

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

***EFECTO DE LA RADIACIÓN
SOLAR EN EL PROCESO DE
SECADO DE LAS UVAS CON
HORNO SOLAR***

**TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS**

ALUMNO: Pedro José Rodríguez Mata

TUTOR/A ACADEMICO: Pedro J. Fito Suñer
COTUTORA: Marta Castro Giraldez
DIRECTOR EXPERIMENTAL: Jannika Bailey

Curso Académico: 2017/2018

VALENCIA, 5 de Julio de 2018



EFECTO DE LA RADIACIÓN SOLAR EN EL PROCESO DE SECADO DE LAS UVAS CON HORNO SOLAR

P.J. Rodríguez-Mata¹, M. Castro-Giráldez¹, P.J. Fito¹.

RESUMEN

En la mayoría de los países en desarrollo, la agricultura representa la mayor parte de la economía. La falta de sistemas adecuados de conservación y almacenamiento causa pérdidas considerables, lo que reduce significativamente el suministro de alimentos. El secado al sol de los cultivos es el método más extendido de conservación de alimentos en muchos países en vías desarrollo, fundamentalmente africanos. Existen algunos inconvenientes en el método tradicional de secado solar relacionados con la calidad nutricional y fisicoquímica por la alta exposición a la irradiación UV y a la seguridad por la extensión de alimentos sobre el suelo, causando contaminaciones e infecciones microbianas. Una solución viable es la utilización de secadores/hornos solares. En este contexto se enmarca el presente trabajo, en el cual se realizó un secado de uva tinta y blanca mediante un secador solar, con y sin bloqueo de rayos UV, con el objetivo de optimizar la cinética del tratamiento, así como modelarlo mediante termodinámica irreversible y termografía infrarroja. Durante el secado de las uvas se tomaron medidas de temperatura mediante la cámara Optris PI 160 y sondas térmicas tipo K, conectadas al equipo de adquisición de datos Agilent 34901A. Se determinó humedad, sólidos solubles y a_w de la misma variedad de uva en fresco. Previo al secado se obtuvo el color, masa y volumen inicial de cada uva y se continuó con estas dos últimas mediciones durante el proceso. Sobre las muestras secas se midió humedad, sólidos solubles, a_w , color y polifenoles. Los resultados han permitido desarrollar un modelo termodinámico que describe los fenómenos de transporte de agua que se producen en la superficie de las muestras. Se ha demostrado el efecto de oxidación de los polifenoles en las uvas blancas al ser irradiadas en UV.

Palabras clave: secado solar, termografía infrarroja, modelo termodinámico, uvas.

ABSTRACT

In most developing countries, agriculture represents most of the income. In spite of this, food produce does not meet the populations demand. Direct sun drying is the most extended method in most developing countries, specially in Africa. There are some inconvenients with the traditional method, related to nutritional quality and physical-chemical characteristics, due to high exposition to UV radiation and contamination because of food contact with

¹ Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España



the ground. A viable solution is the incorporation of solar dryers. To perform this work, drying of red and white grapes was carried out using a solar dryer, with and without UV radiation blockage, with the aim of modelling the drying process by the application of irreversible thermodynamics and infrared thermography. During the drying process, temperature measurements were taken using the infrared camera Optris PI 160 and thermocouples K type, connected to the acquisition equipment Agilent 34901^a. In the same variety of fresh grapes, soluble solids, moisture, total polyphenols and aw were determined. Previous to drying, color, mass and initial volume of each sample grape were determined and continued to do so during the whole process with the last two. Color, polyphenols, soluble solids, moisture and aw were measured after the process on dry grapes. The results have allowed obtaining a thermodynamic model that describes water transport phenomena that occur at sample surface. Oxidation effect of white grape polyphenols, irradiated with UV, has been demonstrated.

Keywords solar drying, infrared thermography, thermodynamic model, grapes.

RESUM

En la mayoría de los países en desarrollo, la agricultura representa la mayor parte de la economía. Malgrat això, les seves produccions nacionals d'aliments encara no satisfan les necessitats de la població. L'assecat al sol dels cultius és el mètode més estès de conservació d'aliments en molts països en vies desenvolupament, fonamentalment africans, a causa de que la radiació solar és molt alta durant la major part de l'any. Existeixen alguns inconvenients en el mètode tradicional d'assecat solar relacionats amb la qualitat nutricional i fisicoquímica per l'alta exposició a la irradiació UV i la seguretat per l'extensió d'aliments sobre el sòl, causant contaminacions i infeccions microbianes. Una solució viable és la utilització d'assecadors / forns solars. En aquest context s'emmarca el present treball, en el qual es va realitzar un assecat de raïm negre i blanc mitjançant un assecador solar, amb i sense bloqueig de raigs UV, amb l'objectiu d'optimitzar la cinètica del tractament, així com modelitzar-lo mitjançant termodinàmica irreversible i termografia infraroja. Durant l'assecat del raïm es van prendre mesures de temperatura mitjançant la càmera Optris PI 160 i sondes tèrmiques tipus K, connectades a l'equip d'adquisició de dades Agilent 34901A. Es va determinar humitat, sòlids solubles i aw de la mateixa varietat de raïm en fresc. Previ a l'assecat es va obtenir la massa i volum inicial de cada raïm i es va continuar amb aquests mesuraments durant el procés. Sobre les mostres seques es va mesurar humitat, sòlids solubles, aw, color i polifenols. Els resultats han permès desenvolupar un model termodinàmic que descriu els fenòmens de transport d'aigua que es produeixen en la superfície de les mostres. S'ha demostrat l'efecte d'oxidació dels polifenols en el raïm blanc al ser irradiats en UV, oxidació que generava un procés d'enfosquiment químic.

Paraules clau: assecat solar, termografia infraroja, model termodinàmic, raïm.



INTRODUCCIÓN

El secado se encuentra entre los métodos de conservación más antiguos, siendo un proceso en el cual ocurre pérdida de agua de un producto, mediante un mecanismo que se basa en la eliminación de agua de forma total o parcial, con el objetivo de disminuir la actividad del agua y reducir riesgos microbiológicos en los alimentos (Alves-Filho *et al.*, 2007). Debido a esta operación se retrasa el deterioro y la descomposición, así como reacciones bioquímicas no deseadas. De esta manera, los productos que son deshidratados correctamente pueden ser almacenados durante mayores períodos de tiempo en condiciones ambientales (Sablani, 2007). Otro beneficio del proceso de secado es que se disminuyen los costes de almacenamiento y transporte (Vega-Mercado *et al.*, 2001).

