reversibles con el cambio del pH manifestado por el espectro a diferentes

absorbancias. La forma del oxonio coloreado predomina a pH 1,0 y la forma hemiacetal incolora a pH 4,5. Se utilizó un espectrofotómetro UV- visible Hewlett Packard 8453; las mediciones fueron realizadas a 510 nm (máxima longitud de onda determinada) y a 700 nm.

Las muestras se preparan tomando aproximadamente 50 g (en el caso de frutas frescas y 30 g en el caso de las pasas) y triturando finamente con un triturador doméstico. Luego se toma aproximadamente 1 g para la determinación analítica. Se utilizaron dos sistemas tampón: ácido clorhídrico/cloruro de potasio de pH 1,0 (0,025 M) y ácido acético/acetato sódico de pH 4,5 (0,4M). La absorbancia de la muestra se midió frente a un blanco a 510 y 700 nm. Cada muestra se analizó por triplicado. El contenido de antocianinas monoméricas fue calculado como cianidina-3-glucósido.

Donde:

A: absorbancia

F.D.₁: Factor de dilución sobrenadante + buffer. Generalmente es 6 (1+5).

F.D.₂: Factor de dilución de preparación de la muestra. Generalmente es 14,973 (1 g arándano +20 metanol, cuya densidad es 0,791 g/ml).

W.M.: Peso molecular de la cianidina-3-glucósido/ L (449,2 g/L)

ϵ : Absortividad molar (26900 L cm⁻¹ mg⁻¹)

L = Paso de luz de la cubeta (1cm)

III.2.8. Crecimiento de mohos.

Se trató de reproducir las peores condiciones de almacenamiento en que un consumidor podría almacenar las pasas. El ensayo se basa en la incubación prolongada en condiciones desfavorables de temperatura y humedad (Figura III.2.8.1) y observación visual: treinta muestras de pasas envasadas en condiciones adversas (envase de polietileno no herméticos, con aire) se almacenaron durante 12 meses a temperatura ambiente de anaquel (con variaciones de temperaturas de 15-42 °C y de humedad (60 – 85 %).



Figura III.2.8.1. Almacenamiento de las pasas de arándanos.

Se ha considerado que el desarrollo del moho es positivo cuando se detecta visualmente su presencia, aparecen puntos verdes antes de los treinta días. Luego siguen creciendo hasta cubrir toda la pasa. (Figura III.2.8.2).

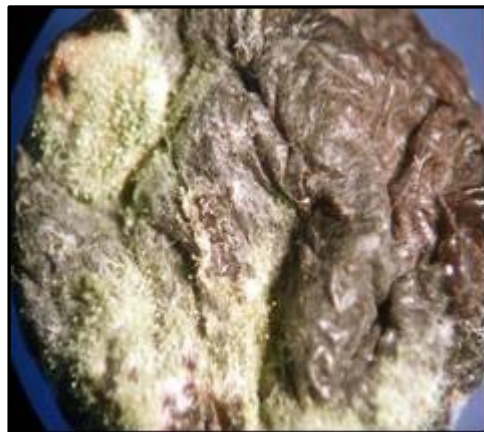


Figura III.2.8.2. Pasa de arándano con crecimiento de mohos.

III.2.9. Análisis estadístico de los resultados.

El análisis estadístico de los datos fue realizado con el software estadístico Stagraphics Centurión XV Corporate.

Los modelos son evaluados por el coeficiente de determinación (R^2) y por SSE. Multiplicando por 100, el R^2 se lo puede expresar en %.

III.2.9.1. Diseño estadístico del secado.

Con el propósito de optimizar las condiciones de secado, se lleva a cabo un diseño de cribado, que específicamente tiene como objetivo determinar, en un mínimo de ensayos experimentales, que variable del proceso tiene el mayor impacto en el producto final.

Se diseña para cuatro factores experimentales: temperatura de secado (105, 110 y 115 °C), °Brix (10, 11 y 12 °Brix), concentración de soda (0, 0,75 y 1,5 %) y tiempo de contacto con la soda (0, 15 y 30 s). Este diseño factorial se llevó a cabo en cuatro bloques (un bloque = una semana de cosecha), estudiándose el efecto de cuatro factores en 28 ensayos (o corridas para el programa).

El programa devuelve una planilla completamente aleatorizada en cuanto al orden en que deben realizarse los ensayos en cuanto a la combinación de factores. Al tiempo que se realizan los ensayos se cargan los datos obtenidos hasta completar la planilla. Finalmente, se analiza el experimento.

Atributos del Diseño de Cribado:

Nombre del Diseño: Factorial en 4 bloques 2^4

Número de factores experimentales: 4

Número de bloques: 4

Número de respuestas: 3

Número de ensayos: 28, incluyendo 3 puntos centrales por bloque

III.2.9.2. Tratamientos analizados

Las muestras acondicionadas se deshidratan por infrarrojos utilizando un secadero de infrarrojos que permite controlar la temperatura, con velocidad de circulación de aire de 0,3 m/s.; este equipo permite el control continuo del peso de la muestra durante el secado gracias a una balanza y a un ordenador que están acoplados al mismo. Las muestras de arándanos se preseleccionaron por tamaño (13-14 mm) y se clasificaron en tres grupos de acuerdo a los °Brix (10, 11 y 12). Luego se someten a las combinaciones aleatorias sugeridas por el diseño, para el pretratamiento con soda cáustica a concentraciones de 0, 0,75 y 1,5% durante un

tiempo de inmersión de 0, 15 y 30 segundos y estando el baño de inmersión a temperatura ambiente (21°C).

En todos los casos, Las muestras fueron secadas hasta lograr una pérdida de humedad del 74 % (lo que corresponde a 0.45 g agua / g muestra deshidratada) y se registra el tiempo total de secado.

Se calcula, teniendo el contenido inicial promedio de agua (X_{w0}) de las muestras y la disminución del peso. La humedad de las muestras en cada instante del proceso de secado es:

X_{wt} : fracción másica de agua al tiempo t (g agua/g muestra)

X_{w0} : fracción másica de agua inicial (g agua/g muestra)

M_0 : masa inicial de la muestra (g)

M_t : masa al tiempo t de la muestra (g)

$(M_t - M_0)$: variación de masa al tiempo t

Cada muestra está compuesta por aproximadamente 20 g de fruta (10 a 12 frutas), las que se deshidratan registrando la pérdida de peso en forma automática a cada minuto. Se procesan cada semana un mínimo de catorce muestras.

De las catorce muestras procesadas por semana, siete se destinan a la medición de las variables tiempo de secado, firmeza y antocianinas (en este orden, dado que en la medición de la firmeza se perfora la fruta pero puede ser utilizada para la determinación de antocianinas donde la fruta es previamente triturada).

Las siete muestras restantes, se guardan como testigos (en pequeños frascos de vidrio previamente esterilizados y en refrigeración).

III.2.9.3. Función de deseabilidad

Para la optimización del proceso de secado, tomando en consideración los valores de dos o más variables de respuesta, se ha recurrido a la función de deseabilidad (Harrington, 1965). Se ha considerado oportuno aplicar la función de

deseabilidad a dos variables de respuesta (firmeza y retención de antocianinas) y a las tres variables (firmeza, retención de antocianinas y tiempo de secado). Obviamente, la optimización tiene como objetivo minimizar la firmeza de la pasa, el tiempo de secado y maximizar la retención de antocianinas.

Para ello, cada variable de respuesta se transforma a una escala de valores entre 0 y 1, que corresponde al valor deseable (d_i) de la variable elegida. Así, el valor deseable (d_t) de la variable tiempo de secado (t) se calcularía como

Siendo t el tiempo de secado predicho, t_{\min} el valor correspondiente al ensayo de secado más corto y t_{\max} el correspondiente al de mayor duración. El parámetro s define la forma de la función. Para $s = 1$, la deseabilidad se comporta linealmente de 0 en el valor *bajo* a 1 en el valor *alto*. Para $s < 1$, se incrementa rápidamente al principio y después se nivela más lento. Para $s > 1$, se incrementa lentamente al principio y después se acelera.

De forma análoga se obtendría el valor deseable para la firmeza (d_f), mientras que para la retención de antocianinas (d_a) el objetivo es maximizar, entonces:

La deseabilidad conjunta de varias variables de respuesta, si a todas ellas se les concede el mismo nivel de importancia, se obtiene mediante la media geométrica de las deseabilidades individuales. Así, la función de deseabilidad conjunta para firmeza y contenido en antocianinas sería:

$$d_{fa} = (d_f \cdot d_a)^{1/2}$$

La deseabilidad global (d_{fat}), considerando las dos variables anteriores y además el tiempo de secado, sería:

$$d_{fat} = (d_f \cdot d_a \cdot d_t)^{1/3}$$

De esta manera se obtiene un punto que maximiza el grado de satisfacción con respecto a todas las respuestas, todo ello dentro de la escala de valores de los ensayos experimentales que se llevan a cabo.

Si algunas respuestas son consideradas más importantes que otras, un coeficiente de impacto I_j puede definirse para cada respuesta, donde: $1 \leq I_j \leq 5$

El valor más alto de I_j es la respuesta más importante. La composición de la función entonces será definida como el producto de las deseabilidades por separado después cada una es elevada a una potencia basada sobre el coeficiente de impacto:

Optimización: muestra los valores de los factores experimentales que maximizan (minimizan) la función de deseabilidad compuesta D , usando los modelos de predicción para cada respuesta.

IV. Resultados y discusión

IV.1. Humedad máxima del arándano deshidratado.

Durante la zafra de 2006 se realizaron ensayos de secado por infrarrojos de diversas variedades de arándanos hasta diferentes contenidos de humedad. Los ensayos se llevaron a cabo a 105 °C y se obtuvieron un total de treinta muestras, que se almacenaron en recipientes cerrados durante un año (a temperatura ambiente) para observar si se producía el crecimiento de mohos (véase el apartado III.2.8). Los resultados obtenidos figuran en la Tabla IV.1.1.

Como puede comprobarse, la muestra con menor contenido en humedad en la que se produjo crecimiento de mohos corresponde a la variedad Misty, en la que el secado se detuvo al alcanzar la pasa un contenido en humedad de 0,92 g agua/g materia seca. En este caso la pérdida de peso registrada fue del 71,59 % y la actividad del agua de 0,89. En otras muestras, con independencia de la variedad, sólo se registró crecimiento de mohos cuando la actividad del agua superó el valor de 0,9 (humedad superior a 1 en base seca).

Para asegurar la estabilidad de las pasas de arándano frente a alteraciones microbianas se ha tomado un margen de seguridad, considerándose que en los ensayos de secado deben prolongarse como mínimo hasta alcanzar una humedad residual de 0,45-0,59 o una actividad del agua inferior a 0,77-0,80. Como los ensayos se monitorizan en base al peso de la muestra (apartado III.1.3) de acuerdo con los datos que figuran en la Tabla IV.1.1, estos valores corresponden a una pérdida de peso del orden del 74-77%. Lohachompol et al. (2004) proponen una extensión del secado (con temperaturas de secado inferiores), hasta actividades del agua de 0,60-0,65, pero de acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro trabajo se considera excesivo este objetivo, que sin duda supondría una fuerte prolongación de los ciclos de secado y mayores pérdidas en los atributos de calidad de las pasas de arándano.

TablaIV.1.1. Estabilidad de las pasas de arándano frente al crecimiento de mohos

| Fecha | Variedad | Arándano fresco | | | Pasa de arándano | | | |
|------------|-------------|-----------------|--------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------------|--------|
| | | °Brix | Acidez | Ratio Brix/acidez | Pérdida peso (%) | Humedad (b.s.) | Actividad agua (a _w) | Hongos |
| 11/10/2006 | O'Neal | 10,2 | 0,36 | 28,3 | 76,05 | 0,62 | 0,86 | - |
| 11/10/2006 | O'Neal | 10,2 | 0,36 | 28,3 | 71,81 | 0,90 | 0,88 | - |
| 11/10/2006 | Misty | 10,5 | 0,38 | 27,6 | 73,31 | 0,80 | 0,67 | - |
| 11/10/2006 | Misty | 10,5 | 0,38 | 27,6 | 71,59 | 0,92 | 0,89 | + |
| 11/10/2006 | Reville | 10,0 | 0,32 | 31,2 | 76,12 | 0,61 | 0,80 | - |
| 11/10/2006 | Blue Cuinex | 8,6 | 0,30 | 28,6 | 66,79 | 1,24 | 0,91 | + |
| 18/10/2006 | O'Neal | 9,2 | 0,26 | 35,3 | 67,97 | 1,16 | 0,96 | + |
| 18/10/2006 | Blue Cuinex | 9,2 | 0,23 | 40,0 | 69,65 | 1,05 | 0,90 | - |
| 18/10/2006 | O'Neal | 8,8 | 0,24 | 36,6 | 69,82 | 1,04 | 0,90 | - |
| 18/10/2006 | Reville | 11,0 | 0,32 | 34,3 | 69,04 | 1,09 | 0,91 | + |
| 18/10/2006 | Misty | 10,2 | 0,35 | 29,1 | 33,71 | 3,48 | 0,97 | + |
| 18/10/2006 | O'Neal | 10,3 | 0,41 | 25,1 | 65,23 | 1,35 | 0,96 | + |
| 25/10/2006 | O'Neal | 11,3 | 0,50 | 22,6 | 77,14 | 0,54 | 0,86 | - |
| 25/10/2006 | Misty | 12,2 | 0,57 | 21,4 | 73,27 | 0,81 | 0,82 | - |
| 25/10/2006 | O'Neal | 11,3 | 0,50 | 22,6 | 77,89 | 0,49 | 0,79 | - |
| 25/10/2006 | Reville | 11,0 | 0,32 | 34,3 | 70,10 | 1,02 | 0,91 | + |
| 25/10/2006 | Blue Cuinex | 9,8 | 0,21 | 46,6 | 73,17 | 0,81 | 0,84 | - |
| 25/10/2006 | Misty | 10,2 | 0,35 | 29,1 | 68,47 | 1,13 | 0,94 | + |
| 25/10/2006 | O'Neal | 11,3 | 0,50 | 22,6 | 72,58 | 0,85 | 0,87 | - |
| 1/11/2006 | O'Neal | 8,6 | 0,24 | 35,8 | 76,44 | 0,59 | 0,79 | - |
| 1/11/2006 | O'Neal | 8,6 | 0,24 | 35,8 | 77,45 | 0,52 | 0,71 | - |
| 1/11/2006 | Misty | 11,3 | 0,33 | 34,2 | 74,27 | 0,74 | 0,80 | - |
| 1/11/2006 | Misty | 11,3 | 0,33 | 34,2 | 77,34 | 0,53 | 0,77 | - |
| 1/11/2006 | O'Neal | 8,6 | 0,24 | 35,8 | 73,55 | 0,79 | 0,83 | - |
| 1/11/2006 | O'Neal | 8,6 | 0,24 | 35,8 | 77,27 | 0,54 | 0,80 | - |
| 8/11/2006 | Misty | 12,0 | 0,38 | 31,5 | 70,22 | 1,01 | 0,90 | - |
| 8/11/2006 | Misty | 12,0 | 0,38 | 31,5 | 78,54 | 0,45 | 0,77 | - |
| 15/11/2006 | O'Neal | 9,0 | 0,23 | 39,1 | 71,30 | 0,94 | 0,89 | - |
| 15/11/2006 | O'Neal | 9,0 | 0,23 | 39,1 | 72,62 | 0,85 | 0,87 | - |
| 15/11/2006 | Misty | 12,5 | 0,40 | 31,2 | 67,58 | 1,19 | 0,94 | + |

IV.2. Isotermas de humedad de equilibrio.

Conocido el contenido de humedad máximo, que asegura durante un tiempo suficiente la estabilidad de las pasas de arándanos (0,80 g de agua / g materia seca, es decir 44,4% en base húmeda - apartado V.1), es conveniente relacionarlo con la actividad acuosa correspondiente, esto es, con la humedad relativa del aire en cuyo ambiente las pasas de arándanos ni ganan ni pierden peso. Las isotermas de

humedad de equilibrio relacionan estos parámetros cuando la temperatura del entorno permanece constante. Se han realizado ensayos a 25 °C y a 45 °C, y los valores experimentales se han ajustado a la ecuación formulada por Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) - véase el apartado I.2.4.6.

Para estos ensayos se ha utilizado una mezcla de arándanos, a partes iguales, de las variedades Reville, O'Neal y Blue Cuinex. Los datos analíticos de la muestra son: sólidos solubles 10,2 °Brix, acidez 0,28 %, índice de madurez 36,4 y pH 3,8.

La Figura IV.2. 1 adjunta, muestra los valores de los puntos experimentales y el excelente ajuste a la función de GAB. Los coeficientes obtenidos en el ajuste se dan en la Tabla IV.2.1, donde figuran también los publicados por Vega-Gálvez et al. (2006).

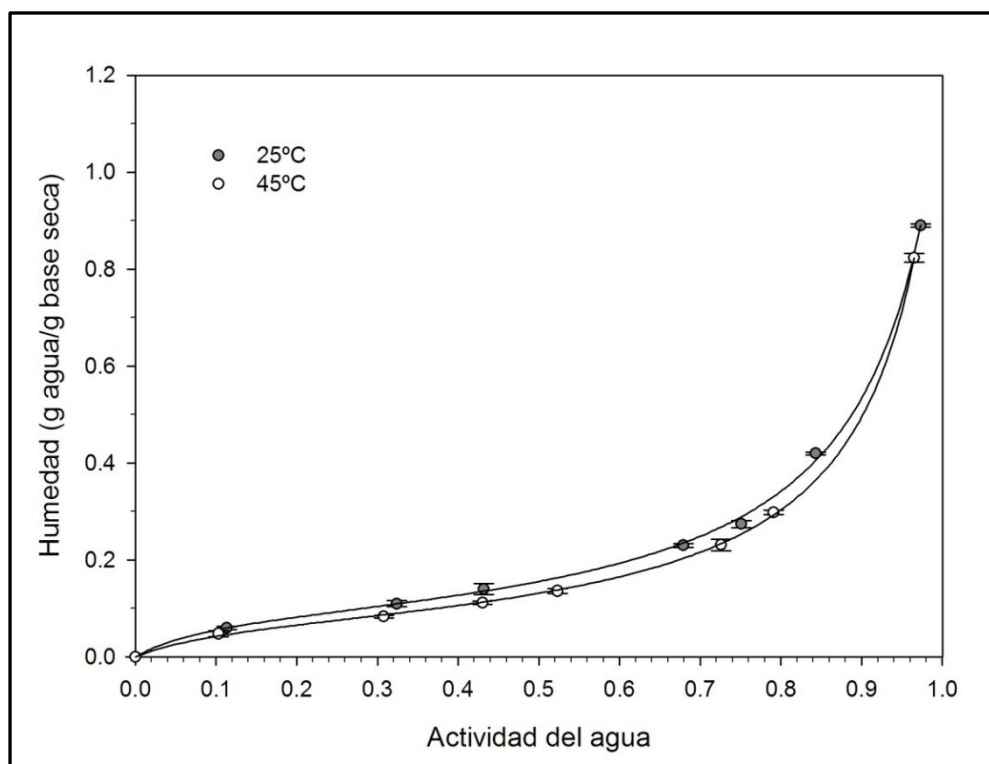


Figura IV.2. 1. Isotermas de humedad de equilibrio de las pasas de arándano y su ajuste al modelo de GAB.

Tabla IV.2. 1. Coeficientes de GAB de las pasas de arándano.

| Parámetro | Procedimiento | 25 °C | 45 °C | 60 °C* |
|-----------|---------------|-------------------|-------------------|--------|
| X_m | Reg.Lineal | 0.091 | 0.074 | 0.084 |
| | $X = f(a_w)$ | 0.091 ± 0.001 | 0.074 ± 0.001 | |
| | $a_w = f(X)$ | 0.092 ± 0.003 | 0.074 ± 0.002 | |
| C | Reg.Lineal | 12.78 | 12.03 | 13.14 |
| | $X = f(a_w)$ | 12.75 ± 0.14 | 11.77 ± 0.19 | |
| | $a_w = f(X)$ | 12.68 ± 2.49 | 11.07 ± 1.96 | |
| K | Reg.Lineal | 0.922 | 0.949 | 0.933 |
| | $X = f(a_w)$ | 0.922 ± 0.001 | 0.945 ± 0.001 | |
| | $a_w = f(X)$ | 0.920 ± 0.012 | 0.950 ± 0.012 | |

*Vega-Gálvez et al, (2008)

Como puede observarse, las isoterms a 25 °C y a 45 °C difieren muy poco. Los coeficientes de GAB alcanzan valores bastante similares entre sí y a los obtenidos por Vega-Gálvez et al. (2008) en arándanos O'Neil. El aumento de temperatura se traduce en un incremento de la energía cinética de las moléculas de agua adsorbidas, lo que provoca una disminución de las fuerzas de atracción, y se da una mayor facilidad para el escape de estas moléculas (Pahlevanzadeh y Yazdani, 2004), de modo que disminuye el valor de X_m .