En la actualidad, los consumidores están preocupados por un consumo de alimentos más saludables. Durante el proceso de secado ocurren cambios físicos y químicos (deterioro por altas temperaturas o procesos de oxidación) que pueden disminuir el contenido en compuestos de elevado valor nutricional como fenoles, antioxidantes o carotenoides (Lee & Coates, 1999). Por ello, el proceso de secado debe realizarse de manera que se puedan minimizar los cambios en las características organolépticas, la pérdida de calidad y la pérdida de nutrientes en el alimento.

El secado utilizando la energía solar sigue siendo de gran importancia en países tropicales y subtropicales en desarrollo, mayoritariamente en naciones en donde es muy difícil contar con una buena cadena de frío para la preservación de los alimentos. El secado solar es un método económico que ha ayudado a evitar grandes pérdidas de alimentos en países en desarrollo. En estos países, el pequeño agricultor produce el 80% de los alimentos (Murthy, 2009) y usualmente los rendimientos agrícolas son más elevados que las necesidades inmediatas de consumo, lo que resulta en desperdicio de excedentes de alimentos (Ekechukwu y Norton, 1997). En estos países, los alimentos son secados al sol debido al nulo coste que supone simplemente exponer al alimento a la radiación sobre el suelo, aunque, obviamente presenta consecuencias importantes como las pérdidas por ataques de hongos, insectos o animales, lluvia inesperada y otros efectos de intemperie (Ekechukwu y Norton, 1999). Para evitar estas consecuencias, se han desarrollado diferentes equipos que utilizan la radiación solar para el horneado/secado de alimentos, los cuales tienen un bajo coste además de tener un bajo impacto ambiental. Estos equipos permiten llegar a altas temperaturas sin hacer uso de otro combustible más que el sol. El uso de estos dispositivos se remonta a siglos pasados; sin embargo, su uso disminuyó considerablemente tras el descubrimiento del petróleo. Actualmente, la implementación de esta tecnología solar está aumentando debido a que es una excelente oportunidad para las personas de zonas rurales para disminuir sus consumos de leña, evitando los problemas típicos del uso de leña o biomasa en hogares como quemaduras, desórdenes en la vista o problemas respiratorios (Toonen, 2009; Wentzel y Pouris, 2007).



Los hornos solares presentan reflectores en los laterales y en la base tienen una placa que transmite la radiación solar. Estos equipos pueden llegar a alcanzar temperaturas entre 110 y 140 grados Celsius, dependiendo de su diseño, materiales aislantes y la incidencia solar (Esteves, 2003). En cambio, en los secadores solares se alcanzan temperaturas alrededor de 50-60°C y se utilizan para disminuir la humedad de los productos. El secado solar bajo condiciones controladas asegura un buen secado y calidad de producto. Se encuentran disponibles varios tipos de secadores solares; generalmente se clasifican según la base del movimiento de aire, contribución solar, movimiento del aire, tipo de producto a secar y el aislamiento (Kumar, 2016). A veces, los hornos solares se pueden utilizar como secadores solares si se deja una abertura en el equipo, para permitir la entrada y la salida de aire.

La radiación solar es el resultado de emisión de fotones emitidos por la superficie del que se encuentra a 6000 K y que según la ley de plank son emitidos proporcionalmente a la temperatura del cuerpo, estos fotones son emitidos con tanta energía que vibran a frecuencia de espectro visible, pero debido a su velocidad ($3 \cdot 10^8$ m/s) y a la distancia que recorren hasta llegar a la tierra ($149,6 \cdot 10^6$ km) sufre el efecto doppler que amplía la frecuencia de vibración de los mismos hasta cubrir la totalidad del espectro (ver figura 1izq). Los tramos del espectro que muestra la radiación solar son: el primer tramo con menor energía (radiofrecuencia y microondas) muestra interacciones de orientación que difícilmente aportan una cantidad considerable de energía a la tierra, el siguiente tramo, el espectro térmico, incluye infrarrojos, visible y ultravioleta (UV), donde los fotones colisionan con los electrones de los orbitales de las moléculas aumentando su energía interna, este tramo es el de mayor densidad de energía ya que la energía de emisión o frecuencia de Wien coincide con el visible. El espectro ultravioleta (ver figura 1der), tramo de mayor energía del espectro térmico, muestra colisiones más fuertes entre fotones y electrones que llegan a desplazar a los electrones de su orbital liberándolos del átomo y generando radicales libres (oxidantes), a este proceso se le denomina irradiación, y es causante de los procesos oxidativos asociados a la radiación solar, entre los que se encuentran los de mutación celular. A partir de esta frecuencia los tramos del espectro de mayor energía (rayos X y rayos Gamma) no alcanzan la superficie de la tierra al ser absorbidos por la capa de ozono, permitiendo que exista la vida en la tierra.

La radiación solar emitida cubre todo el espectro de frecuencias tal y como se muestra en la figura 1, donde la energía e interacción con la materia de los fotones dependerá directamente de la frecuencia de vibración de los mismos. La atmósfera absorbe parte de la radiación emitida evitando que tramos del espectro irradiante alcancen la superficie de la tierra, sin embargo, parte del denominado espectro térmico (Ultravioleta, Visible e Infrarrojo), de THz a eHz en frecuencia o de 7 mm a 4 nm en longitud de onda, utilizado para calentar, presenta un pequeño tramo irradiante en UV. Esto puede alterar en procesos de secado el contenido de especies químicas con actividad antioxidante.

De la radiación que alcanza la superficie terrestre (ver figura 1), parte se refleja y gran parte se absorbe; los fenómenos de absorción en el tramo térmico están asociados a interacciones entre los fotones y los electrones de orbitales externos. En el caso del espectro de infrarrojo, tramo mayor con un gran efecto térmico, las interacciones se producen en orbitales de enlace de especies químicas orgánicas, siendo la mayoritaria las interacciones con H-O, siendo el agua la mayor especie afectada.