Puede observarse cómo, en esta ocasión, los valores de los parámetros estimados de 3 formas distintas difieren poco entre sí. La ventaja de la estimación por regresión no lineal es la obtención de los intervalos de confianza de los parámetros de GAB, lo que resulta de gran interés si se pretende atribuir a los mismos algún sentido físico (humedad de la monocapa, energía de adsorción, etc.).

En el secado por infrarrojos está previsto llegar a utilizar temperaturas entre 105 y 115 °C. Por tanto, interesa conocer los valores de la isoterma a estos niveles de temperatura. Se han secado bayas por infrarrojos a 105 °C (por triplicado) durante 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 y 105 minutos. Cumplido el tiempo de secado, se registra la humedad en base seca X_{bs} (g agua / g base seca) y se mide la actividad

acuosa con un medidor de actividad acuosa DECAGON - AquaLab Serie 3 TE- a las 72 horas de finalizado el secado.

Con fines predictivos, se utilizarán las ecuaciones de las isothermas en la forma $X = f(a_w)$. Al calcular la humedad en base seca, el error standard de la estima (SEE) vale 0.004 y el R^2 99,99 a 105 °C. Se trata por tanto de márgenes de incertidumbre totalmente compatibles con el uso que se pretende dar a estas ecuaciones.

No ha sido posible obtener la isoterma “completa” a 105 °C, ya que, para a_w menores a 0,70, las pasas se caramelizan. La isoterma se ha obtenido entre la a_w del fruto fresco y $a_w \approx 0,75$.

La Figura IV.2.2 muestra la isoterma a 105 °C (por regresión no lineal), y la Tabla IV.2.2 los coeficientes de ajuste (regresión lineal y no lineal).

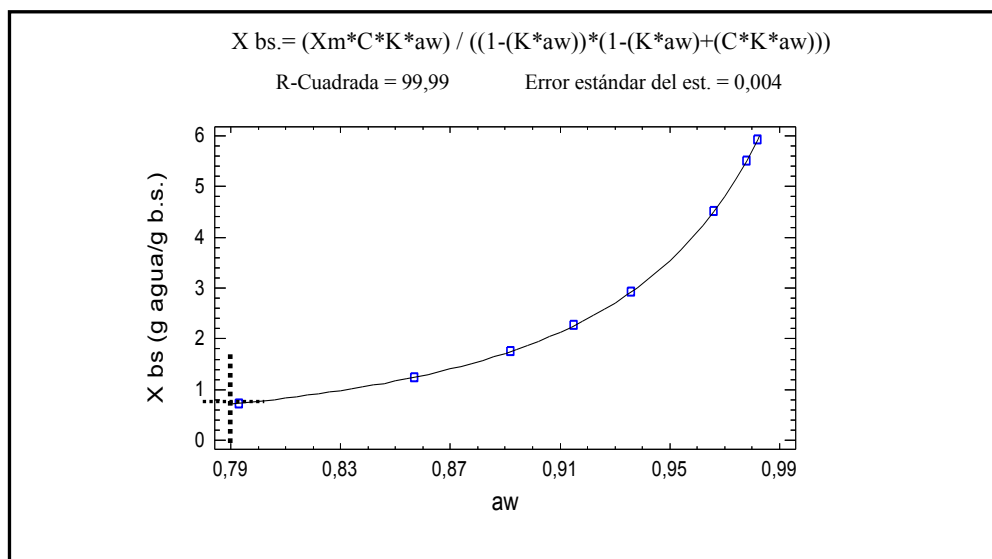


Figura IV.2.2. Isotherma de arándanos secados a 105 °C.

Las líneas punteadas en la Figura IV.2.2 indican el punto final de secado según el resultado obtenido como límite para el evitar el desarrollo de hongos (IV.1), esto es, $a_w = 0,79$ y $X_{bs} = 0,74$ g agua/ g bs.

Tabla IV.2.2. Coeficientes de GAB obtenidos en el secado de arándanos a 105 °C.

| Parámetro | Procedimiento | 105 °C |
|-----------|---------------|-------------------|
| X_m | Reg. Lineal | 0.525 |
| | $X = f(a_w)$ | 1.062 ± 0.074 |
| C | Reg. Lineal | 0.153 |
| | $X = f(a_w)$ | 0.075 ± 0.006 |
| K | Reg. Lineal | 0.959 |
| | $X = f(a_w)$ | 0.935 ± 0.001 |

La isoterma de los arándanos previamente deshidratados a 105 °C difiere sensiblemente de las obtenidas previamente con arándanos frescos. Este diferente comportamiento se podría atribuir a cambios en los constituyentes químicos de los alimentos por efecto de las temperaturas elevadas y que afectan a la adsorción del agua.

Como se dijo en secado (apartado I.2.4.4) existe una corriente de agua que difunde hacia la piel arrastrando sólidos solubles (principalmente azúcares) que por efecto de la evaporación del agua, se concentran debajo de la piel llegando inclusive a cristalizar (aumento de la firmeza) con liberación de moléculas de agua y como consecuencia aumento de la a_w . Finalizado el secado se mide la a_w dando valores más altos. Luego con el tiempo, se da el proceso de transición de segundo orden y pasa de la forma cristalina a la amorfa, reteniendo agua y consecuentemente descende la a_w .

En cualquier caso, estos valores de los parámetros podrán usarse para el modelado de las operaciones de secado a temperaturas elevadas.

La Figura IV.2.3 muestra los valores de la humedad de equilibrio experimental frente a los predichos por GAB. Los parámetros de la recta ajustada son: $X_m = 1.062$, $C = 0.075$ y $K = 0.935$. El valor de la pendiente tiende a 1 (1,0017) y la ordenada en tiende a cero (0,0078).

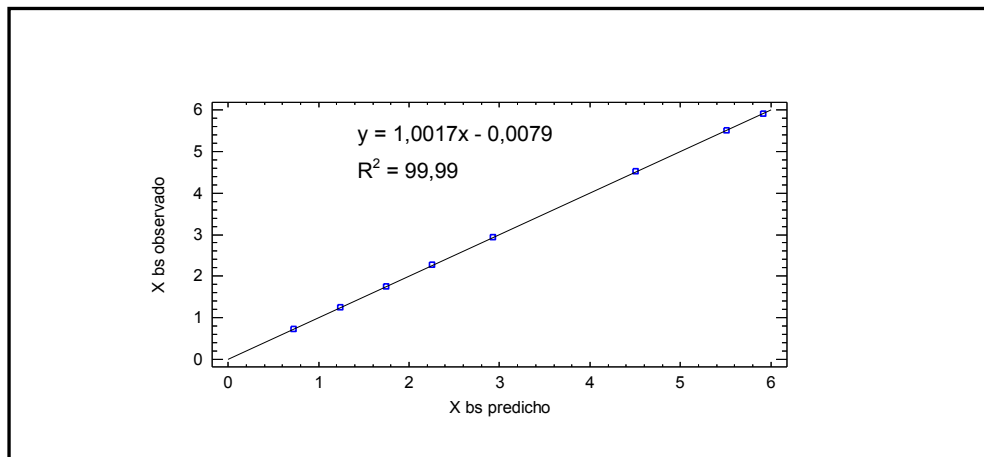


Figura IV.2.3. Humedad experimental versus calculada por GAB -105°C

IV.3. Optimización del secado de arándanos por infrarrojos.

En este capítulo se analiza el efecto de las variables de proceso (temperatura de secado, grado Brix del fruto, pretratamiento de la piel con solución de soda) sobre las variables de respuesta (firmeza, retención de antocianinas y tiempo de secado). El análisis se lleva a cabo a nivel individual y conjunto de las distintas variables de respuesta. La Tabla IV.3.1 muestra las condiciones de secado de cada experiencia y los resultados obtenidos.

Tabla IV.3.1. Condiciones de los ensayos de cribado y resultados obtenidos.

| Bloque | Temperatura de secado (°C) | °Brix | Tiempo contacto (s) | Conc. Soda (%) | Retención de antocianinas (%) | Firmeza (N) | Tiempo secado (min) |
|--------|----------------------------|-------|---------------------|----------------|-------------------------------|-------------|---------------------|
| 1 | 115 | 10 | 30 | 0 | 48,18 | 1,14 | 87 |
| 1 | 115 | 10 | 0 | 1,5 | 44,27 | 1,17 | 87 |
| 1 | 105 | 11 | 30 | 1,5 | 47,75 | 1,52 | 97 |
| 1 | 105 | 11 | 0 | 0 | 51,84 | 1,04 | 100 |
| 1 | 110 | 11 | 15 | 0,75 | 47,05 | 1,15 | 100 |
| 1 | 110 | 12 | 15 | 0,75 | 46,85 | 1,51 | 100 |
| 1 | 110 | 12 | 15 | 0,75 | 46,36 | 1,14 | 95 |
| 2 | 115 | 10 | 0 | 1,5 | 47,75 | 1,18 | 87 |
| 2 | 115 | 10 | 30 | 0 | 47,56 | 1,44 | 88 |
| 2 | 110 | 11 | 15 | 0,75 | 48,88 | 1,44 | 100 |
| 2 | 110 | 11 | 15 | 0,75 | 47,65 | 1,48 | 100 |
| 2 | 105 | 11 | 0 | 0 | 49,48 | 1,35 | 100 |
| 2 | 105 | 12 | 30 | 1,5 | 48,32 | 1,48 | 95 |
| 2 | 110 | 12 | 15 | 0,75 | 50,28 | 1,20 | 100 |
| 3 | 110 | 10 | 15 | 0,75 | 51,35 | 1,15 | 100 |
| 3 | 110 | 10 | 15 | 0,75 | 48,75 | 1,04 | 100 |
| 3 | 115 | 11 | 30 | 1,5 | 54,11 | 1,12 | 85 |
| 3 | 105 | 11 | 0 | 1,5 | 52,68 | 1,48 | 100 |
| 3 | 110 | 11 | 15 | 0,75 | 48,58 | 1,13 | 94 |
| 3 | 105 | 12 | 30 | 0 | 50,72 | 1,56 | 98 |
| 3 | 115 | 12 | 0 | 0 | 44,27 | 1,35 | 88 |
| 4 | 115 | 10 | 30 | 1,5 | 40,32 | 1,25 | 85 |
| 4 | 110 | 10 | 15 | 0,75 | 48,85 | 1,35 | 100 |
| 4 | 105 | 11 | 0 | 1,5 | 43,69 | 1,10 | 99 |
| 4 | 110 | 11 | 15 | 0,75 | 50,55 | 1,44 | 94 |
| 4 | 105 | 11 | 30 | 0 | 51,25 | 2,14 | 100 |
| 4 | 110 | 12 | 15 | 0,75 | 52,27 | 1,14 | 100 |
| 4 | 115 | 12 | 0 | 0 | 49,62 | 1,15 | 96 |

IV.3.1. Optimización de variables de respuesta individuales.

Se analiza cada variable de respuesta por separado. A modo de ejemplo, se muestra el análisis completo para el tiempo de secado; para el resto de las variables se indican solo los resultados más destacados.

IV.3.1.1. Tiempo de secado.

La Figura IV.3.1.1.1 muestra el diagrama de Pareto y las Figuras IV.3.1.1.2 y IV.3.1.1.3 los gráficos de superficie de respuesta para el tiempo de secado.

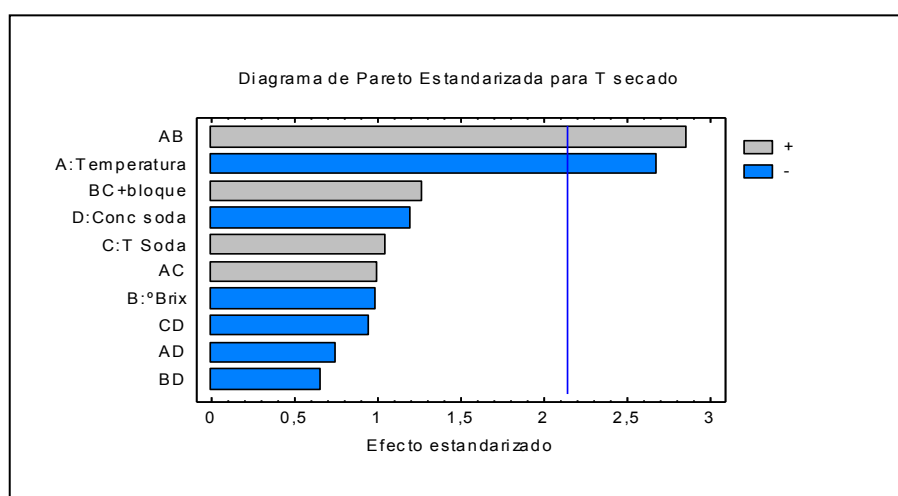


Figura IV.3.1.1.1. Gráfico de Pareto para el tiempo de secado

Las barras representan los efectos simples o sus combinaciones, siendo la longitud de la barra proporcional al valor estadístico t. El efecto es significativo (al 95 %) cuando la longitud de la barra sobrepasa la posición de la línea azul vertical. El color gris de la barra (+) indica que al aumentar el efecto aumenta también la variable estudiada, mientras que el color azul (-) de la barra indica lo contrario (al aumentar el efecto la variable disminuye).

La Tabla IV.3.1.1.1 (ANOVA) incluye el análisis de la varianza para esta variable de respuesta. Particiona la variabilidad de tiempo de secado en piezas separadas para cada uno de los efectos. En este caso, dos efectos (temperatura de secado e interacción temperatura - °Brix) tienen un valor-P menor que 0,05 indicando que son significativos con un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 78,26% de la variabilidad en Tiempo secado. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Tabla IV.3.1.1.1- Análisis de varianza para tiempo de secado

| <i>Fuente</i> | <i>Suma de Cuadrados</i> | <i>Gl</i> | <i>Cuadrado Medio</i> | <i>Razón-F</i> | <i>Valor-P</i> |
|---------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| A:Temperatura | 94,2036 | 1 | 94,2036 | 7,23 | 0,0176 |
| B:°Brix | 13,1397 | 1 | 13,1397 | 1,01 | 0,3323 |
| C:Tiempo Soda | 14,6609 | 1 | 14,6609 | 1,13 | 0,3067 |
| D:Conc soda | 19,0603 | 1 | 19,0603 | 1,46 | 0,2465 |
| AB | 107,588 | 1 | 107,588 | 8,26 | 0,0123 |
| AC | 13,1991 | 1 | 13,1991 | 1,01 | 0,3312 |
| AD | 7,52081 | 1 | 7,52081 | 0,58 | 0,4600 |
| BC+bloque | 21,4418 | 1 | 21,4418 | 1,65 | 0,2204 |
| BD | 5,81912 | 1 | 5,81912 | 0,45 | 0,5148 |
| CD | 12,0589 | 1 | 12,0589 | 0,93 | 0,3523 |
| bloques | 37,6625 | 3 | 12,5542 | 0,96 | 0,4372 |
| Error total | 182,393 | 14 | 13,0281 | | |
| Total (corr.) | 838,964 | 27 | | | |

R-cuadrada = 78,26 %
 Estadístico Durbin-Watson = 1,79135 (P=0,1062)

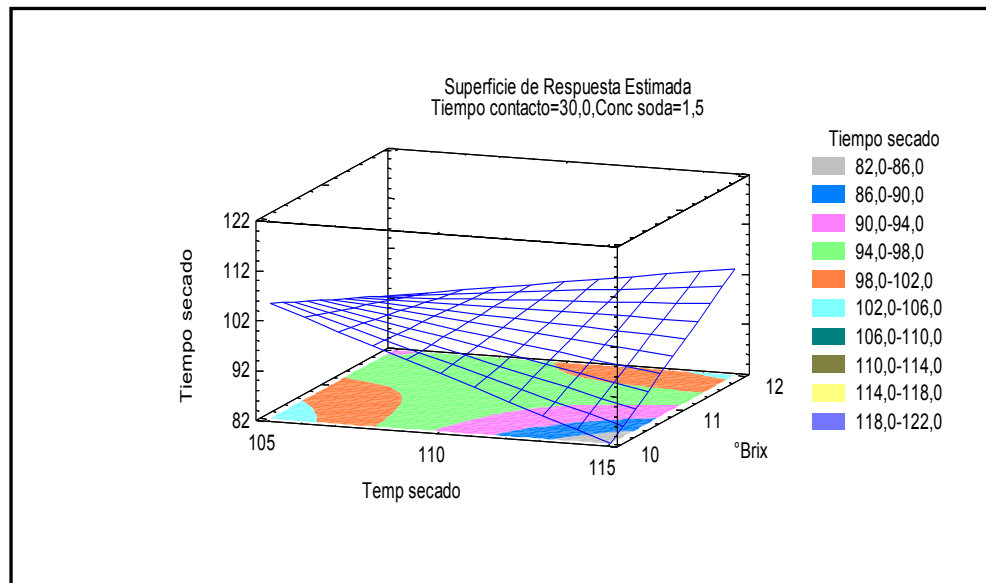


Figura IV.3.1.1.2. Superficie de repuesta para tiempo de secado en función de la temperatura de secado y °Brix del arándano.

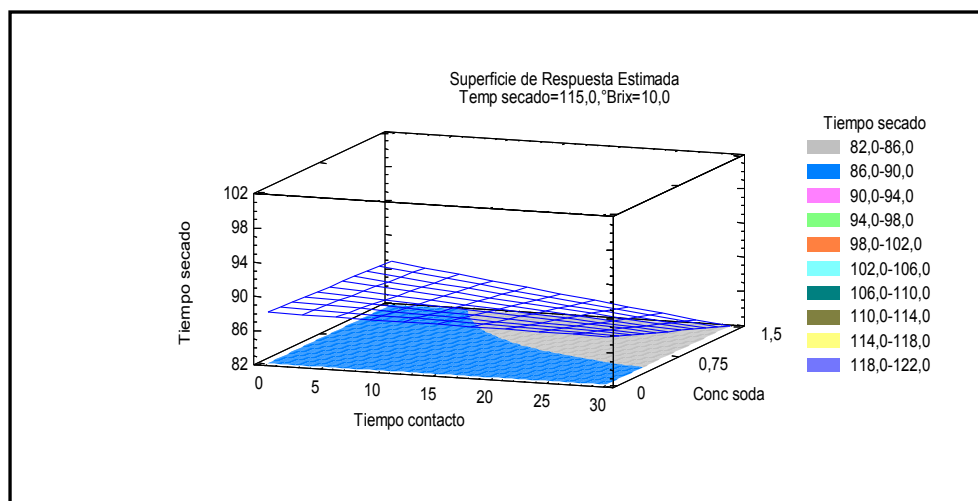


Figura IV.3.1.1.3. Superficie de repuesta para tiempo de secado en función de la concentración y tiempo de contacto en la solución de soda

La optimización de la respuesta se basa evidentemente en minimizar el tiempo de secado. En la Figura IV.3.1.1.2 se observa el importante efecto de la temperatura sobre el tiempo de secado: una temperatura de 115 °C permite acortar en 24 minutos el proceso en relación al secado a 105 °C, y como se ha indicado anteriormente esta diferencia es muy significativa. Por el contrario, en un secado a 115 °C de arándanos con 10 °Brix (óptimos), el pretratamiento con soda (Figura IV.3.1.1.3) sólo ha permitido acortar el secado unos 5 minutos, diferencia que no alcanza el nivel de significación necesario.

La Tabla IV.3.1.1.2 muestra la combinación de factores que permitiría reducir el tiempo de secado a 82,04 minutos aunque, como se acaba de comentar, el efecto del tratamiento con soda no ha resultado significativo.

Tabla IV.3.1.1.2. Combinación de los niveles de los factores para minimizar el tiempo de secado sobre la región indicada.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|------------------|------|------|--------|
| Temperatura (°C) | 105 | 115 | 115 |
| °Brix | 10 | 12 | 10 |
| Tiempo Soda (s) | 0 | 30 | 30 |
| Conc. Soda (%) | 0,0 | 1,5 | 1,5 |

V.3.1.2. Firmeza.

Las Figuras IV.3.1.2.1 y IV.3.1.2.2 muestran los gráficos de superficie de respuesta para la firmeza del arándano en ensayos de secado por infrarrojos. La Tabla IV.3.1.2.1 incluye el análisis de la varianza para esta variable de respuesta.

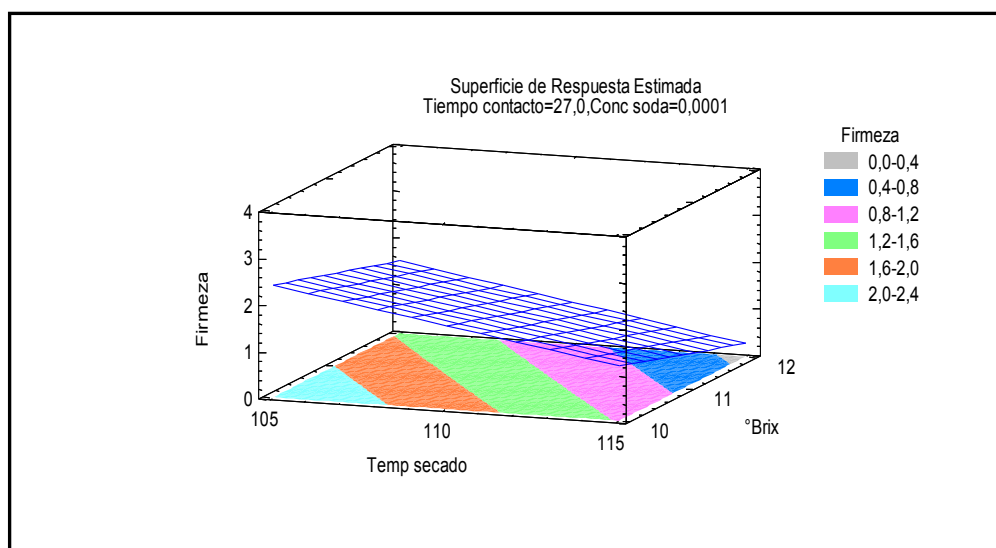


Figura IV.3.1.2.1. Superficie de respuesta para la firmeza en función de la temperatura de secado y el °Brix del arándano.