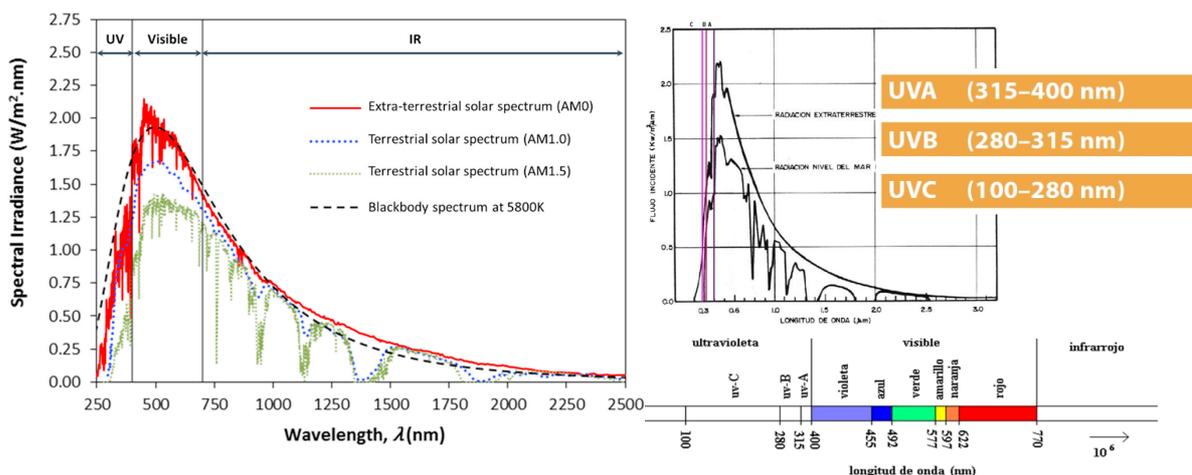


FIGURA 1. Izq. Espectro de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra. Der. Espectro térmico con tramos de UV.

Las uvas son la segunda fruta más cultivada mundialmente y tienen un alto interés comercial (Azzouz *et al*, 2007), las mismas han sido sometidas a procesos de secado que datan desde 1000 AC, transformando uvas en pasas para poder alargar su vida útil y conservar sus componentes nutricionales (Parker *et al*, 2007). Las uvas tienen un alto contenido de antioxidantes, por lo que su consumo ha llamado la atención en los últimos años. Ciertas poblaciones en Europa tienen una menor incidencia en enfermedades cardiovasculares como infartos cardíacos o trombosis arteriales; esto se ha atribuido a que en estas poblaciones hay una mayor incidencia en habito de consumir uvas diariamente (Keevil, 2000). También su consumo se ha asociado a diversos beneficios para la salud como la inhibición de la agregación plaquetaria y la oxidación de lipoproteínas de baja densidad gracias a su alto contenido polifenólico (Miyagi *et al*, 1997). Su alta capacidad antioxidante se debe en gran parte a sus compuestos fenólicos (entre 115 y 361 mg/kg de fenoles totales), los cuales han sido altamente estudiados. A su contenido de fenoles, además, se atribuye su color, estabilidad y características sensoriales. Grandes cantidades de polifenoles y flavonoides como ácido p-cumárico, ácido cinámico, ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido vanílico, catequina, epicatequina, quercetina, además de los trihidroxi estilbenos como el resveratrol han sido reportados en uvas (Vinayak *et al* 2007). Adicionalmente a todos estos compuestos, se ha determinado que la uva puede tener agentes anti fúngicos y antocianinas (Cantos *et al*, 2002).

En este contexto se enmarca el presente trabajo de investigación, que pretende realizar un secado de uva mediante un secador solar con el objetivo de optimizar la cinética del tratamiento, así como modelizarlo. Además se pretende analizar el impacto del mismo sobre las características nutricionales y fisicoquímicas del producto. En este sentido, se busca analizar el efecto de la radiación ultravioleta sobre las uvas secadas mediante secador solar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

Para el trabajo experimental se utilizaron dos tipos diferentes de uvas (*Vitis vinifera*): uva de mesa roja de la variedad “Red Globe” y uva de mesa blanca de la variedad “Thompson”. Las uvas se adquirieron en un comercio de Valencia. Fueron almacenadas en refrigeración a 8°C, en envases adecuados para evitar pérdidas por deshidratación. Las uvas utilizadas en el estudio se escogieron de manera que fueran homogéneas en tamaño, forma y libres de defectos superficiales.

Horno/secador solar

Para este experimental se utilizó un horno solar (SunTaste, SunoOk®, Portugal) de 52x43x32 cm, el cual está fabricado mayoritariamente de corcho con recubrimiento de barniz base acuosa (Figura 2). El interior del horno está recubierto por aluminio y una tapa de vidrio con una transmitancia (t) en espectro de ultravioleta (UV) del 84,5%.

Metodología experimental

Se tomaron 12 uvas frescas del mismo lote para realizar el experimental. Cuatro de ellas se utilizaron para caracterizar y analizar la humedad, actividad de agua, sólidos solubles y contenido total de fenoles del producto en fresco, las ocho restantes se utilizaron para los secados.

Se realizaron dos secados de 5,5 horas (de 11 a 16:30 horas) en dos días diferentes, utilizando en cada secado cuatro uvas (dos tintas, dos blancas). En uno de los secados se colocó un vinilo en el cristal del horno solar con la finalidad de bloquear los rayos UV en un 96% (Rabbitgoo®, A023-45B, China). Se midió el color antes de comenzar el secado de las uvas por espectrocolorimetría; durante el secado se registró la masa y volumen de las uvas inicialmente y después cada 30 minutos. Al finalizar el secado, se determinó el color de las uvas secas mediante espectrocolorimetría; posteriormente se les analizó la actividad de agua, el contenido total de polifenoles, humedad y sólidos solubles.