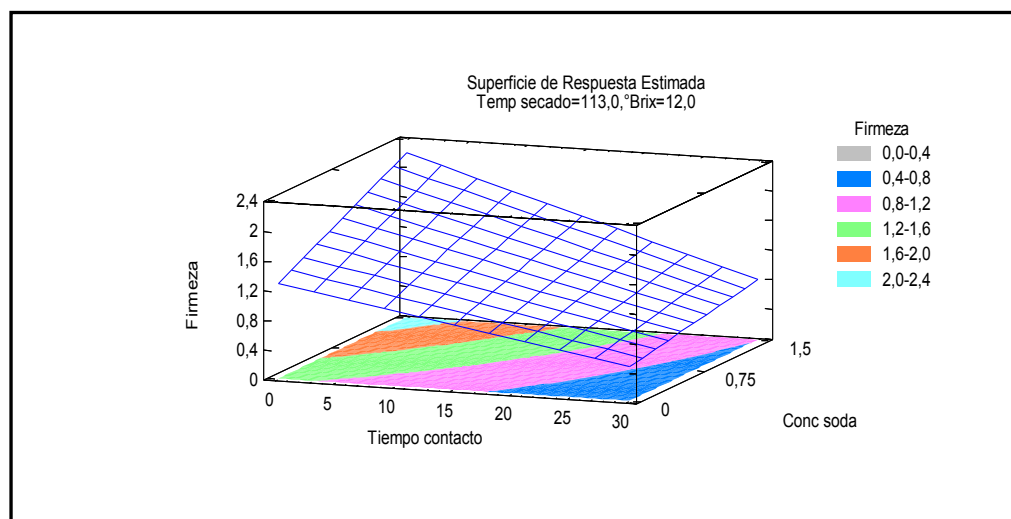


Figura IV.3.1.2.2. Superficie de respuesta para la firmeza en función de la concentración y tiempo de contacto en la solución de soda.

La optimización de la respuesta se basa evidentemente en minimizar la firmeza del arándano.

Tabla IV.3.1.2.1: Análisis de varianza para la firmeza

| <i>Fuente</i> | <i>Suma de Cuadrados</i> | <i>Gl</i> | <i>Cuadrado Medio</i> | <i>Razón-F</i> | <i>Valor-P</i> |
|---------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| A:Temperatura | 0,3259 | 1 | 0,3259 | 10,10 | 0,0067 |
| B:°Brix | 0,0092 | 1 | 0,0092 | 0,29 | 0,6005 |
| C:Tiempo Soda | 0,0079 | 1 | 0,0079 | 0,25 | 0,6283 |
| D:Conc soda | 0,0419 | 1 | 0,0419 | 1,30 | 0,2732 |
| AB | 0,0001 | 1 | 0,0001 | 0,00 | 0,9521 |
| AC | 0,1591 | 1 | 0,1591 | 4,93 | 0,0434 |
| AD | 0,0846 | 1 | 0,0846 | 2,62 | 0,1276 |
| BC+bloque | 0,1196 | 1 | 0,1196 | 3,71 | 0,0747 |
| BD | 0,0136 | 1 | 0,0136 | 0,42 | 0,5267 |
| CD | 0,1840 | 1 | 0,1840 | 5,70 | 0,0316 |
| bloques | 0,1028 | 3 | 0,0342 | 1,06 | 0,3966 |
| Error total | 0,4518 | 14 | 0,0322 | | |
| Total (corr.) | 1,4517 | 27 | | | |

R-cuadrada = 68,87 %

Estadístico Durbin-Watson = 2,32403 (P=0,5810)

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de la firmeza en piezas separadas

para cada uno de los efectos. En este caso, tres efectos (temperatura de secado e interacciones concentración-tiempo de contacto con soda, temperatura de secado-tiempo de contacto con soda) tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativos con un nivel de confianza del 95 %. El aumento de la temperatura de secado (Figura IV.3.1.2.1) se traduce en una reducción de la firmeza, lo que es deseable. En menor medida, la inmersión del arándano en la solución de soda, pero sólo influye el tiempo de inmersión a concentración ínfima por lo que el tratamiento no es aconsejable.

La Tabla IV.3.1.2.2 muestra la combinación de condiciones que supuestamente permitirían obtener arándanos deshidratados con una firmeza de sólo 0,50 N.

Tabla IV.3.1.2.2. Combinación de los niveles de los factores para minimizar la firmeza sobre la región indicada

| <i>Factor</i> | <i>Bajo</i> | <i>Alto</i> | <i>Óptimo</i> |
|------------------|-------------|-------------|---------------|
| Temperatura (°C) | 105 | 115 | 113 |
| °Brix | 10 | 12 | 12 |
| Tiempo Soda (s) | 0 | 30 | 27 |
| Conc. Soda (%) | 0 | 1,5 | 0,0001 |

Se observa que el óptimo resultante para la concentración de soda es prácticamente cero, lo que significa la no aplicación del tratamiento.

IV.3.1.3. Retención de Antocianinas.

La Figura IV.3.1.3.1 muestra el diagrama de Pareto y la Figura IV.3.1.3.2 el gráfico de superficie de respuesta para la retención de antocianinas. La Tabla IV.3.1.3.1 incluye el análisis de la varianza para esta variable de respuesta. La optimización tiene lógicamente como objetivo maximizar la retención de antocianinas en el proceso de secado.

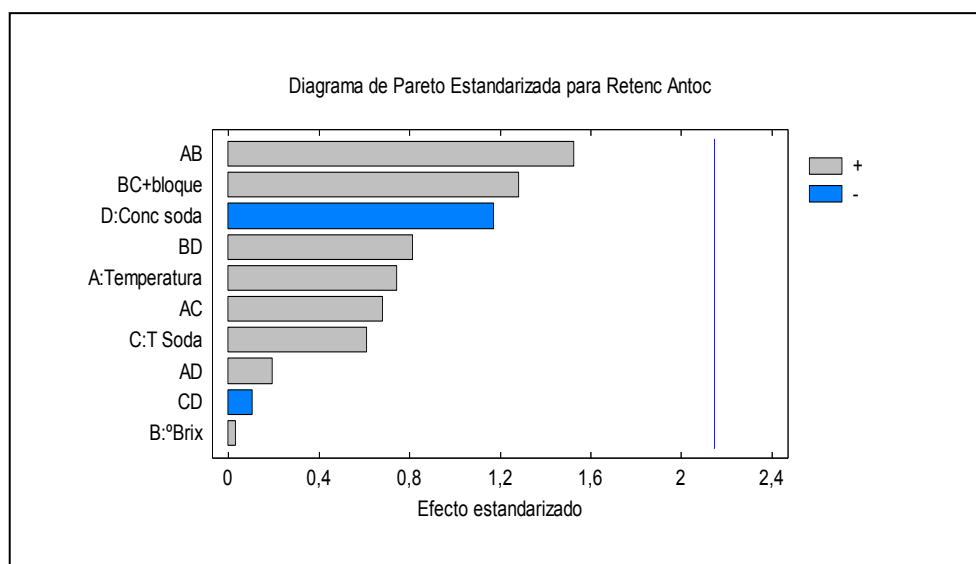


Figura IV.3.1.3.1 Gráfico de Pareto para la retención de antocianinas

Como puede observarse en el gráfico de Pareto (y observando los valores de la Tabla IV.3.1.3.1) todos los factores simples y sus interacciones, dentro de las condiciones de proceso ensayadas, están lejos de alcanzar el nivel de significación necesario.

Tabla IV.3.1.3.1: Análisis de varianza para antocianinas

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A:Temperatura | 4,1027 | 1 | 4,1027 | 0,55 | 0,4693 |
| B:°Brix | 0,0071 | 1 | 0,0071 | 0,00 | 0,9756 |
| C:Tiempo Soda | 2,7801 | 1 | 2,7801 | 0,37 | 0,5502 |
| D:Conc soda | 10,19 | 1 | 10,19 | 1,37 | 0,2607 |
| AB | 17,2673 | 1 | 17,2673 | 2,33 | 0,1493 |
| AC | 3,4443 | 1 | 3,4443 | 0,46 | 0,5067 |
| AD | 0,2781 | 1 | 0,2781 | 0,04 | 0,8492 |
| BC+bloque | 12,2102 | 1 | 12,2102 | 1,65 | 0,2203 |
| BD | 4,9408 | 1 | 4,9408 | 0,67 | 0,4281 |
| CD | 0,0851 | 1 | 0,0851 | 0,01 | 0,9162 |
| bloques | 11,5932 | 3 | 3,8644 | 0,52 | 0,6748 |
| Error total | 103,844 | 14 | 7,4174 | | |

R-cuadrada = 57,25 %
 Estadístico Durbin-Watson = 1,65179 (P=0,0513)

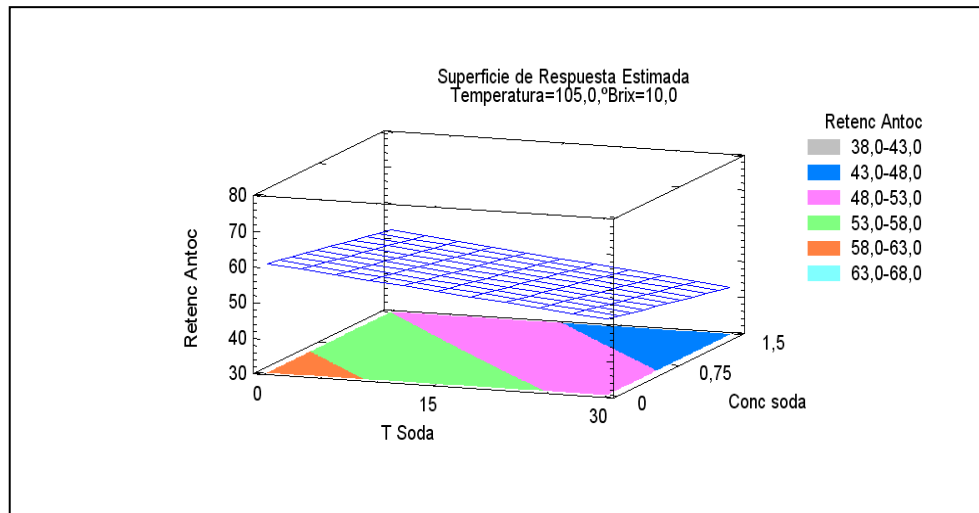


Figura IV.3.1.3.2. Superficie de respuesta para la retención de antocianinas en función de las condiciones del tratamiento con soda.

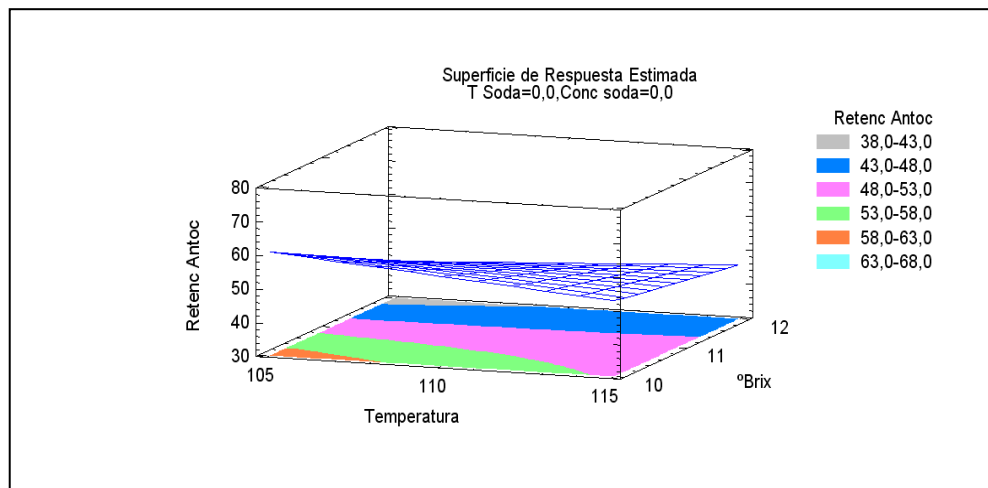


Figura IV.3.1.3.3. Superficie de respuesta para la retención de antocianinas en función de las condiciones de temperatura de secado y de los °Brix.

La Figura IV.3.1.3.2 muestra cómo evoluciona la retención de antocianinas en arándanos deshidratados y tratados previamente por inmersión en soda, dejando constantes las variables óptimas (105°C y 10 °Brix) obteniéndose la máxima retención (60,7 %) a tiempo de inmersión y concentración de soda 0, mientras que la mínima (43 %) se encuentra a 30 minutos de inmersión y 1,5 % de concentración de soda. La Figura IV.3.1.3.3 muestra que sin pretratamiento la variación de la retención es del 20% para el cambio de 10 a 12 °Brix. La Tabla IV.3.1.3.2 muestra la combinación de condiciones que permitiría retener el contenido de antocianinas en un 60,70 % (máximo).

Tabla IV.3.1.3.2. Combinación de los niveles de los factores, para maximizar la retención de antocianinas sobre la región indicada

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|------------------|------|------|--------|
| Temperatura (°C) | 105 | 115 | 105 |
| °Brix | 10 | 12 | 10 |
| T Soda (s) | 0 | 30 | 0 |
| Conc. Soda (%) | 0 | 1,5 | 0 |

IV.3.2. Optimización conjunta de firmeza y retención de antocianinas.

En este caso se analizará la optimización de las dos variables que se consideran prioritarias en forma simultánea: retención de antocianinas y firmeza, sin tener en cuenta el tiempo de secado. El tiempo de secado es fundamentalmente un factor de tipo económico, mientras que una textura blanda y un alto contenido en antocianinas hacen que el producto sea deseable por su palatabilidad y propiedades funcionales. Los resultados se muestran en las Figuras IV.3.2.1 y IV.3.2.2 y en la Tabla IV.3.2.1.

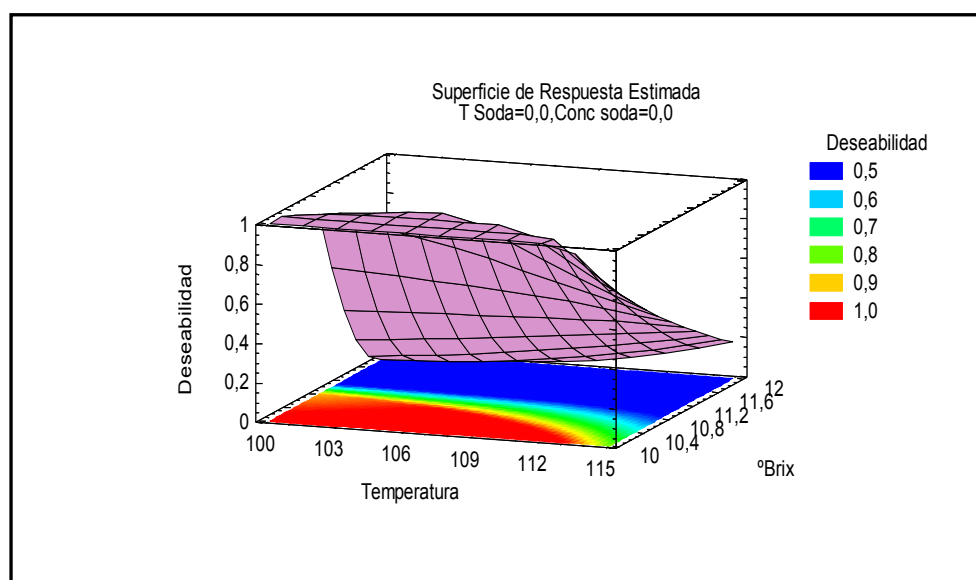


Figura IV.3.2.1. Superficie de repuesta para la deseabilidad en función de la temperatura de secado y el °Brix del arándano.

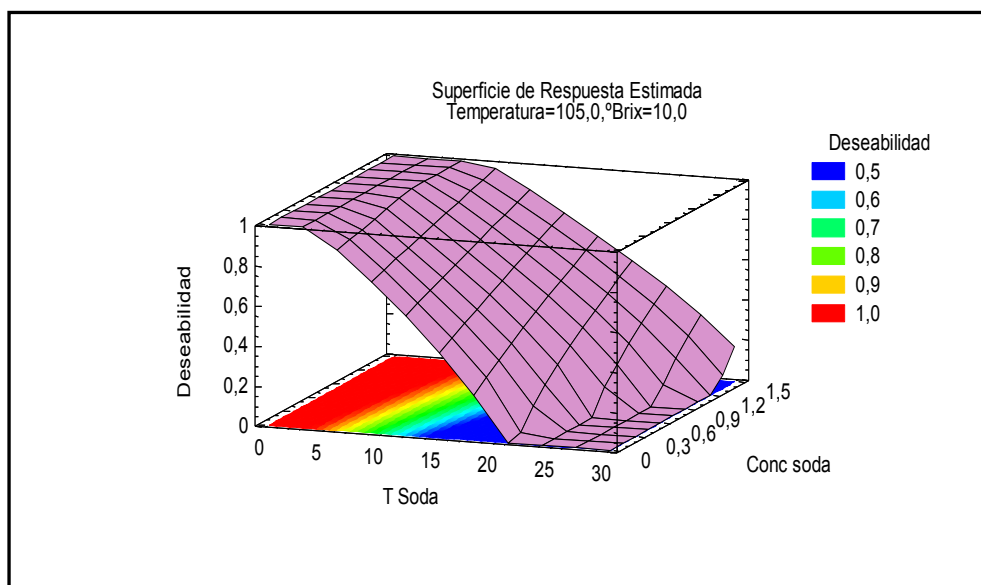


Figura IV.3.2.2. Superficie de repuesta para la deseabilidad en función de la las condiciones del tratamiento con soda.

En la Figura IV.3.2.1 puede observarse el escaso efecto de la temperatura de secado en la deseabilidad de arándanos de 10°Brix, mientras que en arándanos de 12°Brix el valor de la función de deseabilidad decae fuertemente cuando la temperatura de secado desciende por debajo de 105°C. Sin embargo, teniendo en cuenta el conjunto de los puntos experimentales ensayados, el óptimo de deseabilidad se sitúa en la temperatura de 105°C (Tabla IV.3.2.1). También cabe destacar (Figura IV.3.2.2) el acusado descenso de la deseabilidad con la duración del tratamiento con soda.

Tabla IV.3.2.1.Optimización conjunta de la firmeza y de la retención de antocianinas.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|------------------|------|------|--------|
| Temperatura (°C) | 105 | 115 | 105* |
| °Brix | 10 | 12 | 10* |
| Tiempo Soda (s) | 0 | 30 | 0* |
| Conc. Soda (%) | 0 | 1,5 | 0* |

*Valor significativo al 95%.

| Respuesta | Óptimo |
|---------------------|--------|
| Retención antoc.(%) | 60,70 |
| Firmeza (N) | 0,77 |

Valor óptimo deseabilidad = 1,00

En conclusión las condiciones óptimas se centran en el uso de una temperatura de 105 °C y la selección de arándanos de 10 °Brix, siendo innecesario el tratamiento con soda.

IV.3.3 Optimización conjunta de tres variables (firmeza, retención de antocianinas y tiempo de secado).

Como ya se ha dicho anteriormente se pretende aumentar la retención de antocianinas, minimizar la firmeza y el tiempo de secado, en este orden de prioridades (apartado II.1.1). Este enfoque implica tanto la apreciación de la calidad por parte del consumidor como la optimización económica (menor tiempo de secado). La función de deseabilidad optimiza el conjunto de estas tres variables en una escala convencional de 0 a 1, pero dando el impacto máximo (=5) a la retención de antocianinas, impacto intermedio a la firmeza (=3) e impacto bajo al tiempo de secado (=1), los resultados figuran en la Tabla IV.3.3.1.

Tabla IV.3.3.1. Optimización de la deseabilidad

| | Deseabilidad | Deseabilidad | | Peso | |
|------------------|--------------|--------------|-------------|----------------|----------------|
| <i>Respuesta</i> | <i>Baja</i> | <i>Alta</i> | <i>Meta</i> | <i>Primero</i> | <i>Impacto</i> |
| T secado | 85,0 | 100,0 | Minimizar | 1,0 | 1,0 |
| Firmeza | 1,0 | 2,0 | Minimizar | 1,0 | 3,0 |
| Ret. Antoc | 40,0 | 54,0 | Maximizar | 1,0 | 5,0 |

| <i>Factor</i> | <i>Bajo</i> | <i>Alto</i> | <i>Óptimo</i> |
|------------------|-------------|-------------|---------------|
| Temperatura (°C) | 105 | 115 | 113.7* |
| °Brix | 10 | 12 | 10* |
| Tiempo Soda (s) | 0 | 30 | 0* |
| Conc. Soda (%) | 0 | 1,5 | 0* |

*Valor significativo al 95 %.

| Respuesta | Óptimo |
|---------------------|--------|
| Retenc. Antoc. (%) | 53,55 |
| Firmeza (N) | 0,52 |
| Tiempo secado (min) | 91,5 |

Valor óptimo deseabilidad = 0,92

Las Figuras IV.3.3.1 y IV.3.3.2 muestran respectivamente la superficie de respuesta de la “función de deseabilidad” en relación al tiempo de secado-tratamiento con soda y al tiempo de secado-°Brix del fruto.

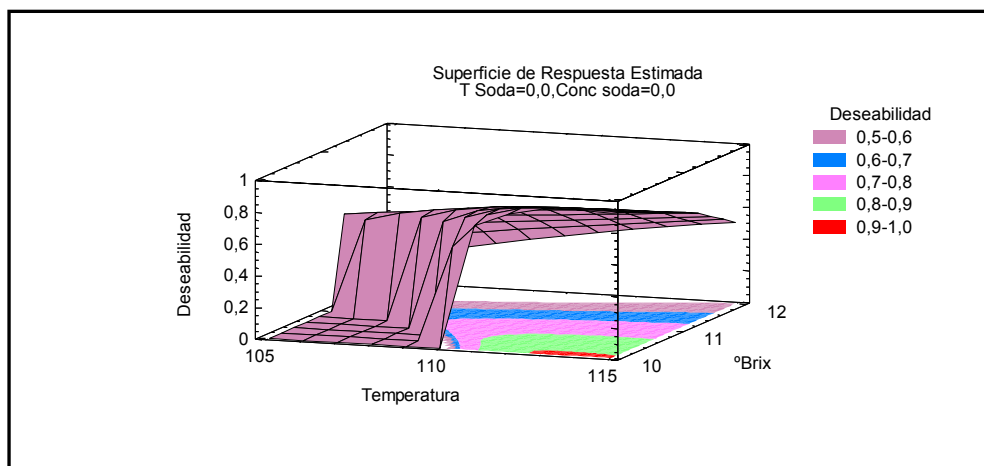


Figura IV.3.3.1. Superficie de respuesta para la deseabilidad (tres variables) en función de la temperatura de secado y de los °Brix.

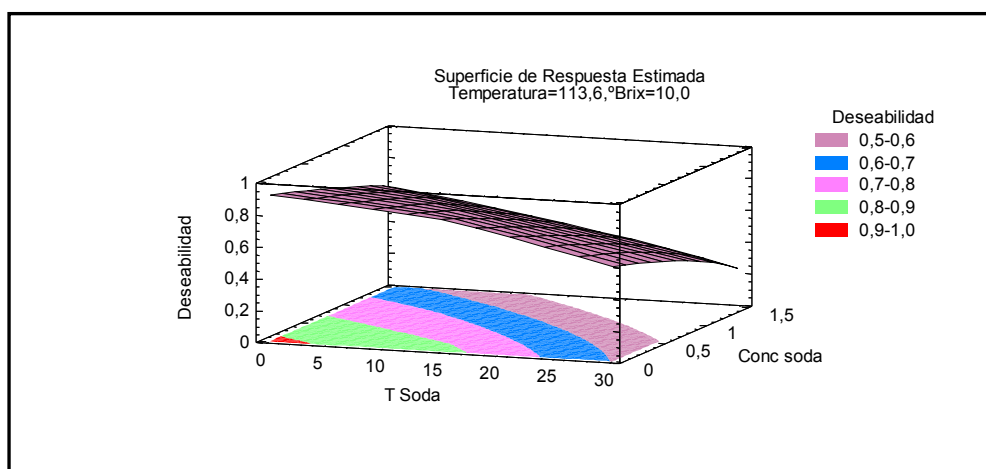


Figura IV.3.3.2. Superficie de respuesta para la deseabilidad (tres variables) en función de tiempo de contacto y concentración de soda.

Cuando se consideran conjuntamente todas las variables estudiadas, la optimización recomienda el uso de una temperatura de secado bastante elevada (113,7 °C) y frutos de °Brix próximo a 10, siendo innecesario el pretratamiento con soda. La sustancial reducción del tiempo de secado a 113,7 °C frente al secado a 105 °C es la principal causa de que en la optimización conjunta de las tres variables de proceso haya salido esta temperatura de 113,7 °C.

IV.3.4. Resumen de los análisis de optimización del proceso.

La Tabla IV.3.4.1 resume los resultados de los análisis de optimización cuando se consideran una, dos o las tres variables de respuesta de forma individual y conjunta.

Tabla IV.3.4.1. Resumen de todos los análisis de optimización.

| Nº de variables optimizadas | Factor Optimo | | | | Variable Optima** | | | Deseabilidad |
|---------------------------------|---------------|-------|-----------------|-------------|-------------------|-------------|---------------------|--------------|
| | Temp. °C | °Brix | Tiempo soda (s) | Conc.soda % | Retención antoc % | Firmeza (N) | Tiempo secado (min) | |
| Tres (todas) | 113.7* | 10* | 0 | 0 | 53,56 | 0,53 | 92 | 0,92 |
| Dos (Antocianinas y firmeza) | 105* | 10* | 0 | 0 | 60 | 0,77 | <u>114</u> | 1,00 |
| Una (Retención de antocianinas) | 105 | 10 | 0 | 0 | 61 | <u>0,77</u> | <u>114</u> | |
| Una (Firmeza) | 113* | 12* | 27* | 0,0001* | <u>56</u> | 0,50 | <u>112</u> | |
| Una (Tiempo secado) | 115* | 10* | 30 | 1,5 | <u>41</u> | <u>1,31</u> | 82 | |

*Valor significativo al 95%.

**Los valores subrayados corresponden al valor teórico que alcanza la variable cuando se aplican los factores óptimos de proceso, mostrados en la misma línea de la tabla.

Como puede observarse en esta tabla, los valores de respuesta extremos (y más apartados de la media) se producen cuando se optimiza exclusivamente el tiempo de secado, reduciéndolo hasta sólo 82 minutos. Ahora bien, este resultado se produce a costa de una retención de antocianinas de sólo un 41 %, de una firmeza excesiva (1.31 N), y de una mayor complejidad del proceso (requiere tratamiento de inmersión en soda).

Si se concede prioridad a la retención de antocianinas y se establece como restricción que la firmeza no supere un valor máximo de 1 N, para que no repercuta en la aceptabilidad del producto, se obtienen las condiciones de optimización conjunta de dos variables (antocianinas y firmeza), que coinciden con la optimización de antocianinas como variable única: temperatura de 105 °C, arándanos de 10 °Brix y ausencia de tratamiento con soda. Respecto a las condiciones de mínimo tiempo de secado, se acusa la mayor duración del proceso (114 minutos, un 39 % mayor), pero la retención de antocianinas se incrementaría hasta un 61%, valor muy superior al 41 % obtenido bajo las condiciones anteriores.

En el caso de optimizar las tres variables, la deseabilidad se reduce un poco (0,90 frente a 1), pero el tiempo de secado sería de sólo 92 minutos. En este caso

los factores óptimos son: 113.7 °C y 10 °Brix, sin tratamiento de soda, y se obtendría una retención de antocianinas del 53,5 %.

Estos resultados permiten concluir que el tratamiento con soda es innecesario y que las temperaturas de secado por infrarrojos pueden situarse en el intervalo entre 105 y 115 °C, según interese priorizar la retención de antocianinas o la duración del secado.

Se destaca que a temperaturas de 120 °C comienzan a detectarse visualmente algunas frutas fisuradas (pasas), Figura IV.3.4.1, y mucho más a 130 °C, razón por la que se descartaron estas temperaturas en la elección de los valores de variables para el diseño estadístico. Las frutas que se fisuran, pierden líquidos que se caramelizan y pegan al soporte del secadero por lo que son altamente indeseables.

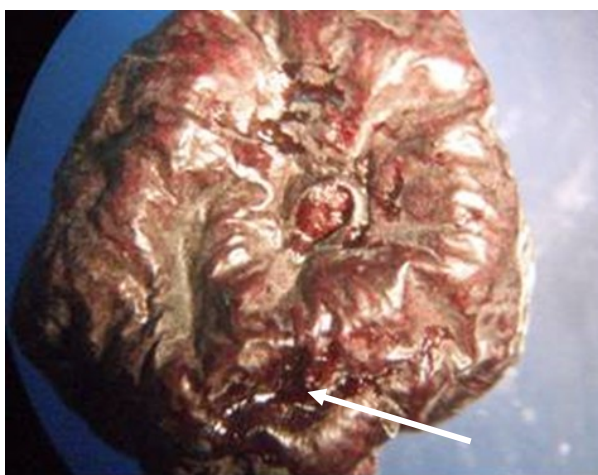


Figura IV.3.4.1. Pasa de arándano secada a 130 °C, donde puede observarse el fisurado y la migración de azúcares.

Por otra parte, los resultados obtenidos indican que el pretratamiento de los arándanos por inmersión en soda no ha dado ventajas con significación estadística que justifiquen la inclusión de esta operación en el secado de arándanos por infrarrojos en el intervalo de temperaturas ensayado. Esto es coincidente con lo expresado por Price et al. (2000), quienes sugieren que los pre-tratamientos para eliminar las ceras epiculares con el fin de aumentar la velocidad de secado, carecen de sentido a temperaturas por encima de los 70 °C, justificado por la existencia de la

transición de fase de las ceras (del estado cristalino al gomoso). También, McBean et al, 1966; Bain y McBean, 1967, 1969; McBean, 1976, estudiaron la capa de cera sobre la piel de ciruelas y concluyeron que no se funde o se interrumpe como un todo hasta aproximadamente 65 °C, a partir de la cual disminuye el efecto barrera de las ceras.

Por todo ello, el trabajo de investigación objeto de esta tesis se va a centrar fundamentalmente en el efecto de la temperatura de secado en la cinética de secado y en la firmeza y retención de antocianinas de los arándanos obtenidos.

IV.4. Efecto de la temperatura en la velocidad de secado.

A partir de muestras correspondientes a la zafra 2011 de la misma semana (para evitar influencia por cambio de °Brix), se han realizado experiencias de secado a tres niveles de temperatura (105, 110 y 115 °C), registrando de forma continua la pérdida de peso y calculando el contenido de humedad de las muestras a lo largo del proceso (X_w^t) mediante un balance de materia.

De los datos de humedad se han obtenido las curvas de velocidad de secado a distintas temperaturas (Figura IV.4.1), calculando la velocidad de secado (dx/dt) como diferencia de humedad, en base seca (g agua/g bs), entre dos puntos consecutivos (tomados cada cinco minutos), dividido por la duración del intervalo de medida.

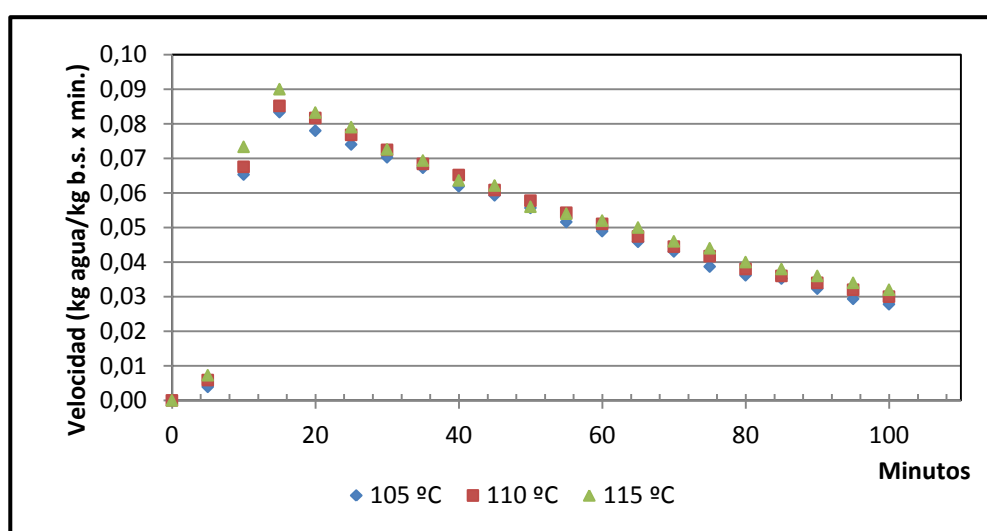


Figura IV.4.1. Velocidad de secado - tiempo a temperaturas de 105,110 y 115 °C.

En los estudios de la cinética del secado de alimentos, se representa con frecuencia la velocidad de secado versus el contenido en humedad en base seca. Estas curvas facilitan la comprensión del comportamiento del producto durante su secado y la comparación de experiencias de secado realizadas en diferentes secadores. Por ello, se han representado aquí, en las Figuras IV.4.2. a IV.4.4., aunque el estudio de la cinética de secado se ha realizado a través del análisis de las variaciones de los valores de los parámetros del modelo de Page.

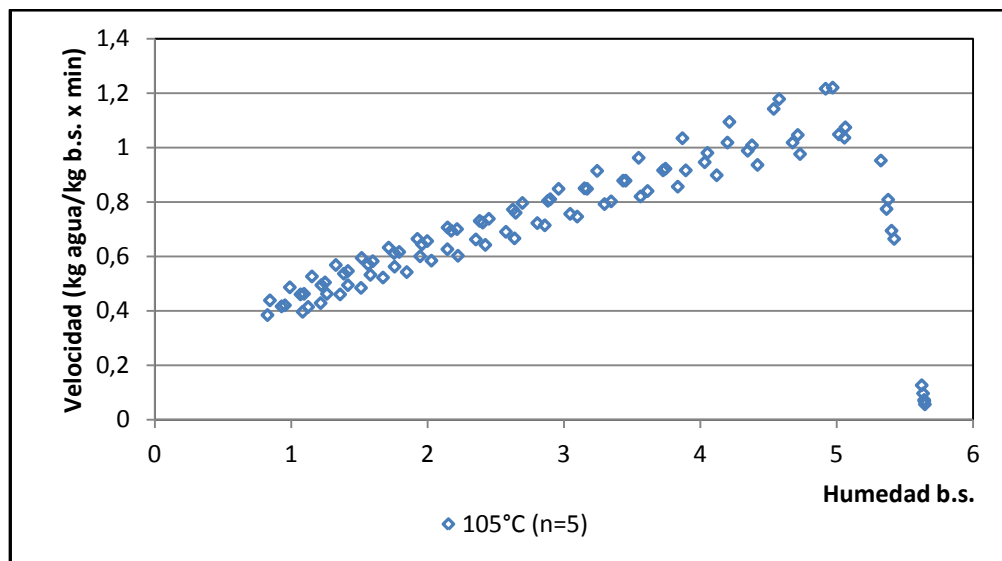


Figura IV.4.2. Velocidad de secado versus humedad (en base seca) a 105 °C.

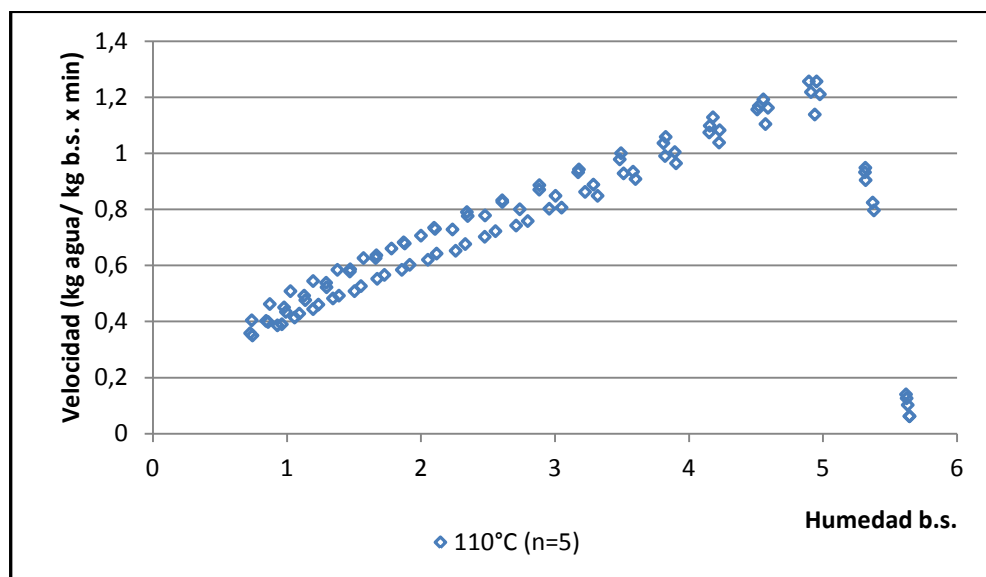


Figura IV.4.3. Velocidad de secado versus humedad (en base seca) a 110 °C.

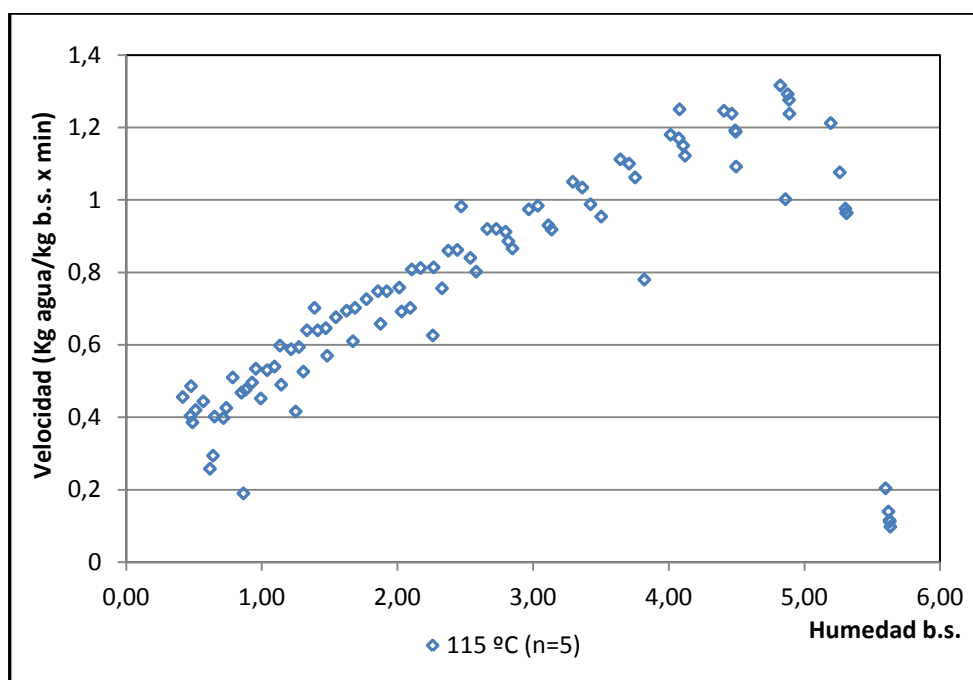


Figura. IV.4.4. Velocidad de secado versus humedad (en base seca) a 115 °C.

Se inicia el análisis de los resultados con el estudio de los puntos experimentales obtenidos a la temperatura de 105 °C, pero el análisis es válido con las tres temperaturas sujetas a estudio.

Se pueden observar dos períodos de la curva plenamente diferenciados: un primer período, donde el producto se equilibra a las condiciones de secado (de 0 a 15 minutos), y que se descarta en el posterior modelado, y un segundo periodo de velocidad decreciente, donde la transferencia de masa es debida fundamentalmente a movimiento de líquido provocado por fuerza capilares y al gradiente total de presión de vapor de agua.

Un análisis más minucioso de esta fase de velocidad de secado decreciente permite detectar dos etapas, ajustables ambas a una función exponencial decreciente, pero con distintas pendientes, debido probablemente a que los cambios estructurales del fruto dificultan la salida del agua residual. Las Figuras IV.4.5/6/7 muestran las ecuaciones de ajuste obtenidas en estas dos etapas.

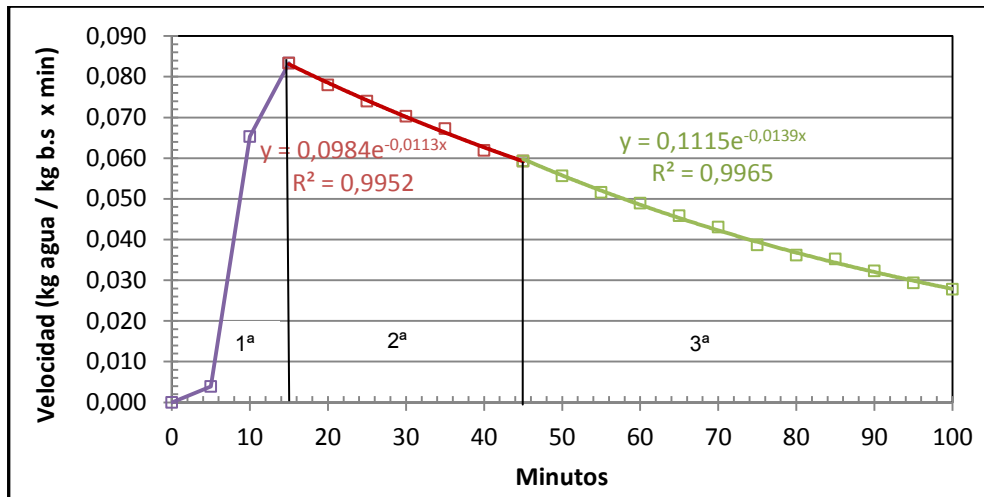


Figura IV.4.5. Velocidad de secado versus tiempo para 105 °C.