Proceso de secado

La figura 2 muestra el montaje utilizado para el proceso de secado de uvas realizado en este trabajo de investigación. Se colocaron dos uvas blancas y dos uvas rojas en el interior del secador solar. Además, con la finalidad de medir la incidencia de la radiación solar dentro del secador solar se colocó un piranómetro (Kipp&Zonen SP Lite, Holanda). Para mejorar la convección del aire y para poder monitorizar la temperatura de secado mediante termografía infrarroja (cámara infrarrojos Optris PI[®] 160 thermal imager, Optris GmbH, Berlin, Germany), se dejó una abertura de 12 cm en el cierre superior de la puerta del horno solar. La cámara termográfica se situó a 30 cm de distancia del horno en un ángulo de 45 grados. Se colocó además un material de referencia de emisividad conocida ($\epsilon = 0,95$) (Optris GmbH, Berlin, Alemania) para posteriormente ajustar el error de la medición del espectro infrarrojo y poder observar las variaciones de temperatura en cada muestra durante la operación de secado. Se colocaron además termopares tipo K en cada uva, así como dos termopares adicionales para medir la temperatura interior y exterior del horno. Todos los termopares tipo K y el piranómetro fueron conectados a un multiplexor Agilent 34901A (Agilent Technologies, Malasia). Para registrar automáticamente los datos se usó un equipo de adquisición de datos Agilent 34972A (Agilent Technologies, Malasia), conectado a un ordenador con el software Agilent BenchLink Data Logger 3 (Agilent Technologies, Malasia). Simultáneamente, se registraron medidas manuales cada 15 minutos de velocidad del aire mediante un anemómetro (Proster[®] RoHS, Modelo PST-TL090 serie, precisión del viento $\pm 5\%$, China); humedad relativa dentro y fuera del horno mediante un higrómetro (TRACKlife, RoHS, Modelo HM01, precisión $\pm 3\%$ HR a 25° C, 20%-80% HR, $\pm 3.5\%$ HR a otros rangos, China); por último, la intensidad lumínica se registró dentro y fuera del horno mediante un luxómetro (D- LUXmeter, RoHS, precisión $\pm 4\%$, resolución 0.1 lx, rango 0,1-200,000 lx, resolución 0,1 lx, China).

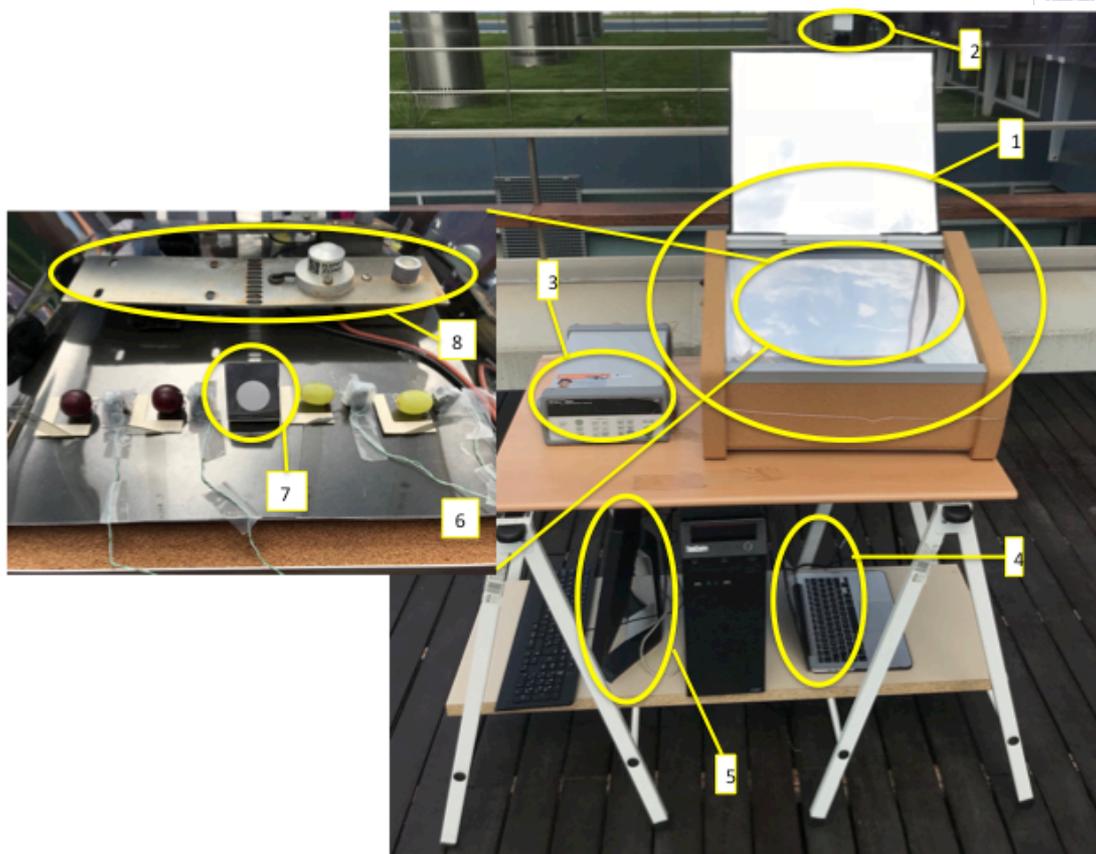


FIGURA 2. Montaje del horno solar. 1: Horno/Secador solar; 2: cámara termográfica; 3: Equipo de adquisición de datos Agilent 34972A; 4: Software de análisis de la cámara de infrarrojos; 5: Software de análisis del Data logger; 6: Interior del horno; 7: material de referencia de emisividad; 8: piranómetro.

Medidas de infrarrojo

Las fotografías térmicas se obtuvieron utilizando la Cámara termográfica Optris PI 160 (Optris GmbH, Berlín, Alemania), plano focal bidimensional con 160x120 píxeles. Rango espectral de 7,5 a 13 μm , una resolución de 0,05 °C y una precisión de $\pm 2\%$. La cámara puede cubrir un rango de temperaturas de -20 a 900 °C. Las imágenes son procesadas a un ordenador mediante el software Optris PI Connect (Optris GmbH, Berlín, Alemania).

Determinaciones físico-químicas

La masa de las muestras se determinó utilizando una balanza Mettler Toledo Balance (± 0.0001) (Mettler-Toledo, Inc., USA). Se realizaron tres fotografías de cada uva para la determinación del volumen mediante análisis de imagen, utilizando el programa Adobe Photoshop CS5®. La actividad de agua (aw) se midió mediante un higrómetro de punto de rocío (Aqualab, serie 3 TE, Dispositivos Decagon, Pullman, WA, USA), con una precisión

$\pm 0,003$. La humedad fue determinada utilizando una estufa de vacío a una temperatura de 60°C hasta que el peso se mantuviera constante. Los sólidos solubles se determinaron mediante un refractómetro calibrado con agua destilada a 25°C (ABBE, ATAGO Modelo3-T, Japón). El color se midió mediante un colorímetro (Minolta CM-3600d). Se realizó con iluminante D65 y observador 10 grados. Para la calibración se tomaron dos mediciones, la de negro mediante un accesorio que absorbe todo el color y el blanco con un estándar de cerámica blanca CM-A103.

Determinación de contenido de polifenoles

Para la medición de polifenoles, se realizó una dilución 1:25 con agua destilada y un homogenizado de la muestra mediante un ULTRA TURRAX IKA® T25 digital® durante 3 minutos a 9000 rpm. Se colocó en cubetas de 2 mL para medir la absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 280 nm, 420 nm, 520 nm, 620 nm con la utilización del espectrofotómetro Helios Zeta UV/VIS (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Los resultados de absorbancia fueron comparados con una curva estándar de ácido gálico (pureza $\geq 98\%$; Sigma-Aldrich Quími.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis de la irradiación UV sobre los procesos de secado solar se ha realizado un estudio termodinámico y químico que incluye la superficie y el interior de las uvas tintas y blancas estudiadas. Para ello se ha analizado en primer lugar el reparto de energías en superficie de las muestras, esto implica el análisis de la temperatura superficial mediante técnicas termográficas

El proceso de monitorización de la temperatura superficial de las uvas mediante termografía infrarroja es necesario eliminar la energía reflejada del entorno y el cálculo de la emisividad de la uva durante todo el proceso de secado, para ello se debe plantear un balance de energía radiante mediante el modelo de Stefan-Boltzman.

Mediante la ecuación (1) y utilizando las temperaturas recogidas, se puede calcular la energía que está siendo recibida por la cámara.

$$E_T = \varepsilon_{cam} \sigma T_{cam}^4 \quad (1)$$

Donde: E_T = energía detectada por el pirosensor de la cámara termográfica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); ε_{cam} = emisividad marcada en el software (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67\cdot 10^{-8}\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$); T_{cam} = temperatura de la muestra respuesta que el software de la cámara proporciona (K).

A pesar de que mediante la ecuación (1) se puede determinar la energía que esta recibiendo la cámara, existen fenómenos que se deben tener en cuenta para poder determinar con mayor exactitud la temperatura superficial del cuerpo. En el caso de este experimental, fue el medio que se encuentra

situado entre la cámara y la muestra (el aire), y el entorno de la muestra, los que hacen que los valores obtenidos por la cámara sean mayores al valor real de la energía que emite el cuerpo. Por lo tanto, se debe realizar un ajuste (ecuación 2), tal y como desarrolló Traffano-Schiffo et al. (2014).

$$E_T = F \varepsilon_m \sigma T_m^4 + (1 - \varepsilon_e) \sigma T_e^4 - (1 - \tau_{air}) F \varepsilon_m \sigma T_m^4 \quad (2)$$

Donde: E_T = energía detectada por el pirosensor ($W \cdot m^{-2}$); F = factor geométrico; ε = emisividad (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$); T = temperatura (K); τ = transmitancia. Siendo los subíndices: m = muestra; e = entorno; air = aire. El primer término representa el flujo de energía emitido por la muestra, el segundo es el flujo de energía reflejado por el entorno y el tercer término indica el flujo de energía absorbido por el aire. El factor geométrico es 1, ya que el ángulo de disposición de la cámara y la forma de la muestra lo hace posible. El tercer término se puede considerar depreciable debido a que la distancia entre la muestra y el pirosensor lo permite.

Dado que para poder obtener la temperatura real que esta emitiendo el cuerpo es necesario conocer la emisividad real de la muestra, se colocó un cuerpo de emisividad conocida ($\varepsilon = 0,95$) y termopares para monitorear la temperatura de la superficie de referencia y las muestras. Comparando las temperaturas de referencia recogidas con los termopares y la cámara con su emisividad corregida podemos calcular la energía que esta sobreestimada por el entorno (ecuación 3).

$$E_T^{ref} = \varepsilon_{ref} \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 + E_{ent} \quad (3)$$

Donde: E_T^{ref} = energía emitida por el material de referencia ($W \cdot m^{-2}$); ε_{ref} = emisividad de referencia (0,95) (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$); T_{ref} = temperatura de la superficie de referencia registrada con el termopar (K); E_{ent} = Energía emitida por el entorno ($W \cdot m^{-2}$).

Para poder determinar el efecto de la radiación e irradiación solar en primer lugar es necesario definir el sistema (Figura 3):

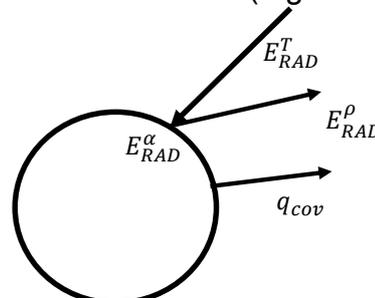


FIGURA 3. Esquema del reparto de energías que se produce en la superficie del grano de uva.

En la figura 3 se puede observar como parte de la energía solar en el espectro térmico es reflejada al entorno (E_{RAD}^{ρ}) y parte es absorbida (E_{RAD}^{α}). La energía absorbida se acumulará en forma de energías caloríficas mayoritariamente, aunque parte se invertirá en energía química y mecánica, sin embargo, parte de la energía acumulada se perderá rápidamente por convección con el entorno más frío (q_{conv}). De tal manera que la Energía absorbida por la uva podrá definirse por la ecuación 4.

$$\frac{dH}{dt} + q_{conv} = E_{RAD}^{\alpha} \quad (4)$$

Definiéndose a su vez la cantidad de energía acumulada en la uva como la suma de la acumulación de energía interna y de la energía de cambio de estado (ver ecuación 5).

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dPV}{dt} = \frac{d(C_p \cdot M \cdot T)}{dt} + \frac{d(M_w^{evap} \cdot \Delta G^v)}{dt} \quad (5)$$

A partir del calor latente del agua (ΔG^v) y la masa de agua evaporada (M_w^{evap}) es posible calcular la energía de evaporación; además, mediante el cálculo de la variación de energía interna con la temperatura superficial y el calor específico de la uva (C_p) en función de su contenido en agua y azúcares (modelo de Chen, 1993), es posible obtener la energía acumulada en el caso de secado con y sin irradiación de UV (Figura 4).