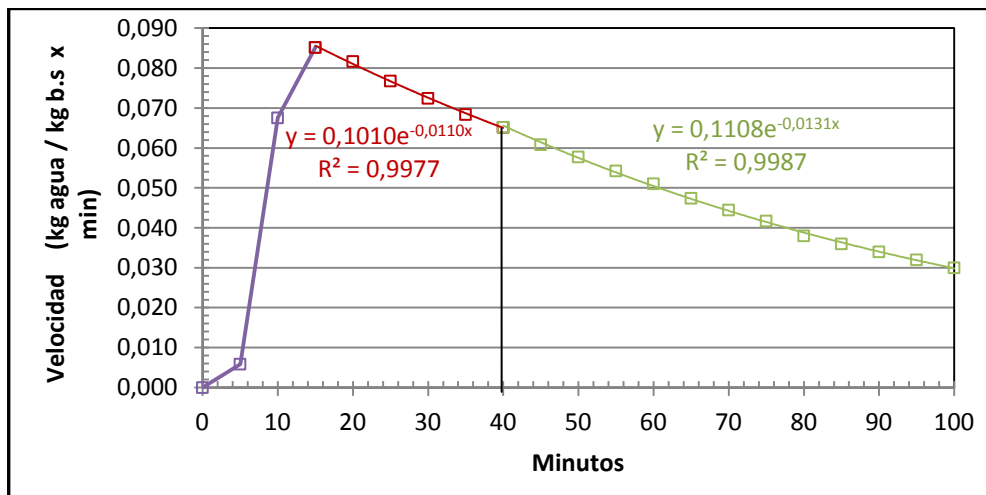


Figura IV.4.6. Velocidad de secado versus tiempo para 110 °C.

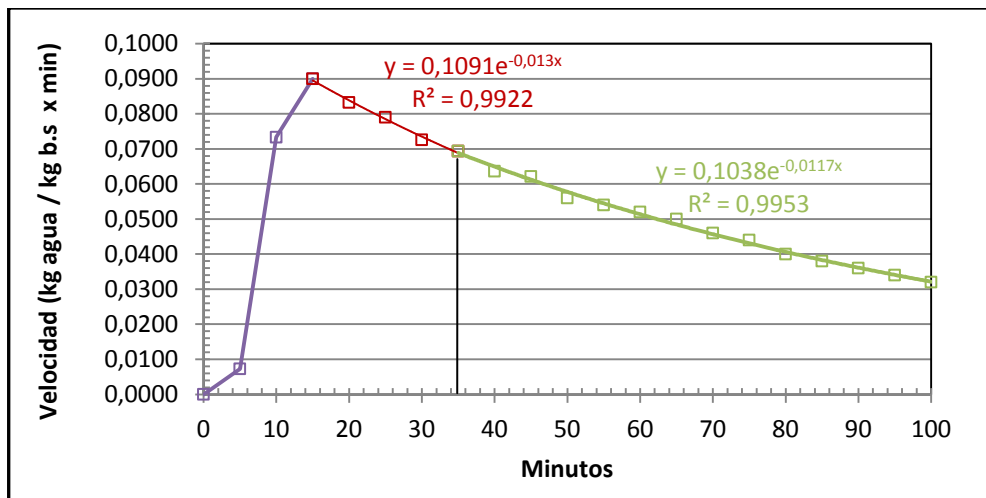


Figura IV.4.7. Velocidad de secado versus tiempo para 115 °C.

Se pueden observar tres etapas de la curva plenamente diferenciadas. Una primera etapa, donde el producto se equilibra a las condiciones de secado (de 0 a 15 minutos), y por lo breve se descarta.

En la fase de velocidad de secado decreciente se pueden diferenciar a su vez dos etapas, ambas con los puntos experimentales ajustables a funciones exponenciales decrecientes. En la segunda etapa (primer periodo de velocidad decreciente), el ratio de humedad decrece a mayor velocidad y la transferencia de masa es debida fundamentalmente a movimiento de líquido provocado por fuerza capilares y al gradiente total de presión de vapor de agua, debido a la rápida generación de vapor dentro del material. La energía adicional aplicada, la rápida penetración de los infrarrojos en el producto y la expulsión de gas provocan la reducción en el tiempo de secado. Se puede considerar que el sólido se comporta como un sólido poroso inerte, con escasa resistencia interna a la difusión.

En la tercera etapa (segundo período de velocidad decreciente) el ratio de humedad decrece más lentamente a partir de un determinado contenido de humedad, lo que hace suponer que se comienza a evidenciar los fenómenos difusionales de las capas de líquidos absorbidas en la fase sólida y por el gradiente de concentración.

Se observa en la Figura IV.4.6. ($T = 115^{\circ}\text{C}$), que la constante cinética es menor para la fase 2^a ($0,0132 \text{ min}^{-1}$) que para fase 3^a ($0,0117 \text{ min}^{-1}$), invirtiéndose con respecto a 105 y 110°C . Esto posiblemente se deba a que el aumento de la temperatura de secado, conduce a una dilatación excesiva (ver pág. 88) lo que muy probablemente provoque microfisuras no observables visualmente a esa temperatura (ver pág. 80, Fig. IV.3.4.1). Este supuesto, podría justificar la mayor dispersión de los datos obtenidos en la Fig. IV.4.4.

Se obtiene así un punto de cambio de velocidad (o crítico), aproximadamente a los 45 minutos de secado que corresponde a $3,18 \text{ g}$ de agua/g base seca a 105°C , a 40 minutos y $3,38 \text{ g}$ agua/g base seca en el secado a 110°C y a 35 minutos y $3,62 \text{ g}$ agua/g base seca en el secado a 115°C .

Obtenido los puntos de cambio de velocidad (en el período decreciente), interesa trabajar con las curvas de secado expresadas como humedad versus tiempo, por ser ellas las que permiten reflejar mejor el proceso.

IV.5. Temperatura en el centro del arándano

Se ha registrado la evolución de la temperatura en el centro del arándano colocando un termopar en el centro geométrico del mismo (Figura IV.5.1).



Figura IV.5.1. Termopar en el centro del arándano.

Frutos de 13 mm de diámetro, con el termopar incorporado, se han situado en el secadero por infrarrojos y también en un secadero por convección con aire caliente (velocidad del aire, 0,3 m/s). Ambos secaderos se han atemperado previamente a 105 °C, y las experiencias se han realizado por quintuplicado. Los valores medios de la temperatura alcanzada en el centro del fruto, utilizando ambos sistemas, se han representado en la Figura IV.5.2.

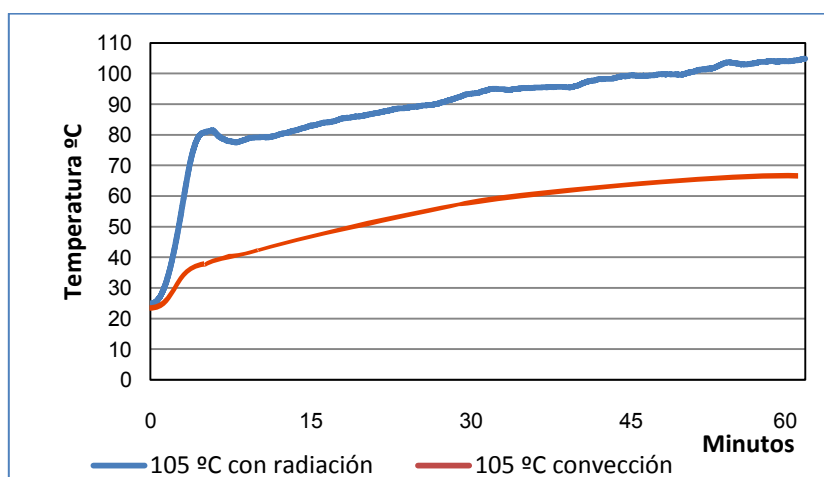


Figura IV.5.2. Evolución de la temperatura en el centro del arándano.

Como puede observarse la temperatura en el centro sube mucho más rápidamente en el arándano secado por infrarrojos, alcanzando los 80 °C a los 5 minutos y rozando la temperatura máxima (105 °C) al cabo de una hora de secado.

Por el contrario, en el secado por aire caliente, la temperatura del centro es de solo 36 °C, y al cabo de una hora de 67 °C, condiciones que pronostican un secado muy lento.

La representación conjunta de la temperatura en el centro del arándano con la de la velocidad de secado (Figura IV.5.3) muestra cómo al inicio del periodo de velocidad de secado decreciente, la temperatura en el centro del arándano es de 82 °C, lo que demuestra la brevedad del periodo de atemperamiento del arándano en el secado por infrarrojos.

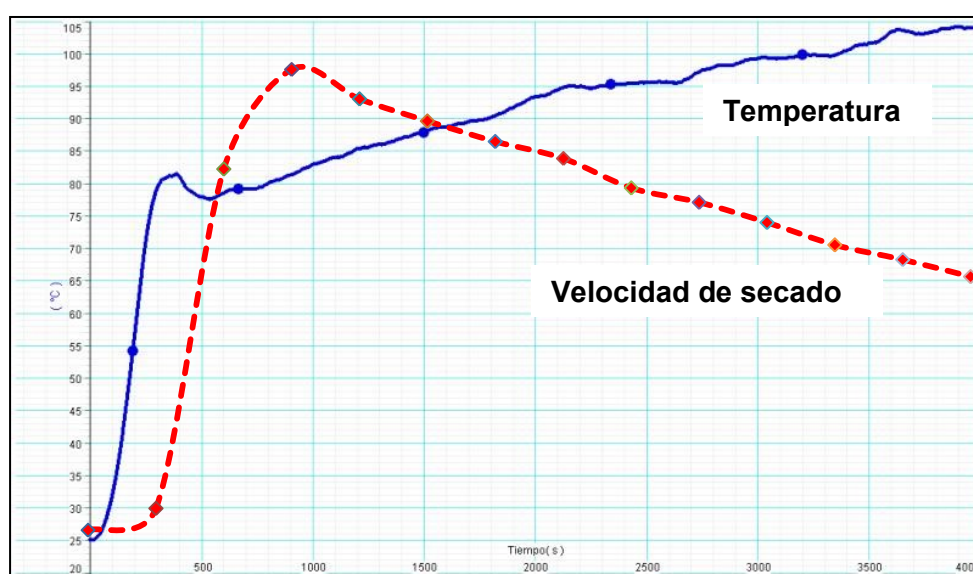
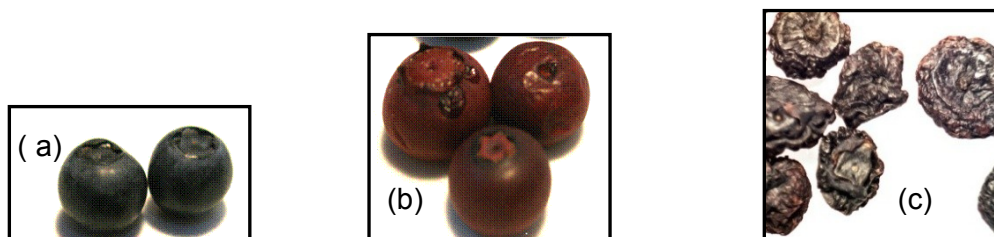


Figura IV.5.3. Temperatura en el centro del arándano y velocidad de secado por infrarrojos (a 105 °C).

Se ha observado, que en las fases iniciales del secado por infrarrojos, las bayas se dilatan, aumentando su diámetro ecuatorial desde los 13 mm (Tiempo = 0 Minutos) hasta valores máximos de 16-17 mm (Tiempo = 15 minutos) comenzando a partir de ese momento a reducir su diámetro hasta alcanzar su tamaño original y el arrugado característico de las pasas. La causa de la dilatación inicial es la generación de vapor y la dilatación de gases ocluidos en el interior del arándano. Posiblemente esta sea la causa de la perturbación que se observa en la subida de la temperatura cuando se alcanzan los 80 °C. Este fenómeno podría alterar la epidermis del fruto y facilitar su posterior secado. El color acompaña este cambio de volumen de la fruta, vira desde tonalidades azules iniciales a otras más rojizas (hasta los 15 minutos) y finalmente se estabiliza el color en el color azul-rojizo de las

pasas. En las Figuras IV.5.4, se muestra el color de la fruta al minuto 0 (a), a los 15 minutos (b) y al finalizar el secado 105 minutos (c).



Figuras IV.5.4. Fotos de arándanos a distintos tiempos de secado.

IV.6. Modelización de las curvas de secado.

A partir de la humedad al tiempo t (X_w^t) y de la inicial (X_w^0) pero expresadas ambas en base seca (g agua/g materia seca), se obtuvo la relación $MR = X_w^t / X_w^0$ (Tabla IV.3.1 para 105 °C), la cual se representó frente al tiempo de proceso (100 minutos), dando lugar a las respectivas curvas de secado (Figura IV.6.1).

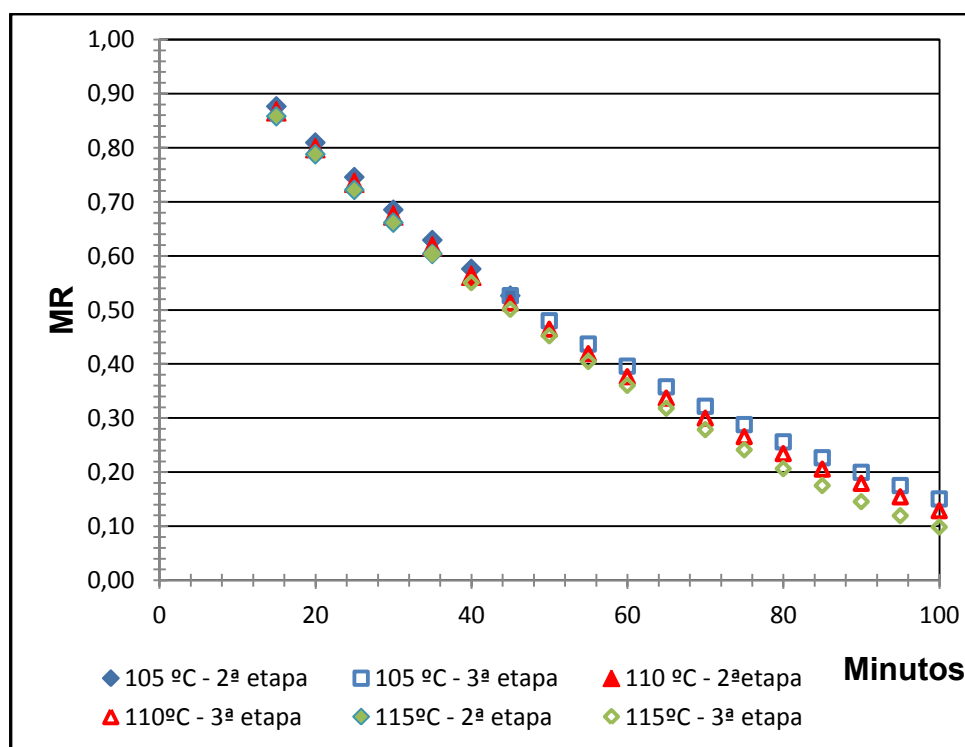


Figura IV.6.1. Curvas de secado

Los parámetros críticos para las tres temperaturas estudiadas se muestran en la Tabla IV.6.1. El análisis estadístico muestra una relación significativa ($P < 0,05$) entre la temperatura, el tiempo crítico y el contenido de humedad crítico.

Tabla IV.6.1. Parámetros críticos.

| Temp. °C | Minutos | X bs | MR |
|----------|-------------|------|---------------|
| 105 | 45.0 (±0,2) | 3,18 | 0,527 (±0,02) |
| 110 | 40,0 (±0,3) | 3,38 | 0,564 (±0,04) |
| 115 | 35,0 (±0,1) | 3.62 | 0,604 (±0.05) |

La existencia de un periodo de velocidad de secado decreciente exponencial pero a distintas velocidades, permite plantear un modelo en dos etapas.

Una segunda etapa exponencial que finaliza con una humedad y un tiempo críticos, a partir de los cuales comienza la tercera etapa que también decrece exponencialmente con el tiempo (45 minutos, 0,53 MR y 3,18 g agua /g bs, para 105 °C).

Ambas etapas de secado, puede ser representada por una ecuación simple exponencial en la que k es una constante de velocidad (Kajuna *et al*, 2001; Simal *et al*, 2005).

$$MR = \exp(-kt)$$

Este modelo asume que la resistencia interna al movimiento de agua es despreciable y que se localiza en la superficie del producto, Generalmente, este modelo subestima el comienzo de la curva de secado y sobreestima las etapas posteriores (Simal *et al*, 2005).

Para superar las limitaciones del modelo exponencial, el modelo de Page introduce un segundo parámetro empírico de secado, N, en el término del tiempo (Morey y Li, 1984; Karathanos y Belessiotis, 1999; Simal *et al.*, 2005). El parámetro N modera el tiempo y mejora los resultados de predicción de la pérdida de la humedad (Azzouz *et al.*, 2002).

$$MR = \exp(-k \cdot t^N)$$

X_e es la humedad de equilibrio, y dado que es un valor muy bajo, se puede despreciar y linealizando se tiene la ecuación que aplicada al segundo tramo de la

curva (de $t=t_0$ a $t=t_c$) para temperatura de 105 °C se obtuvo la Figura IV.6.2. De manera análoga, se calculan para 110 y 115 °C.

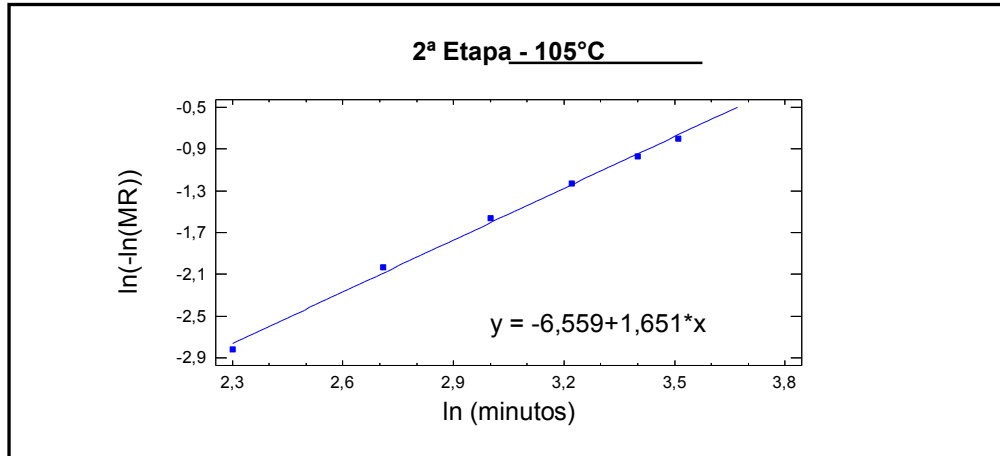


Figura IV.6.2. Secado segunda etapa.

Aplicada al tercer tramo de la curva (de $t=t_c$ a $t=t_f$) para temperatura de 105, °C se obtuvo la Figura IV.6.3.

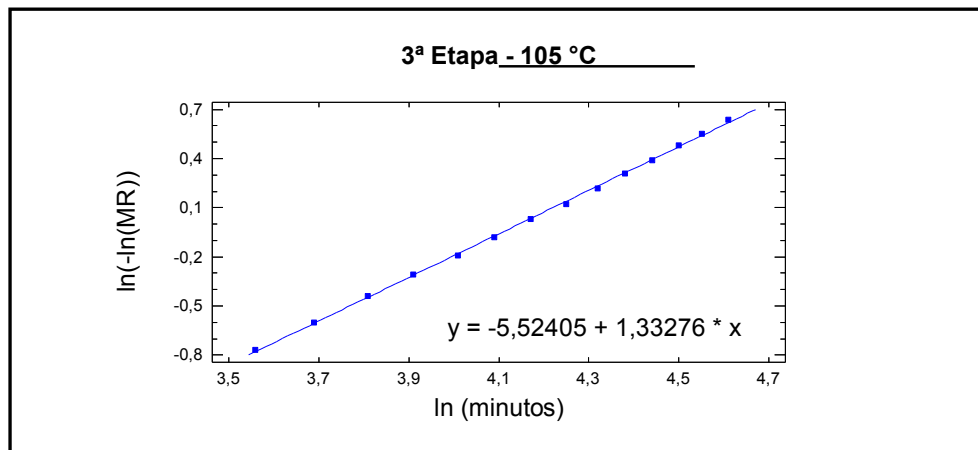


Figura IV.6.3. Secado tercera etapa

De las ecuaciones de regresión lineal de las Figura IV.6.2 y Figura IV.6.3, se obtienen los parámetros cinéticos (Tabla IV.6.2).