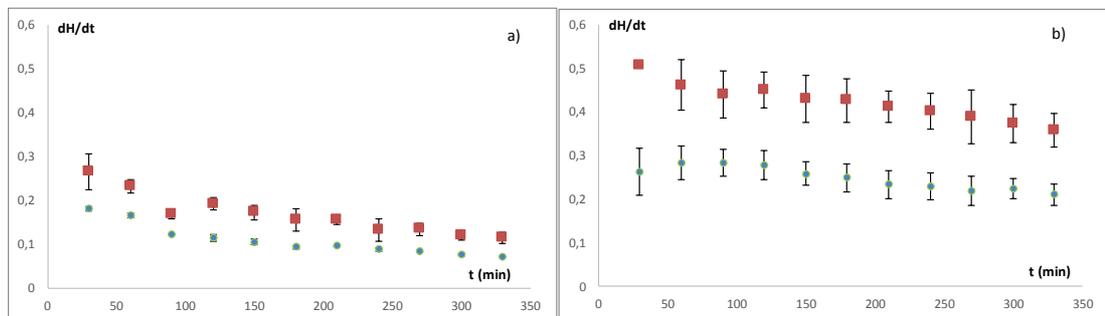


FIGURA 4. Variación de la energía acumulada (W) frente al tiempo (min) para uva tinta (■) y uva blanca (●); a) para el proceso de secado con filtro de UV y b) para el proceso de secado con todo el espectro térmico.

Teniendo en cuenta que la radiación solar media para cada uva (variando de la hora del día y de la superficie de cada uva) en el caso de secado sin UV era de $1,4 \pm 0,3$ W con un máximo de 1,8 W y en el caso de secado con UV era de $1,8 \pm 0,3$ W con un máximo de 2,3 W, se puede observar en la figura 4 que las interacciones en UV son suficientemente importantes como para reducir notablemente el aporte de energía térmica al alimento.

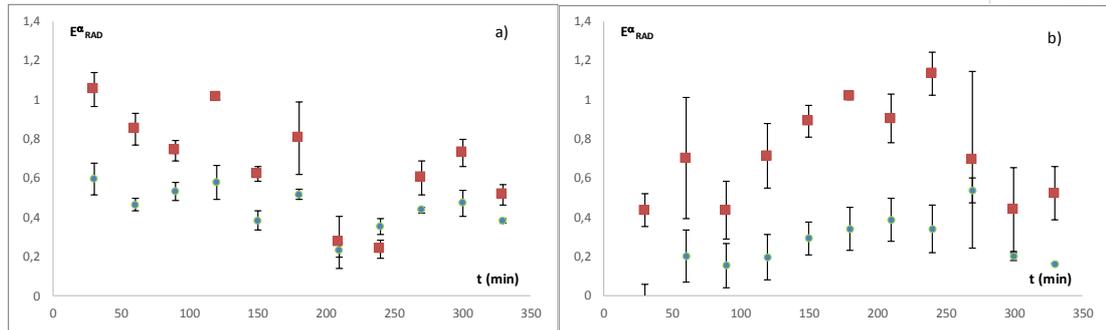


FIGURA 5. Energía radiante absorbida (W) frente al tiempo (min) para uva tinta (■) y uva blanca (●); a) para el proceso de secado con filtro a UV y b) para el proceso de secado con todo el espectro térmico.

Sin embargo, esta afirmación es falsa ya que para calcular la energía absorbida es necesario incluir en el cálculo las pérdidas de calor al entorno (ver ecuación 5). En la figura 5 se ha calculado correctamente la energía radiante absorbida para ambos casos de secado y como se puede ver no se muestran grandes diferencias entre los dos tratamientos.

Si la energía radiante absorbida en la superficie de la uva se transforma en las energías explicadas en la ecuación 4, las nuevas energías acumuladas inducirán fenómenos de transporte en el sistema (figura 2). Es decir, la acumulación de energía interna implicara una transmisión de calor por el interior de la uva y la energía de evaporación implicara un transporte de agua. Para poder entender el transporte de agua a lo largo del tejido, es importante estimar el flujo de agua mediante la ecuación (6).

$$J_W = \frac{\Delta M_w \cdot M_0}{\Delta t \cdot S \cdot M r_w} \quad (6)$$

Donde J_W es el flujo de agua ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); ΔM_w = variación de masa de agua de la muestra durante el secado (-); M_0 = masa inicial de la muestra (g); Δt es el tiempo del proceso (s), S corresponde con la superficie de la muestra durante el tratamiento (m^2); $M r_w$ = masa molecular del agua (18 g mol^{-1}). A partir de la ecuación 6 se obtuvo el flujo de agua durante el tratamiento (Figura 6).

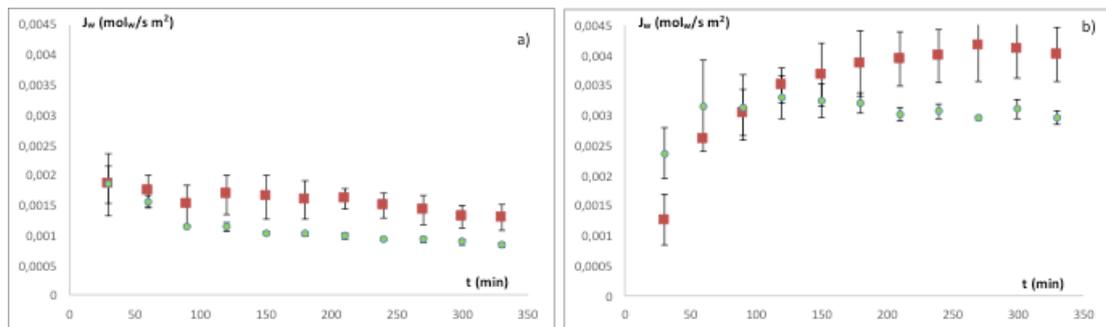


FIGURA 6. Flujo de agua ($\text{mol}_w/\text{s m}^2$) frente al tiempo (min) para uva tinta (■)

y uva blanca (●); a) para el proceso de secado con filtro a UV y b) para el proceso de secado con todo el espectro térmico.

Como se puede observar en la figura 6 los flujos de agua son mucho mayores en el secado con UV, indicando una mayor fuerza impulsora o una mayor facilidad al transporte.

La fuerza impulsora que genera el movimiento de las moléculas entre dos puntos del sistema es la energía libre, si se expresa en función de una especie química determinada se convierte en fuerza impulsora de dicha especie y se denomina potencial químico. En el secado con aire caliente el potencial químico del agua, que provoca la deshidratación, calculado en la superficie del alimento (Traffano-Schiffo et al., 2015) se describe según la siguiente ecuación (ver ecuación 7).

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta G}{\Delta n_w} = -s_w \cdot \Delta T + v_w \Delta P + RT \cdot \ln \frac{\varphi_w}{a_w} \quad (7)$$

Donde μ_w es el potencial químico del agua (J/mol), G es energía libre expresada en J, n_w son moles de agua, s_w (J/Kmol) es entropía parcial molar, ΔT diferencia de temperatura (K), v_w volumen parcial molar (m^3/mol), ΔP diferencia presión (atm), R constante de los gases ideales (8,314 J/mol K), j_w humedad relativa del aire y a_w actividad del agua del alimento. El primer término o termino entrópico describe la temperatura como fuerza impulsora, el segundo o termino mecánico describe la liberación de trabajo almacenado antes de la plasmólisis celular y el último termino o termino de actividad describe la fugacidad del agua como fuerza impulsora. El proceso en estudio alcanza actividades del agua muy altas, lejos de la actividad del agua crítica a partir de la cual se produce la plasmólisis, por esa razón es factible suponer que el termino mecánico es nulo en el periodo de secado estudiado. Al mismo tiempo, en numerosos estudios se muestra un término extra en los procesos que sufren un aporte de energía fotónica dependiendo de la frecuencia de la misma, en estudios de secado de aire caliente combinado con microondas, el efecto de la interacción de los fotones con la materia en GHz provoca un aumento de la movilidad del agua que afecta al potencial químico (Talens et al 2016). Los tramos del espectro radiante con mayor interacción con las moléculas del agua son el rango de las microondas y el de infrarrojos por esta razón se redefinirá un potencial químico del agua sin un término de interacciones fotónica, ya que en ambos experimentos la exposición a radiación en el espectro de infrarrojos es similar.

$$\Delta\mu_w^* = -s_w \cdot \Delta T + RT \cdot \ln \frac{\varphi_w}{a_w} \quad (7)$$

Si se define la entropía de la superficie de la uva como la energía transmitida a través de ella en función de la temperatura es posible calcular el potencial químico del agua (ver figura 7).

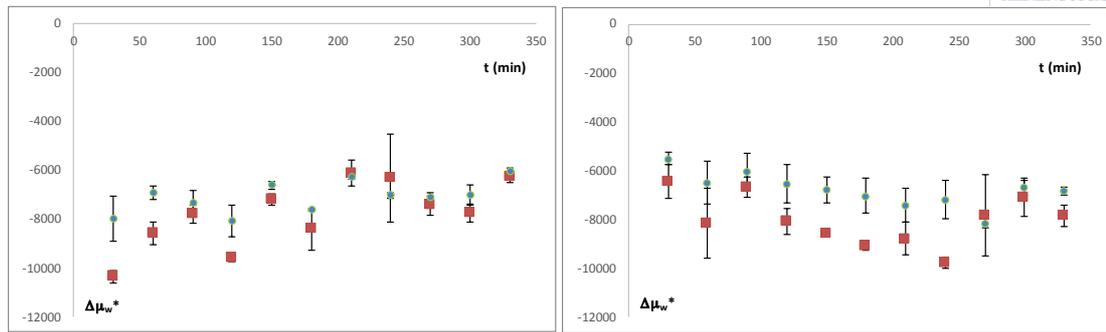


FIGURA 7. Potencial químico del agua calculado con el término de actividad (mol_w/sm^2) frente al tiempo (min) para uva tinta (■) y uva blanca (●); a) para el proceso de secado con filtro a UV y b) para el proceso de secado con todo el espectro térmico.

Como se puede observar en la figura 7 los potenciales químicos en ambos tratamientos son similares y no explican el mayor flujo de agua del tratamiento de secado que incluye el espectro de UV.

De tal manera que será necesario determinar si las interacciones del tejido con el agua, es decir, la facilidad del agua para moverse por el interior de la uva, han cambiado al aplicar un tratamiento que incluye UV. Para poder determinar la propiedad física al transporte, es posible correlacionar el flujo del agua con el potencial químico del agua a través de la primera relación de Onsager (Castro-Giráldez et al., 2010), (ver ecuación 8).

$$J_w = L_w \cdot \Delta\mu_w \quad (8)$$

Donde L_w ($\text{mol}_w/\text{J s m}^2$) es el coeficiente fenomenológico que relaciona el flujo de materia con el potencial químico. A partir de dicha expresión ha sido posible calcular su valor para cada muestra y tratamiento mostrándose en la tabla 1.

TABLA 1. Coeficientes fenomenológicos de agua en uva tinta y blanca para cada uno de los tratamientos.

	$L_w^* (\cdot 10^7) \text{ mol}_w/\text{J s m}^2$	
	TINTA	BLANCA
sin UV	$2,0 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,4$
con UV	$4,6 \pm 0,8$	$4,6 \pm 0,9$

Como se observa en la tabla 1 no se muestran diferencias significativas entre las uvas tintas y blancas, pero sí que se muestran diferencias significativas entre tratamientos. Como se observa en la tabla 1, los tratamientos que incluyen irradiación en UV muestran coeficientes fenomenológicos mucho más grandes que en tratamiento que solo reciben radiación no irradiante. Esto tiene que ser debido a un cambio

conformacional en el interior del tejido de las muestras asociado a transformaciones químicas y roturas inducidas por la irradiación en UV.

Para poder evaluar las interacciones de la radiación irradiante del tramo del espectro de UV, se ha analizado las especies químicas reductoras ya que son una de las mayores afectadas en su interacción con fotones en este tramo del espectro. En la uva tinta y blanca las especies químicas antioxidantes mayoritarias son los polifenoles, encargados de absorber en el tejido vegetal la irradiación solar.

En la tabla 2 se presenta el contenido en polifenoles de las uvas frescas y en las uvas secadas mediante secador solar con y sin radiación ultravioleta expresado en equivalentes de ácido gálico. Se puede observar que el secado solar no afecta significativamente al contenido en polifenoles de la uva tinta; sin embargo, en las uvas blancas, la inclusión de la radiación ultravioleta en el secado solar reduce significativamente al contenido de polifenoles.