La estimación de los valores de los parámetros K y N del modelo de Page permite cuantificar la incertidumbre de dichos valores, así como el del coeficiente de

determinación R^2 del ajuste del modelo de Page en cada tramo considerado, y el Error Medio de la Estima, que permite conocer con qué precisión el modelo permite predecir el valor calculado (MR).

Tabla IV.6.2. Parámetros cinéticos de la 2ª y 3ª etapa de secado, coeficiente de determinación (R^2) y error estándar de la estima de MR.

| Modelado cinética de secado en dos etapas - Page | | | | | | |
|--|-------------|--------------|-------------------------|----------------|-------|----------|
| ° C | N1 | Ln K1 | K1(min ⁻¹) | R ² | EES | 2ª etapa |
| 105 | 1,651±0,050 | -6,559±0,154 | 0,0014 | 99,63 | 0,051 | |
| 110 | 1,626±0,064 | -6,431±0,194 | 0,0016 | 99,39 | 0,063 | |
| 115 | 1,639±0,055 | -6,381±0,162 | 0,0017 | 99,66 | 0,045 | |
| | | | | | | |
| ° C | N2 | Ln K2 | K2 (min ⁻¹) | R ² | EES | 3ª etapa |
| 105 | 1,333±0,009 | -5,524±0,039 | 0,0040 | 99,94 | 0,011 | |
| 110 | 1,369±0,010 | -5,618±0,042 | 0,0036 | 99,93 | 0,012 | |
| 115 | 1,427±0,023 | -5,788±0,098 | 0,0031 | 99,64 | 0,033 | |

Si se considera el período de secado decreciente en una sola etapa Figura IV.6.4., se obtienen los siguientes valores de los parámetros cinéticos (Tabla IV.6.3).

Figura IV.6.4. Secado en una sola etapa

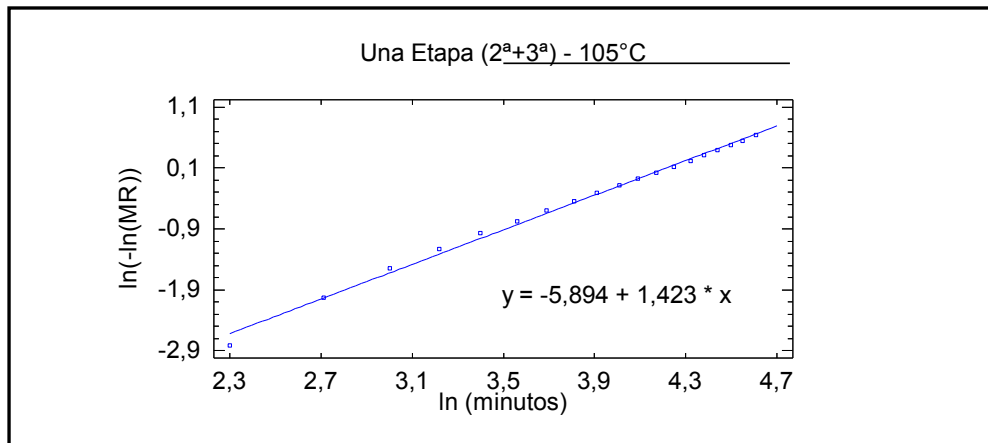


Tabla IV.6.3. Parámetros cinéticos considerando una única etapa de velocidad decreciente, coeficiente de determinación (R^2) y error standard de la estima de MR.

| Modelado cinética de secado en una etapa - Page | | | | | |
|---|-------------|--------------|------------------------|----------------|-------|
| Una etapa (2 ^a + 3 ^a etapa) | | | | | |
| ° C | N | Ln K | K (min ⁻¹) | R ² | EES |
| 105 | 1,423±0,023 | -5,894±0,090 | 0,0028 | 99,54 | 0,065 |
| 110 | 1,427±0,021 | -5,854±0,072 | 0,0029 | 99,62 | 0,060 |
| 115 | 1,430±0,018 | -5,824±0,071 | 0,0030 | 99,72 | 0,051 |

Los resultados indicarían que la ecuación propuesta reproduce con adecuada precisión la evolución de la humedad del producto con el tiempo de proceso, por lo tanto se consideran adecuadas para predecir cinéticas-tiempos de secado con infrarrojos.

Al comparar la influencia de las temperaturas sobre los parámetros cinéticos en una sola etapa (Tabla IV.6.3), se observa, un aumento de la constante N y K con la temperatura.

Vega-Galvez et al. (2009), en secado de arándanos por secado convectivo a 80 °C (sin separar en etapas) obtienen $K = 0,0042 \text{ min}^{-1}$. En secado de murtilla por infrarrojos a 60 °C, Espinoza Saavedra (2011) obtiene $K = 0,0156 \text{ min}^{-1}$ y $N = 1,1643$ (sin separación por etapas).

Cuando se compara la influencia de las temperaturas sobre los parámetros cinéticos en dos etapas (Tabla IV.6.2), se observa para la primera etapa una disminución de la constante N con la temperatura, que no llega a ser significativo; mientras que en la segunda etapa N aumenta con la temperatura de forma significativa al 95 %. La constante K, aumenta en la primera etapa mientras que disminuye en la segunda con respecto a la temperatura, ambas variaciones de manera significativa.

Si se compara la variación de los coeficientes N y K a la misma temperatura, se observa para las tres temperaturas ensayadas que N disminuye mientras que K aumenta en el pasaje de la segunda a la tercera etapa. En el análisis de la varianza se observó un efecto significativo al 95 %, para "N y K" ($P < 0,05$).

Mediante los parámetros cinéticos obtenidos (K, N) se trazan las curvas de secado teóricas para ambos períodos de velocidad de secado decreciente. A modo de ejemplo en las Figuras IV.6.5 y IV.6.6. Se aprecia el buen ajuste y la buena correlación entre los datos calculados y los experimentales a 105 °C.

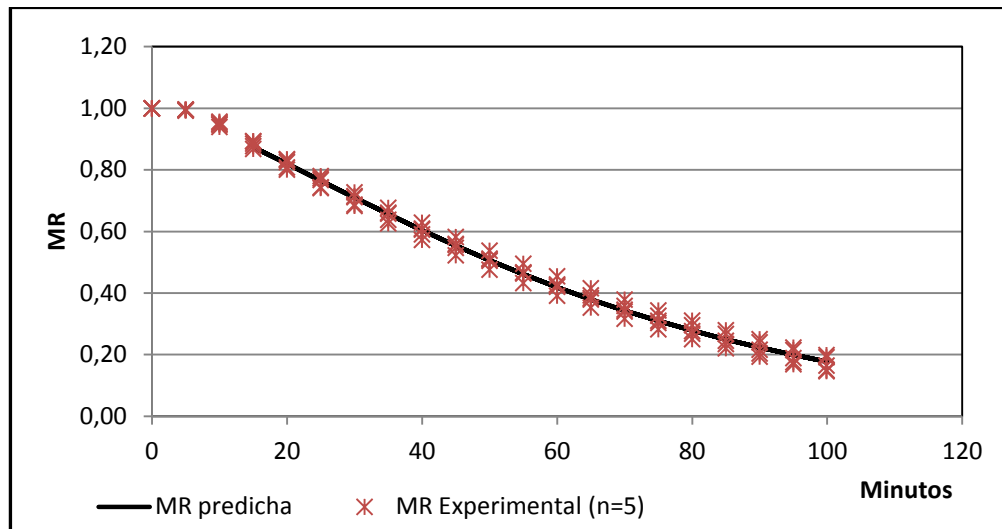


Figura IV.6.5. Ajuste del modelo de Page a 105 °C (una sola etapa).

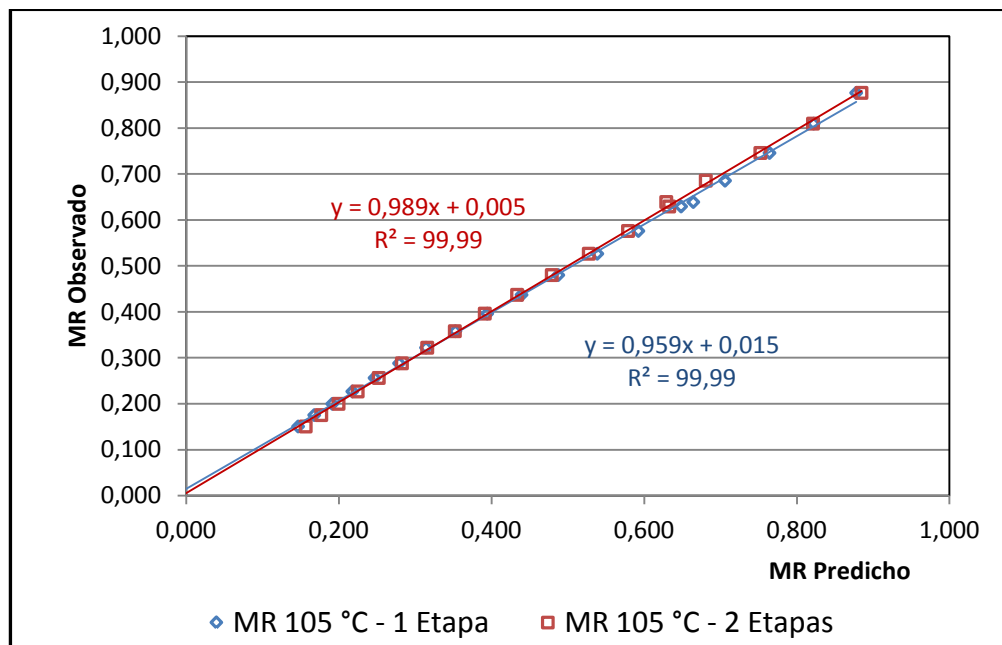


Figura IV.6.6. Correlación de datos teóricos (modelo de Page) versus experimentales a 105 °C (en una y dos etapas).

La importancia del tratamiento del modelo dividido en etapas, reside en el hecho de permitir la visualización del efecto de las constantes en cada etapa. En el

secado por infrarrojos la etapa de secado de velocidad decreciente está condicionada en el primer tramo fundamentalmente por el factor de velocidad de secado K (min^{-1}) que aumenta con la temperatura y según algunos autores (Vaios T. Karathanos; Vasilios G. Belessiotis, 1999) depende fundamentalmente de la permeabilidad de la piel. El segundo tramo en cambio, está más influenciado por el factor "N" que no es un factor empírico sino que depende de la difusión dentro del tejido (endocarpio). William E. Price, et al (2000), mostraron que en ciruelas el coeficiente de difusión en la piel aumentaba cinco veces mientras que en el endocarpio el coeficiente de difusión disminuía 4,5 veces, para contenidos de humedad que se reducían de 2,3 a 0,65 kg de agua/kg b.s.

IV.7. Difusividad efectiva.

Se calcula la difusión efectiva en los arándanos con la ecuación de Crank (1975) tomando la forma como esférica (despreciando el achatamiento de los polos del arándano). Se considera que la migración de la humedad se debe a la difusión con temperatura y coeficiente de difusión constantes

$$\frac{M - M_R}{M_0 - M_R} = \frac{6\sqrt{D_e t}}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r^2}\right)$$

Donde M_R es la humedad adimensional (anteriormente descrita), D_e la difusividad efectiva (m^2/s), r el radio de los arándanos (m), y t el tiempo (s). Para secados de larga duración, se puede simplificar la ecuación a:

$$\frac{M - M_R}{M_0 - M_R} = \frac{6\sqrt{D_e t}}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r^2}\right)$$

Que permite calcular D_e , modificando la ecuación anterior:

$$\frac{M - M_R}{M_0 - M_R} = \frac{6\sqrt{D_e t}}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r^2}\right)$$

Siendo $r=0.00675$ m.

Se calcula de este modo la difusión efectiva de humedad D_e para cada contenido de humedad y tiempo. Los valores positivos obtenidos se han representado gráficamente en la figura IV.7.1.

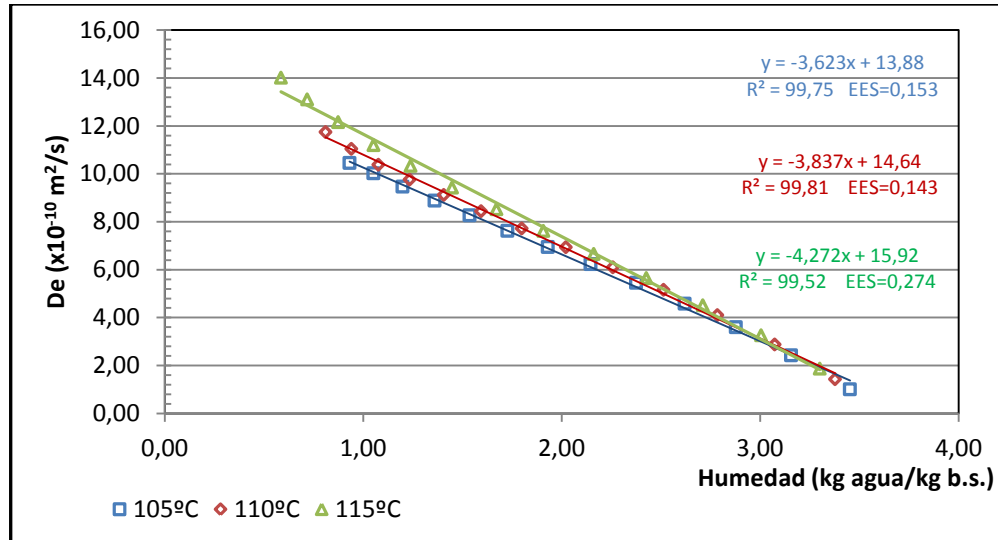


Figura IV.7.1. Variación de los coeficientes de difusión con la humedad. Coeficiente de determinación (R^2) y error standard de la estima

Puede observarse un cierto efecto de dependencia de la difusividad con la temperatura. Los puntos experimentales comprendidos en este tramo se ajustan razonablemente a líneas rectas, cuyos parámetros vienen en la propia figura.

Se calculó el promedio de la difusividad efectiva de humedad $D_{e\text{prom}}$ para cada temperatura, a partir de los datos de D_e positivos tal como lo hace Junling Shi et al (2008) y Singh, B., & Gupta, A. K. (2007), con la ecuación:

Los valores obtenidos de la difusividad efectiva promedios, para las temperaturas de 105, 110 y 115°C son: 6,54, 7,27 y 7,75 $\times 10^{-10}$ m^2/s , existe una relación estadísticamente significativa entre con un nivel de confianza del 95,0 % respectivamente. Se puede observar que, como era de esperar, el coeficiente de difusión efectivo o experimental promedio ($D_{e\text{prom}}$) aumenta con la temperatura, lo que evidencia un aumento en la velocidad de secado.

Los datos obtenidos se corresponden con los calculados por Junling Shi et al, (2008), quienes informan, para arándanos secados por infrarrojos sin tratamientos

osmóticos, valores de De_{prom} de $2,24 \times 10^{-10}$ a $16,4 \times 10^{-10}$ m^2/s para temperaturas de 60 a 90 °C.

Los datos también se encuentran dentro del rango informado por Espinoza Saavedra (2007) en el secado de murtila por infrarrojos a temperaturas de 40, 50 y 60 °C (difusividades efectivas de $1,17 \times 10^{-10}$; $3,65 \times 10^{-10}$ y $4,76 \times 10^{-10}$ m^2/s respectivamente).

IV.8. Energía de activación.

Se calcula la energía de activación usando la relación de Arrhenius:

Donde T es temperatura en °C, R es la constante de los gases $8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol·K, De_o es la difusión efectiva de humedad a 273 K, E_a es la energía de activación (kJ/mol). Se grafica (Figura IV.8.1) y se obtiene E_a/R como la pendiente de la línea recta del logaritmo natural de De_{prom} vs. $1/(T+273)$. En la Tabla IV.8.1 se muestran los resultados obtenidos.

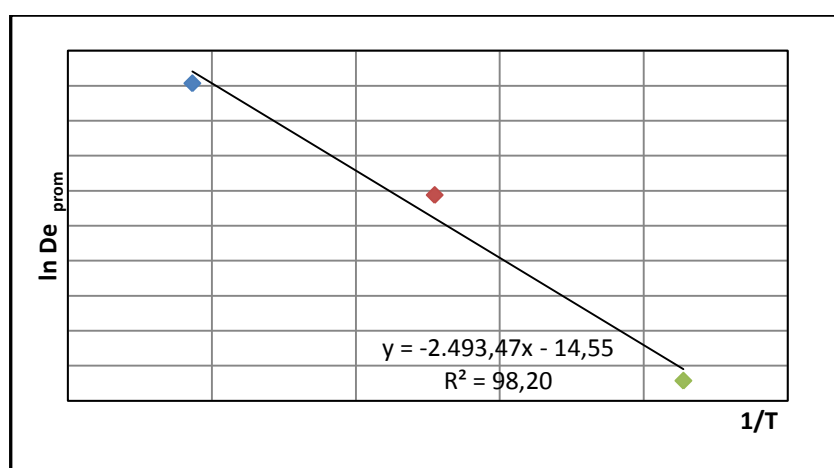


Figura IV.8.1. Relación entre coeficiente de difusión efectivo y el inverso de la temperatura.

Tabla IV.8.1. Cálculo de la energía de activación a partir de coeficientes de difusión.

| | | |
|-----------|---------|-----------|
| R | 8,314 | kJ/kmol K |
| Pendiente | 2493,47 | K |

| | | |
|---|--------------|---------------|
| $E_a = R \times \text{Pend.}$ | 20730,70 | kJ/kmol K |
| $E_a / 1000$ | 20,73 | kJ/mol |
| $E_a / \text{g Agua} = (E_a / 1000) / (18 \text{ g/mol})$ | 1,15 | kJ/g agua |

También se puede calcular la energía de activación utilizando una ecuación tipo Arrhenius (Simal *et al.*, 2005), pero a partir del parámetro cinético k , obtenido en IV para la tercera etapa de secado modelada según Page. Los valores obtenidos se muestran en la tabla IV.8.2.

Tabla IV.8.2. Cálculo de la energía de activación a partir de parámetro K de Page.

| Temp (°C) | Temp (°K) | $K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | 1/T | ln K |
|-----------------------|--------------|-------------------------------|----------|----------|
| 115 | 388 | 0,0031 | 0,002577 | -5,78725 |
| 110 | 383 | 0,0037 | 0,002611 | -5,60000 |
| 105 | 378 | 0,0041 | 0,002646 | -5,50556 |
| R | 8,314 | kJ/kmol K | | |
| Pendiente | 4125 | K | | |
| E_a | 34295,25 | kJ/kmol K | | |
| $E_a / 1000$ | 34,30 | kJ /mol | | |
| $E_a / \text{g Agua}$ | 1,91 | kJ /g agua | | |

La energía de activación calculada por la ecuación de Arrhenius a partir de la difusividad efectiva promedio es de 20,73 kJ /mol y de 34,30 kJ /mol si se calcula a partir del parámetro $K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ de Page.

El valor de la energía de activación 34,30 kJ /mol obtenido mediante este procedimiento (Page), se aproxima bastante al obtenido por Vega-Galvez *et al.*, (2009) con arándanos O'Neil ($E_a = 36.20 \text{ kJ /mol}$), secados por infrarrojos en el intervalo de temperaturas entre 60 y 80°C, cuando aplica este mismo modelo de Page. En cambio, Junling Shi *et al.*, 2008 obtienen, en arándanos secados por infrarrojos, un valor mucho más elevado (66,3 kJ /mol).

Espinoza-Saavedra (2011) informa para el secado de murtila por infrarrojos valores de $E_a = 12,56 \text{ kJ /mol}$; Ruiz Celma *et al.* (2008) por su parte, dan valores de

$E_a = 22,23$ kJ/mol en el rango de temperaturas desde 100 a 160 °C para el secado por infrarrojos de residuos industriales de tomate. Toğrul (2006) obtiene valores de 22,43 kJ/mol en el secado de zanahorias (50 a 80 °C) y Ruiz et al, (2009) valores de 19,27 kJ/mol en subproductos de uva (temperaturas de 100 a 160 °C).

IV.9. Firmeza del arándano deshidratado.

La fuerza máxima necesaria para perforar la piel de las pasas de arándanos representa la firmeza. Los datos obtenidos en la cosecha 2007 y 2011 se grafican obteniéndose un buen ajuste a una exponencial decreciente (Figura y Tabla IV.9.1).

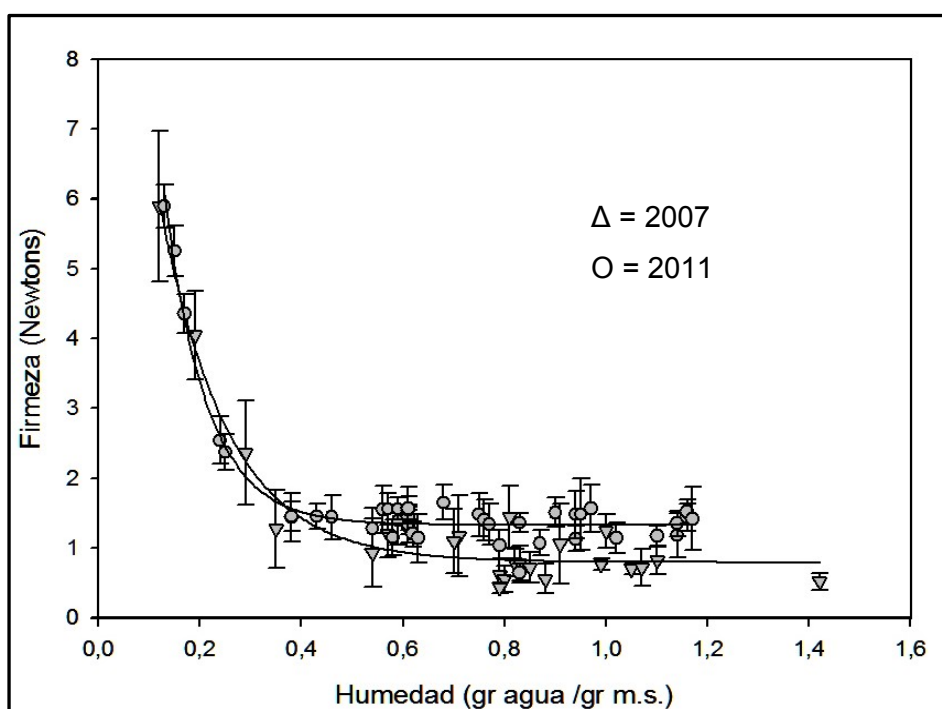


Figura IV.9.1 Relación entre firmeza y humedad a 105 °C (ajuste exponencial).

En la tabla se observa un buen R^2 y un $P < 0,0001$ que indica que la variación es significativa con un 95 % de confianza.

Se observa que en ambos estudios las muestras siguen el mismo comportamiento: aumenta la firmeza con la disminución de la humedad final de las pasas, al principio de manera imperceptible y luego bruscamente cuando la humedad se reduce por debajo de un valor del orden de 0,4 g agua/g materia seca. En ambos casos los puntos experimentales se ajustan significativamente a una función exponencial con asíntota

+ a *

Donde y es la firmeza, x la humedad, y_0 , a y b , constantes del ajuste. Los valores obtenidos para las dos muestras figuran en la tabla IV.9.1.

Tabla IV.9.1 Coeficientes de las ecuaciones exponenciales que relacionan firmeza y humedad en arándanos de las zafra 2007 y 2011

| | | | | | |
|------|---------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| 2007 | $y_0 = 0,798$ | $a = 12,71$ | $b = 7,497$ | $R^2 = 95,53$ | $P < 0,0001$ |
| 2011 | $y_0 = 1,330$ | $a = 22,61$ | $b = 12,028$ | $R^2 = 98,26$ | $P < 0,0001$ |

En general se observa una mayor firmeza de las muestras correspondientes a la zafra de 2011, debido al menor grado de madurez de las muestras recogidas en esa zafra. En efecto, el índice de madurez (relación °Brix/acidez) de los arándanos fue de 32,6 en la muestra tomada en la zafra de 2007 y de 30,2 en la de 2011. Además visualmente también se apreció una mayor uniformidad e intensidad del color azul en los arándanos correspondientes a la zafra de 2007.

Los dos tramos de la curva exponencial son tan marcados que podría también considerarse el ajuste de los puntos experimentales a dos tramos rectos, como puede observarse en la figura IV.9.2

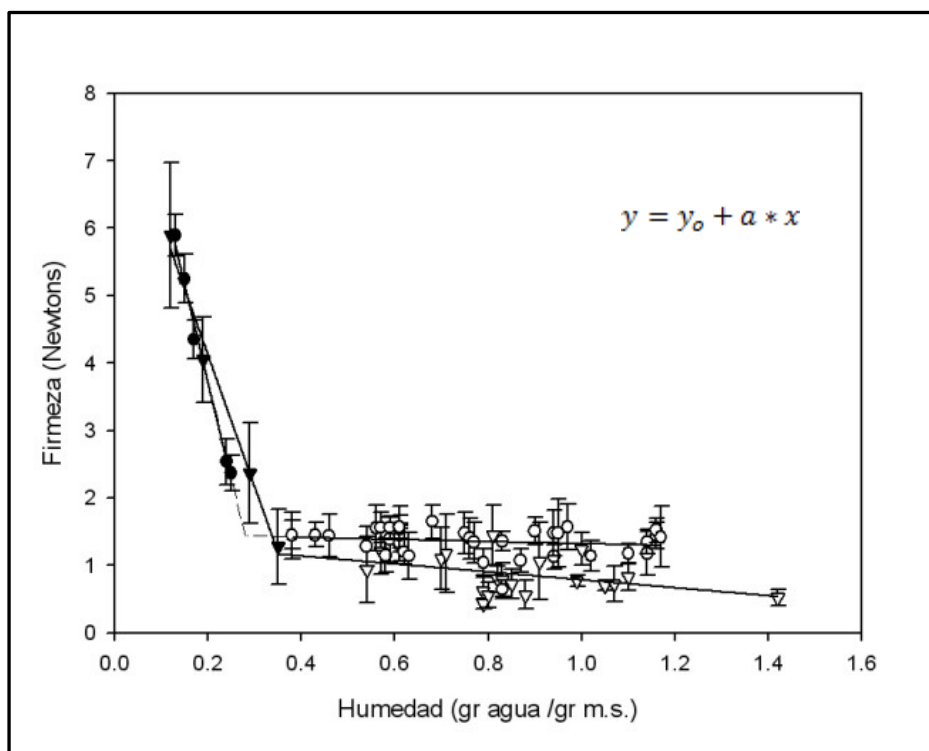


Figura IV.9.2 Relación entre firmeza y humedad a 105 °C (ajuste lineal, dos tramos).

Tabla IV.9.2. Coeficientes de las rectas de ajuste (en dos tramos) que relacionan firmeza y humedad en arándanos de las zafra 2007 y 2011.

| Zafra | Tramo $x > 0,35$ | | | Tramo $x < 0,35$ | | |
|-------|------------------|--------|-------|------------------|---------|-------|
| | y_0 | a | R | y_0 | a | R |
| 2007 | 1,370 | -0,587 | 46,26 | 8,046 | -19,572 | 99,50 |
| 2011 | 1,473 | -0,153 | 17,91 | 9,559 | -29,144 | 99,53 |

Como puede observarse existe un claro punto crítico cuando se alcanza una humedad de 0,35 g agua /g b.s. Por encima de esta humedad, la correlación es muy baja a pesar de que el ajuste puede calificarse de correcto. La interpretación es que no hay apenas correlación entre la humedad del arándano y su firmeza: los valores de la firmeza son casi independientes del contenido en humedad del arándano, especialmente en los arándanos menos maduros (zafra de 2011). La firmeza no supera en ningún caso puntual el valor de 2 newtons, valor que ya podría reducir su aceptación sensorial, según los datos disponibles en ensayos que se están llevando actualmente en nuestro departamento.

Si los arándanos se secan por debajo de este valor (0,35), la firmeza aumenta rápidamente, debido al endurecimiento superficial por cristalización de los azúcares. En cualquier caso el secado más allá de este punto crítico resulta absolutamente innecesario, puesto que la estabilidad del producto se consigue cuando se alcanzan humedades por debajo de 0,72, que ya evitan el crecimiento de mohos. La firmeza del arándano no debe constituir un problema a tener en cuenta en el diseño de un proceso de secado, salvo que se produzca una gran variabilidad de humedades entre distintos frutos de una misma partida, circunstancia muy improbable en el secado de arándanos por infrarrojos.

IV.10. Retención de antocianinas.

Se analiza la retención de antocianinas en una misma muestra de frutas, secadas a dos temperaturas 105 °C y a una temperatura extrema de 130 °C. En la Tabla IV.10.1, se registra el contenido de agua y antocianinas en base seca. Se calcula la retención de antocianinas (%) y el contenido teórico que debiera tener por concentración si no hubiera pérdidas.

El secado a 130 °C no se recomienda, dado que se fisuran parte de las frutas (10%) durante el secado, y permite el escape de líquidos internos que transportan sólidos solubles, entre ellos azúcares y antocianinas (se reconoce visualmente). Se hicieron varios ensayos de secado para poder obtener dos muestras en que ninguna fruta se dañara. La justificación de secar las bayas a 130 °C, se fundamenta en la posibilidad de intentar visualizar la posible diferencia en pérdida de antocianinas con el aumento de la temperatura, dado que no se detectaron diferencias significativas (con un nivel de confianza del 95 %), entre las temperaturas ensayadas a 105, 110 y 115 °C (ver capítulo IV.3).

En ensayos previos se ha observado que la tendencia al fisurado de las bayas, cuando se someten a temperaturas superiores a 120 °C, está influenciada no solo por su grado de madurez, sino también por la temperatura y el tiempo transcurrido desde la recolección hasta el momento de los ensayos. Es por ello, que en estas experiencias las frutas se deshidrataron el mismo día de su cosecha, a fin de minimizar estas variaciones.

Tabla IV.10.1. Datos de humedad de arándanos secados a 105 y 130°C y su contenido en antocianinas

| Temperatura | Minutos | Base seca (g base seca/ 100 g fruta) | mg Antoc / 100 g fruta | mg antoc / g base seca | Teórico Antocianinas mg/g bs. (sin pérdidas) | Retención Antocianinas % | Humedad bs (g agua /g b.s.) |
|-------------|---------|---|---------------------------|---------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------------|
| 105 °C | 0 | 15,15 | 87,50 | 5,78 | 5,78 | 100,00 | 5,60 |
| | 15 | 17,19 | 88,20 | 5,13 | 5,78 | 88,84 | 4,82 |
| | 30 | 20,87 | 86,30 | 4,13 | 5,78 | 71,59 | 3,79 |
| | 45 | 25,12 | 85,90 | 3,42 | 5,78 | 59,20 | 2,98 |
| | 60 | 31,93 | 96,60 | 3,03 | 5,78 | 52,38 | 2,13 |
| | 75 | 38,79 | 114,40 | 2,95 | 5,78 | 51,07 | 1,58 |
| | 90 | 46,62 | 133,60 | 2,87 | 5,78 | 49,62 | 1,15 |
| | 105 | 58,27 | 163,40 | 2,80 | 5,78 | 48,55 | 0,72 |
| 130 °C | 0 | 15,15 | 87,50 | 5,78 | 5,78 | 100,00 | 5,60 |
| | 20 | 20,93 | 89,40 | 4,27 | 5,78 | 73,95 | 3,78 |
| | 40 | 28,96 | 99,10 | 3,42 | 5,78 | 59,26 | 2,45 |
| | 60 | 46,53 | 136,10 | 2,93 | 5,78 | 50,64 | 1,15 |
| | 80 | 54,59 | 156,70 | 2,87 | 5,78 | 49,70 | 0,83 |
| | 90 | 58,16 | 165,90 | 2,85 | 5,78 | 49,39 | 0,72 |

La Figura IV.10.1 representa la retención de antocianinas frente al contenido en humedad de las muestras, en ensayos de secado por infrarrojos a 105 °C y a 130 °C. Como puede observarse el contenido en antocianinas baja, como cabía esperar, al progresar el secado, pero lo hace a dos velocidades distintas. En ambas temperaturas se registra un evidente cambio de pendiente cuando la humedad se aproxima a 2 g agua / g materia seca. Curiosamente, en las dos temperaturas el punto crítico de cambio de pendiente corresponde a una retención del 54 % del contenido en antocianinas.

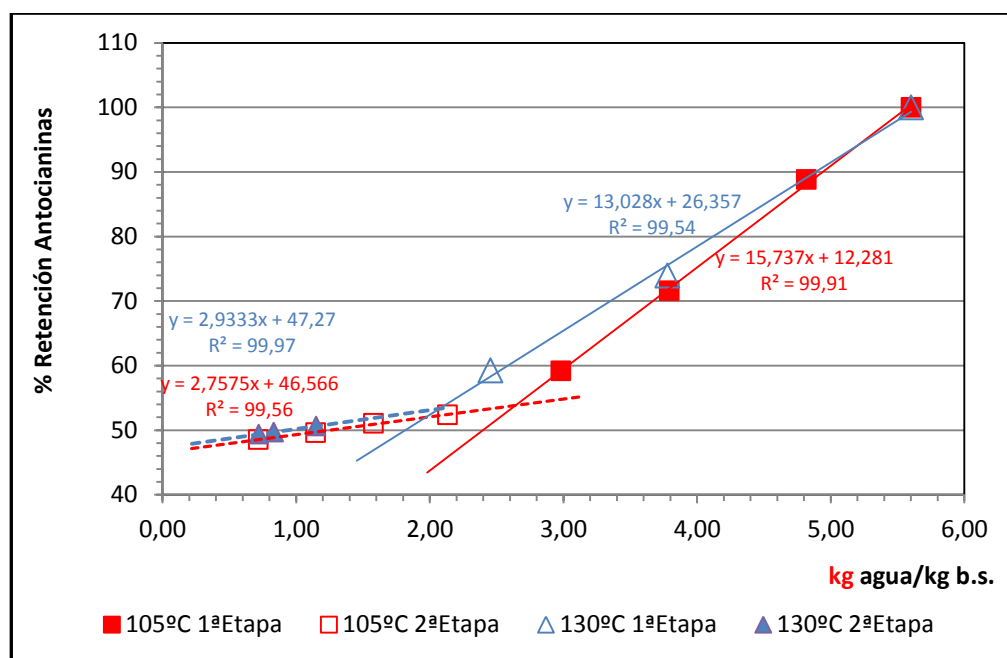


Figura IV.10.1. Retención de antocianinas en el secado a 105 y a 130 °C.

En la primera etapa del secado se produce hasta un 90 % de las pérdidas, quedando el 10 % restante para la segunda etapa. La mayor o menor extensión de esta etapa final, y las temperaturas de secado utilizadas, tienen pues escasa influencia en la retención de antocianinas. De hecho en los ensayos de cribado de variables de proceso, correspondientes a la retención de antocianinas (capítulo IV.3.1.3) no se detectaron diferencias significativas en esta variable de respuesta.

Cabe destacar que una retención de antocianinas del 50 % en los arándanos deshidratados es un resultado muy positivo. Lohachoopol (2007) reporta una retención de antocianinas del 35-38 % en arándanos deshidratados por aire caliente y de sólo un 13-24 % en arándanos sometidos a un pretratamiento osmótico anterior al secado por aire caliente. En el caso de arándanos liofilizados la retención de antocianinas alcanza un 78-79 %, pero se trata de un procedimiento muy costoso que no ha alcanzado el nivel de aplicabilidad industrial. La retención del 50 % en secado por infrarrojos, valor intermedio entre el los valores del secado por aire caliente y por liofilización, es un argumento incuestionable para promocionar este procedimiento de secado.

V. Conclusiones.

- ✓ La deshidratación de arándanos por infrarrojos ha demostrado ser un procedimiento perfectamente válido para la obtención de pasas de estos frutos, con ventajas frente al procedimiento de secado por convección forzada de aire caliente.
- ✓ Temperaturas de 105-115 °C aplicadas durante 115-88 minutos permiten reducir la actividad del agua de las pasas de arándano por debajo de 0,80, asegurando así la estabilidad del producto frente al crecimiento de mohos. Este procedimiento es mucho más rápido que el secado convectivo con aire caliente.
- ✓ La rápida penetración del calor en el secado por infrarrojos, frente al secado por convección con aire caliente a la misma temperatura, es el factor que determina la mayor rapidez del secado por infrarrojos. En ensayos a 105 °C, la temperatura en el centro del arándano alcanzó 80 °C al cabo de 5 minutos cuando se aplica el calentamiento por infrarrojos y sólo 36 °C en el secado por aire caliente.
- ✓ Se ha obtenido la relación entre la humedad de las pasas de arándanos y su actividad de agua, a temperaturas de 25 y 45 °C. Las correspondientes isoterms de humedad de equilibrio se ajustan perfectamente al modelo de G.A.B. y los valores de los parámetros de las ecuaciones de ajuste obtenidas son muy próximos entre sí.
- ✓ Experiencias de cribado de las distintas variables de proceso han permitido descartar el pretratamiento de los frutos por inmersión en solución de soda como procedimiento para acelerar el secado de arándanos por infrarrojos.
- ✓ La función de deseabilidad (optimización de múltiples variables), que optimiza un breve tiempo de secado, una baja firmeza de la pasa y una alta retención de antocianinas, alcanza su valor máximo cuando se utilizan temperaturas de 113.7 °C y frutos de 10 °Brix. Si se pretende optimizar únicamente una baja firmeza y una alta retención de antocianinas el óptimo de temperatura se sitúa en 105 °C.
- ✓ Temperaturas de secado de 120 °C o superiores se han descartado porque dan lugar a fisuras en la piel de las pasas obtenidas.

- ✓ Tras un breve periodo de atemperamiento de los frutos al régimen de secado por infrarrojos, se inicia un periodo de velocidad de secado decreciente que puede a su vez dividirse en dos etapas, obteniéndose un punto crítico de cambio de velocidad cuando la humedad del fruto se sitúa en los niveles de 3,18-3,62 g agua /g materia seca. Ambas etapas de velocidad decreciente se ajustan perfectamente al modelo de Page.
- ✓ Se ha calculado la difusividad efectiva de la humedad y la energía de activación en el secado de arándanos, obteniéndose coeficientes similares a los obtenidos por otros autores.
- ✓ Se ha estudiado la evolución de la firmeza del arándano durante el secado, observándose que los valores iniciales apenas cambian si la humedad no baja de 0,4 g agua / g materia seca. Esta humedad está por debajo del límite que interesa alcanzar en la producción de pasas de arándanos, por lo que una excesiva firmeza no debe constituir un problema en el secado de arándanos por infrarrojos.
- ✓ El contenido de las antocianinas en el secado por infrarrojos es muy satisfactoria. Las pasas deshidratada retienen más del 50% de las antocianinas contenidas en el arándano fresco, no detectándose diferencias significativas entre las muestras desecadas a 105 o 115 °C.
- ✓ Como conclusión final puede destacarse que el secado de arándanos por infrarrojos a 105-115 °C es un procedimiento rápido y sencillo, que no requiere pretratamiento del fruto, no contaminante del ambiente. Esto permite obtener pasas de arándanos estériles con un contenido en antocianinas superior al obtenido con el proceso habitual de secado por aire caliente, en un lapso no mayor a dos horas entre el momento de la cosecha y el producto final envasado.

VI. Bibliografía.

- AOAC (1990). Official Methods of the Association of Official Chemist. Washington, USA.
- ABDON, H. M. (1987). Métodos de análisis de tipo instrumental. En Farmacia. Remington, vol. 1, pp. 846-891, Ed. Médica Panamericana, S. A., Buenos Aires. Rep. Argentina.
- ABE, T. y AFZAL, T.M. (1997). Thin-Layer Infrared Radiation Drying of Rough Rice. Journal of Agricultural Engineering Research, 67: 289-297.
- AGUILERA, J.M. y STANLEY, D.W. (2001). Simultaneous Heat and Mass Transfer: Dehydration. Microstructural Principles. Food Process Engineering 9: 373-407.
- ANTÓN, A.; LLUCH, M. y PÉREZ, I. (1999). Cuantificación y caracterización de la materia colorante en lías procedentes de vinos tintos de la zona utiel requena. Vitivinicultura / Enología. 60:53-61.
- ARTHEY, D. y ASHURST, P. (1996). Procesado de frutas. Editorial Acribia S.A., Zaragoza. España. 273 p.
- AZZOUZ, S.; GUIBAN, A.; JOMAA, W. y BELGHITH, A. (2002). Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. Journal of Food Engineering, 55: 323-330.
- BADUI, S. (1999). Química de los alimentos. Longman de México Editores S.A., México. 648 p.
- BECKMAN, K.B. y AMES, B.N. (1998). The free radical theory of ageing matures. Physiol Rev. 78: 547-581.
- BELITZ, H. y GROSCH, D. (1997). Lehrbuch der Lebensmittelchemie (4^a ed.). KG, Berlín: Springer-Verlag.
- BELLO, J. (2003). "La ciencia de los alimentos saludables: ¿una rama actual de la bromatología?". Alimentaria, 348: 15 – 29.
- BELLO, J. (2005). "Calidad de vida, alimentos y salud humana. Fundamentos científicos". Madrid. Editorial Díaz de Santos.
- BETORET, E.; BETORET, N.; VIDAL, D.; FITO, P. (2011). Functional foods development: Trends and technologies. Trends in Food Science & Technology 22, 498-508.
- BOURNE, M. (1980). Texture Evaluation of horticultural crops. Horst Science 15 (1): 7-13.

- BRENNAN, J.G.; BUTTERS, JR.; COWELL, N.D. y LILLY, A.E.V. (1970). Las operaciones de la ingeniería de los alimentos. Editorial Acribia SA. Zaragoza. España. 236 p.
- BUKOVAC, M.J.; RASMUSSEN, H.P. y SHULL, V.E. (1981). The cuticle: surface structure and function. Scanning electron microscopy. *Journal of Experimental Botany*54: 1295-1303.
- CANTOS, E.; GARCÍA-VIGUERA, C.; DE PASCUAL-TERESA S. y TOMÁS-BARBERÁN, F.A. (2000). Effect of postharvest ultraviolet irradiation on resveratrol and other phenolics of cv. Napoleon table grapes. *J. Agric Food Chem.* 48:4606-12.
- CAO, G.; SOFIC, E. y PRIOR, R.L. (1997). Antioxidant and pro-oxidant behaviour of flavonoids. Structure activity relationships. *Free Radic Biol Med.*22:749-760.
- CHIRIFE, J. (1983). Fundamentals of drying mechanism during air dehydration of foods. pp. 73-102. En *Advances in drying I*, Ed. A.S. Mujumdar. Hemisphere Publishing Corp., New York.
- CLIFFORD, M.N. (2000). Anthocyanins: nature, occurrence and dietary burden. *J SciFood Agric.* 80:1063-1072.
- CONTRERAS MONZÓN, C. (2006). Influencia del método de secado en parámetros de calidad relacionados con la estructura y el color de manzana y fresa deshidratadas. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- CRANK, J. (1975). *Mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press. ISBN 0 19 853344 6.
- DEPARTAMENT OF VITICULTURE AND OENOLOGY UNIVERSITY OF STELLENBOSCH. (1996). Firmness meter for grape berries: How firm are our table grapes really. *Deciduous Fruit Grower* 46: 379-383.
- DIAMANTE, L. M. y MUNRO, P. A. (1993). Mathematical modelling of the thin layer solar drying of sweet potato slices. *Solar Energy*, 51, 271 e 276.
- DURST, R. y WROLSTAD, R.E. (2001). Separation and characterization of anthocyanins by HPLC. In: *Handbook of food analytical chemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons; P. 33-45.
- DUSSÁN-SARRIA, S.; HONÓRIO, S.L. y MATIAS, M. (2008). Resistencia mecánica, tasa respiratoria y producción de etileno de caqui 'Fuyu' durante el almacenamiento, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 12: 498-502.
- DUTHIE, G. y CROZIER, A. (2000). Plant-derived phenolic antioxidants. *Curr Opin Clin Nutr Metab Care.* 3: 447-451

- DUTHIE, G.; GARDNER, P.T. y KYLE, JAM. (2003). Plant polyphenols: are they the new magic bullet?. *Proc Nutr Soc.* 62:599-603.
- ESPINOZA SAAVEDRA, J. (2011). Aplicación de un proceso de secado asistido infrarrojo para la deshidratación del fruto de murtila. - Tesis Ingeniero -Universidad de Chile - Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.
- FANG, Y.Z., YANG, S. y WU, G. (2002). Free radicals, antioxidants and nutrition. *Nutrition.* 18:872-879.
- FEKETE, A. (1994), Elasticity characteristics of fruits, en: Ospina Monsalve D.M., Ciro Velásquez H.J., Aristizábal Tórres I.D., (2007), Determinación de la fuerza de la fractura superficial y Fuerza de firmeza en frutas de lulo (*Solanum quitoense* x *Solanum hirtum*), *Rev. Fac. Nal. Agr. Medellín*, Vol. 60, .4163-4178.
- FENNEMA, O. (1993). *Química de los alimentos*. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza España 1095 p.
- FERNÁNDEZ-SALGUERO, J. y GÓMEZ, R. (1992). Aportación al estudio de los alimentos españoles de humedad baja. *Alimentaria*, 83-85.
- FITO, P.; ANDRÉS, A.; BARAT, J. y ALBORS, A. (2001). *Introducción al secado de alimentos por aire caliente*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia.
- FUFOSE (1999). International Life Sciences Institute. Scientific concepts of functional foods in Europe. Consensus document. *British Journal of Nutrition* 81, 1S-27S
- GARCÍA-VIGUERA, C.; ZAFRILLA, P.; TOMÁS –BARBERÁN, F.A. (1997). Determination of authenticity of fruit jams by HPLC analysis of anthocyanins. *J Sci Food Agri* 78:565-573.
- GEKAS, V. (1992). *Transport phenomena of foods and biological materials*. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- GIUSTI, M.M.; WROLSTAD, R.E. (2001). Unit F1.2: 1-13. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In R. E. Wrolstad. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc. DOI: 10. 1002 /0471142913.faf0102s00.
- GOYARZU, P.; MALIN, D.H.; LAU, F.C.; TABLIALATELA, G.; MOON, W.D.; JENINGS, R.; MOYE MOY D.; LIPPOLD, S.; SHUKITT-HALE, B. y JOSEPH, J. (2004). "Blueberry supplemented diet: effects on object recognition memory and nuclear factor kappa b levels in aged rats". *Nutr. Neurosci.* 7, 75 – 83.

- HÄKKINEN, S.H.; KÄRENLAMPI, S.O.; MYKKÄNEN, H.M.; TÖRRÖNEN, A.R. (2000). Influence of domestic processing and storage on flavonol contents in berries. *J Agric Food Chem.* 48:2960-2965.
- HALLIWELL, B.; WHITEMAN, M. (2004). Measuring reactive species and oxidative damage in vivo and in cell culture: how should you do it and what do the results mean. *Br j Pharmacol.* 142:231-255.
- HARMAN, D. (1956). Ageing: theory based on free radical and radiation chemistry. *J Gerontol.* 11:298-300.
- HARRINGTON, E.C.Jr. (1965). The Desirability Function. *Industrial Quality Control* 21: 494-498.
- HEINONEN, I.M.; LEHTONEN, P.J.; HOPIA, A.I. (1998a). Antioxidant activity of berry and fruit wines and liquors. *J Agric Food Chem.* 46:25-31.
- HEINONEN, M.I.; MEYER, A.S.; FRANKEL, E.N. (1998b). Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *J. Agri. Food Chem.* 46:4107-4112.
- HOLLMAN, P.C.H. y ARTS, I.C.W. (2000). Flavonols, flavones and flavanols: nature, occurrence and dietary burden. *J Sci Food Agric.* 80:1081-1093.
- HOLLOWAY, P.J. (1982). The chemical constitution of plant cuticles. En: *The plant cuticle*, pp 45-86. Cutler D. F., Alvin K. L. y Price C. E., Eds. Academic Press, Londres, Reino Unido.
- HUNT, G.M. y BAKER, E.A. (1980). Phenolic constituents of tomato fruit cuticles. *Phytochemistry* 19 (5): 1415-1419.
- HUNTER, W.G. y HUNTER, J.S. (1993). *Estadística para investigadores*. Ed. Reverté.
- IBARZ, A. y BARBOSA – CANOVAS, G (1999). *Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos*. Technomic Publishing Company Inc. 882 p.
- IVERSEN, C. (1999). Black Currant Nectar: effect of processing on storage anthocyanin and acid content. *Journal of Food Science.* 64: 37-41.
- JU, Z. y HOWARD, L. (2003). Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 51: 5207-5213.
- JUN, S.; KRISHNAMURTHY, K.; IRUDAYARAJ, J. y DEMIRCI A. (2011). *Fundamentals and Theory of Infrared Radiation*. En: Pan Z. & Atungulu, G.G., (2011). *Infrared heating for food and agricultural processing*. Boca Ratón. CRC Press. 1-18 p.

- KAJUNA, S.; SILAYO, V.; MKENDA, A.; MAKUNGU, P. (2001). Thin layer drying of diced cassava roots. *African Journal of Science and Technology*, 2, 94-100.
- KALT, W.; MCDONALD, J. y DONNER H. (2000). Anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *Food Chemistry and Toxicology* 65: 390-393.
- KARATHANOS, V. y BELESSIOTIS, V. (1999). Application of a thin-layer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74: 355-361.
- KATZ, E.; LABUZA T. (1981). Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. *Journal of Food Science*, 46: 403-409.
- KOLATTUKUDY, P.E. (1981). Structure, biosynthesis and biodegradation of cutin and suberin. *Annual Reviews of Plant Physiology* 32:539-567.
- LABUZA, T.; TANNENBAUM, S.; KAREL, M. (1970). Water content and stability of low moisture and intermediate-moisture foods. *Food Technology*, 24: 543-544, 546-548,550.
- LEE, J.; KOO, N.; MIN, D.B. (2004). Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 3:21-33.
- LEE, J.; DURST, R. Y WROLSTAD, R. (2002). Impact of juice processing on blueberry anthocyanins and polyphenolics: comparison of two pretreatments. *Journal of Food Science*. 67, 5:1660-1667.
- LOHACHOOMPOL, V. (2007). Effects of Drying On Anthocyanins in Blueberries. Faculty of Engineering the University of New South Wales. Australia.
- LÓPEZ-CASADO, G.M. (2006), Tesis. Biomecánica de la epidermis y la cutícula del fruto de tomate (*solanum lycopersicum* L.) y su relación con el agrietado”, Facultad de Ciencias, Málaga, España.
- MAC GREGOR, W. (2005). Effects of Air Velocity, Air Temperature, and Berry Diameter on Wild Blueberry Drying. *Drying Technology*, 23: 387-396.
- MACHEIX, J.J.; FLEURIET, A.; BILLOT, J. (1990). Fruit phenolics. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. 378 p.
- MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C. y JIMÉNEZ, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr*. 79:727-747.

- MARTÍNEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M.J.; ROS, G. (2000). Significado nutricional de los compuestos fenólicos en la dieta. Arch Latinoam Nutr. 50:5-18.
- MAYNE, S.T. (2003). Antioxidant nutrients and chronic disease: use of biomarkers of exposure and oxidative stress status in epidemiologic research. J Nutr. 133:933s-940s.
- MCBEAN, D.M.; MILLER, M.W.; PITT, J.J.; JOHNSON PRUNE, A.A. (1966) Secado en Australia: una reevaluación de los métodos. CSIRO Food P., 26, 2-11.
- MC CABE, W.; SMITH, J. Y HARRIOTT P. (1991). Operaciones básicas de Ingeniería Química. Cuarta Edición. Mc Graw - Hill, Inc. 1112 p.
- MENCARELLI, F.; MASSANTINI, R.; LANZAROTA, L. y BOTONDI, R. (1994). Accurate detection of firmness and colour changes in the packing of table grapes with paper dividers. Journal of Horticultural Science 69(2): 299-304.
- MONTTI, M.I.T. (2010). Desarrollo de nuevas metodologías para el análisis de fungicidas triazólicos en arándanos. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- MOREY, R.; LI, H. (1984). Thin-layer equation effects on deep-bed drying prediction models for grain. Transactions-of-the-ASAE, 27, 1924-1928.
- MOURE, A.; CRUZ, J.M.; FRANCO, D.; DOMÍNGUEZ, J.M.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M.J. y PARAJÓ, J.C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. Food Chem. 72:145-171.
- MOYLS, D. (1981). Drying of Apple Purees. Journal of Food Science. 46:939 – 942.
- MUJUMDAR, A. (2006). Principles, classification, and selection of dryers. Handbook of industrial drying. 4 -31 p. Onion slices. Drying technology, 20(10), 1941-1953.
- PAHLEVANZADEH, H. & YAZDANI, M. (2004). Moisture adsorption isotherms and isosteric energy for almond. Journal of Food Engineering, 28, 331–345.
- PAN, Z. y ATUNGULU, G. (2011). Fundamentals and theory of infrared radiation. Infrared heating for food and agricultural processing. Boca Ratón. CRC Press. 1-18 p.
- PAN, Z.; OLSON, D. A.; AMERATANGA, K.; OLSEN, C.W.; McHUGH, T.H. (2005). Processing and quality characteristics of pears processed by a new infrared dry blanching/dehydration method. Meeting Abstract No. 84-7. IFT Annual Meeting. July 2005. New Orleans, LA.

- PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. (1977). Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill: New York.
- POTTER, N. (1999). Ciencia de los Alimentos. Editorial Acribia S.A. ZARAGOZA (España) pp. 80-94, 221.
- PRICE, W.E.; SABAREZ, H.T.; STOREY, R. Y BACK, P.J. (2000). Role of the Waxy Skin Layer in Moisture Loss during Dehydration. Department of Chemistry, University of Wollongong, Northfields Avenue, Wollongong, NSW 2522, Australia. J. Agric. Food Chem. 48, 4193-4198.
- PRICE, W. E.; SABAREZ, H.T.; LAAJOKI, L. G.; WOOLF, L.A. (1997). Dehydration of prunes: kinetic aspects. Agro. Food Hi Tech.8, 29-33.
- RAFTER, J. (2002). Scientific basis of biomarkers and benefits of functional foods for reduction of disease risk: cancer. Br J Nutr. 88: 219s-224s.
- RICE-EVANS, C.A.; MILLER, N.J.; PAGANGA, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. Trends Plant Sci 2:152-159.
- ROBARDS, K.; PRENTZLER, P.D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. Food Chem. 66:401-436.
- ROBERFROID, M.B. (2002). Global view on functional foods: european perspectives. Br J Nutr. 88:133s-138s.
- RONCEROS, B.; QUEVEDO, A.; LEIVA, J.I. (2007) Efectos de un pretratamiento químico en el deshidratado del arándano por métodos combinados. Información Tecnológica 18 (6), 57-64.
- ROSENTHAL, A. (2001). Textura de los alimentos: medida y percepción. Editorial Acribia. Zaragoza, España.
- RUIZ-CELMA, A.; ROJAS, S.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ, F. (2008). Mathematical modelling of thin-layer infrared drying of wet olive husk. Chemical engineering and processing: Process Intensification, 47: 1810-1818.
- SABAREZ, H. T. y PRICE, W. E. (1999). A diffusion model for prune dehydration. J. Food Eng, 42: 167-172.
- SALUNKHE, D.K.; DO, J.Y.; y BOLIN, H.R. (1973). Developments in technology and nutritive value of dehydrated fruits, vegetables and their products. CRC Crit. Rev. Food Technol., November, 153-192.
- SALWIN, H. (1959). Defining minimum moisture content for dehydrated foods. Food Technology 13: 594-595.

- SANDU, C. (1986). Infrared radioactive drying in food engineering: a process analysis. *Biotechnology Progress* 2: 109-19.
- SASTRE, J.; PALLARDÓ, F.V.; GARCÍA DE LA ASUNCIÓN, J. y VIÑA, J. (2000). Mitochondria, oxidative stress and aging. *Free Rad Res.* 32:189-198
- SATO, A.; YAMANEZ, H.; HIRAKAWA, N.; OTOBE, K. y YAMADA, M. (1997). Varietal differences in the texture of grape berries measured by penetration tests, en: *Vitis*, Vol 36: 7-10.
- SCALBERT, A. y WILLIAMSON, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *J Nutr.*130:2073s-2085s.
- SCHÄR, W.; RÜEGG, M. (1985). The evaluation of GAB constants from water vapour sorption data. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol. J.*, 18:225.
- SHARMA, G.P.; VERMA, R.C. y PATHARE, P.B. (2005). Thin layer infrared radiation drying of onion slices. *Journal of Food Engineering*, 67: 361-366.
- SHI, J.; PAN, Z.; MCHUGH, T.H.; WOOD, D.; ZHU, Y.; AVENA-BUSTILLOS, R.J. y HIRSCHBERG, E. (2008). Effect of Berry Size and Sodium Hydroxide Pretreatment on the drying characteristics of blueberries under infrared radiation heating. *Journal of Food Science*, 73, E259-E265.
- SHI, J.; PAN, Z.; MCHUGH, T. H.; WOOD, D.; HIRSCHBERG, E. y OLSON, D. (1008). Drying and quality characteristics of fresh and sugar-infused blueberries dried with infrared radiation heating. *LWT - Food Science and Technology* 41: 1962-1972.
- SIMAL, S.; FEMENIA, A.; GARAU, M.C.; ROSSELLÓ, C. (2005). Use of exponential, Page's and difusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 66: 323-328.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M. y HOLLER, F.J. (1999). *Analytical Chemistry: An Introduction* (1999), 7th edition, ISBN: 0-03-020293-0 Brooks/Cole Publishers.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, T.J. y NIEMAN, T.A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. (5th ed.). Mc Graw Hill, Madrid (2001)
- SKREDE, G.; WROLSTAD, R. y DURST, R. (2000). Changes in anthoyanins and polyphenolics during juice processing of highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Journal of Food Science*. 65:357-364.
- SPERBER, W. (1983). Influence of Water Activity on Foodborne Bacteria - A Review. *Journal of Food Protection* 46:142-150.
- SPIESS, W. y WOL, F W. (1983). The results of the COST 90 project on water activity. p. 65. Jowitt, R., F.Escher, M. Kent. B. McKenna, and M. Roques

- (eds.) Physical properties of foods. Elsevier Applied Science Publisher, London, England.
- STIER, A. (1996). Elaboración y caracterización de láminas deshidratadas de pulpa, de kiwi y manzana. Tesis Magíster en Ciencias Agropecuarias. Santiago. Universidad de Chile, Facultad de ciencias Agrarias y Forestales. 60 p.
 - SUDSUKI, F. (2002). Cultivo de frutales menores. Universitaria. Santiago, Chile. pp 89-97.
 - TELIS, V. y SOBRAL, P. (2001). Glass Transitions and Statate Diagram for Freeze-dried Pineapple. Academics Press.
 - TIBBLE, D.L. (1998). Further evidence of the cardiovascular benefits of diets enriched in carotenoids. Am J Clin Nutr. 68:521-522.
 - TIMMERMANN, E.O.; CHIRIFE, J. y IGLESIAS, H.A., (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET and GAB parameters. J. Food Eng. 48:19-31.
 - TOĞRUL, H. (2006). Suitable drying model for infrared drying of carrot. Journal of Food Engineering 77: 610-619.
 - TOMÁS-BARBERÁN, F.A. y CLIFFORD, M.N. (2000). Dietary hydroxybenzoic acid derivatives: nature, occurrence and dietary burden. J Sci Food Agric.80:1024-1032.
 - TORRES, E. (1988). "Snack", alimento muchas veces controvertido. Alimentos Procesados 7 (10): 14-16.
 - VAGENAS, G. y KARATHANOS, V. (1993). Prediction of the effective moisture diffusivity in gelatinized food systems. Journal Of Food Engineering, 18: 159-179.
 - VARGAS, A.; PEREZ, J.; ZOFFOLI, J.P. y PEREZ, A. (2001b). Comparación de variables de textura en la medición de firmeza de bayas de uva Thompson Sedles, Cien. Inv. Agr. 28: 37-42.
 - VEGA, A.; ANDRÉS, A.; FITO, P. y R. LEMUS. (2007). Mathematical modeling of hot-air drying kinetics of red bell pepper (var. Lamuyo). J. Food Eng. 79:1460-1466.
 - VEGA-GÁLVEZ, A.; LEMUS-MONDACA, R.; TELLO-IRELAND, C.; MIRANDA, M. y YAGNAM, F. (2009). Kinetic study of convective drying of blueberry variety O'Neil (*Vaccinium corymbosum* L.) Chilean J. Agric. Res. 69: 2.

- VENKATACHALAPATHY, K. y RAGHAVAN, G.S.V. (1998). Microwave drying of osmotically dehydrated blueberries. *J Microw Power Electro Energy* 33:95–102.
- VIDAL, D. (1984). Estudio de la maduración artificial y la deshidratación de dátiles españoles. Tesis Doctoral. E.T.S.I.A. Universidad Politécnica de Valencia - España.
- WALTON, T.J. (1990). Waxes, cutin and suberin. *Methods Plant Biochememistry* 4: 105-158.
- WANG, H.; CAO, G. y PRIOR, R.L. (1996). Total antioxidant capacity of fruits. *J Agric Food Chem.* 44:701-705.
- WANG, Y.; CHANG, C.F.; CHOU, J.; CHEN, H.L.; DENG, X.; HARVEY, B.K.; CADET, J.L. y BICKFORD P.C. (2005). “Dietary supplementation with blueberries, spinach, or spirulina reduces ischemic brain damage”. *Exp. Neurol.*, 193: 75– 84.
- WANG, J. (2002). A single-layer model for far-infrared radiation drying of onion slices. *Drying Technology*, 20: 1941-1953.
- WANG, J. y SHENG, K. (2006). Far-infrared and microwave drying of peach. *Food Science and Technology*, 39: 247-255.
- WEISSER, H. (1985). Influence of temperatura on sorption equilibria. En *Properties of wáter in foods*. Ed. D. Simatos & J.L. Multon. Martinus Nijhoff Pub. Dordrecht, Netherlands, pp. 95-118
- WILDMAN, R. E. C. (2006). Classifying nutraceuticals. In Wildman (Ed.), *Handbook of nutraceuticals and functional foods* (2nd ed.). pp. 13-31. CRC Publisher
- WORLD CANCER RESEARCH FOUNDATION AND AMERICAN INSTITUTE FOR CANCER RESEARCH, (1997). *Food, nutrition and the prevention of cancer: a global perspective*. Washington DC: AICR.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION, (1990). *Diet, nutrition and the prevention of chronic disease*. Technical Report series 797. Geneva: World Health Organization.
- ZAFRILLA, P.; FERRERES, F. y TOMÁS –BARBERÁN, F.A. (2001). Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (*rubus idaeus*) jams. *J Agric Food Chem.* 49:3651-3655.