TABLA 2. Contenido en polifenoles en miliequivalentes de ácido gálico expresado en base seca (GAE mg/g_{DB}) en uvas frescas y en uvas secadas mediante secador solar con y sin radiación UV.

	PP (GAE mg/g _{DB})	
	Uva Tinta	Uva Blanca
Fresca	177,68 ± 0,14	156 ± 2
Seca sin UV	188 ± 12	180 ± 34
Seca con UV	203 ± 2	134 ± 9

La reacción producida al interaccionar irradiación con antioxidantes en muchas frutas se muestra en forma de pardeamiento, por esta razón se realizó un estudio de color sobre la superficie de las muestras. En la tabla 3 se muestran los valores de tono y de coordenada a* (+a* representa los colores rojizos).

TABLA 3. Valor del tono y de coordenada a* de las uvas frescas y en uvas secadas mediante secador solar con y sin radiación UV.

	h*	
	Uva Tinta	Uva Blanca
Fresca	354 ± 3	114 ± 6
Seca sin UV	31 ± 7	73 ± 6
Fresca	353 ± 3	114 ± 9
Seca con UV	35 ± 3	57,9 ± 0,6
	a*	
	Uva Tinta	Uva Blanca
Fresca	3,56 ± 0,21	-3,27 ± 0,18
Seca sin UV	11,55 ± 0	3,11 ± 2
Fresca	2,68 ± 0,29	-3,14 ± 0,17
Seca con UV	12,69 ± 0,29	10,47 ± 0,12

Como se muestra en la tabla 3, las uvas blancas secadas con secador solar incluyendo la radiación UV presentaron un cambio de color significativo tal y como se puede apreciar en el ángulo que define el tono de las muestras (h^*) (tabla 3), este cambio significativo viro hacia los rojos/marrones, como se observa en la coordenada a^* , claro indicativo de pardeamiento químico inducido por irradiación. Mientras que las uvas tintas se mueven entre tonalidades próximas al rojo, en las uvas blancas, el secado provoca una disminución del ángulo desde colores más próximos al amarillo hacia colores más rojizos/marrones (disminución de h^*), lo cual se acentúa en el secado que incluye la radiación UV.

Al observar los coeficientes fenomenológicos, las medidas de polifenoles y el análisis de color se puede concluir que el efecto del espectro irradiante de los UV sobre la uva genera una aceleración en el secado causado por roturas internas ocasionadas por reacciones químicas de pardeamiento que reducen la capacidad antioxidante de las uvas y por ende su valor nutricional.

CONCLUSIONES

Ha sido posible calcular las transformaciones que sufre la energía solar absorbida por las uvas tintas y blancas en distintos tipos de energía, interna, de cambio de estado y de transmisión de calor al entorno. Se ha observado como en el caso de secado con el espectro completo una mayor cantidad de energía absorbida se ha acumulado en las muestras, mientras que en el secado sin UV una mayor parte se perdía con el entorno por convección

Ha sido posible desarrollar un modelo termodinámico que describe los fenómenos de transporte de agua que se producen en la superficie de las muestras, no observándose diferencias entre ambos tratamientos, sin embargo, si se han observado en los coeficientes fenomenológicos mostrando un cambio conformacional inducido por la irradiación en UV

Se ha demostrado el efecto de oxidación de los polifenoles en las uvas blancas al ser irradiadas en UV, oxidación que generaba un proceso de pardeamiento químico.

Por esta razón se concluye que, aunque el secado solar que incluye el espectro de UV, pueda acelerar el proceso de secado, el efecto negativo sobre la capacidad antioxidante, y por ende, sobre su valor nutricional, lo desaconseja.

REFERENCIAS

Alves-Filho, O.; Eikevik, T.; Mulet, A.; Garau, C.; Rosello, C. 2007. Kinetics and mass transfer during atmospheric freeze drying of red pepper. *Drying Technology*, 25: 1155-1161.

Cantos, E.; Espin, J.C.; Tomas-Barberan, F.A. 2002. Varietal differences among the polyphenol profiles of seven table grape cultivars studied by LC-DAD-MS-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 5691–5696.

Chen C. S. 1993. Physico-chemical principles for the concentration and freezing of fruit juices. In: Fruit juice processing technology. Chen C. S. and Show R. G. (eds.), AG Science.

Chua, K.J.; Chou, S.K. 2003. Low-cost drying methods for developing countries. Trends in Food Science and Technology 14: 519–528.

Ekechukwu, O.V., Norton, B., 1997. Experimental studies of integral-type natural-circulation solar-energy tropical crop dryers. Energy Conversion and Management 38 (14), 1483–1500.

Ekechukwu, O.V.; Norton, B. 1999. Review of solar-energy drying systems II: an overview of solar drying technology. Energy Conversion and Management, 40(6): 615-655.

Esteves A. 2003. Cocinas Solares de Iberoamerica, Segunda edición. INENCO, Argentina.

Hussain, A.; Pu, H.; Sun, D.W. 2018. Innovative nondestructive imaging techniques for ripening and maturity of fruits e a review of recent applications. Trends in Food Science and Technology, 72: 144-152.

IARC Monograph Working Group. 2006. Carcinogenicity of some indoor pollutants: emissions from household combustion of coal, household combustion of biomass fuel and hightemperature frying. Lancet Oncology.

Kedage, V.V.; Tilak, J.C.; Dixit, G.B.; Devasagayam, T.P.A & Mhatre, M. 2007. A Study of Antioxidant Properties of Some Varieties of Grapes (*Vitis vinifera* L.), Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47: 2, 175-185.

Keevil, J.G.; Osman, H.E.; Reed, J.D.; Folts, J.D. 2000. Grape juice, but not orange juice or grapefruit juice, inhibits human platelet aggregation. Journal of Nutrition, 130: 53–56.

Kumar, M.; Sansaniwal, S.K.; Khatak, P. 2016. Progress in solar dryers for drying various commodities. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 55: 346-360.

Miyagi, Y.; Miwa, K.; Inoue, H. 1997. Inhibition of human low-densitylipoprotein oxidation by flavonoids in red wine and grape juice. American Journal of Cardiology. 80: 1627-1631.

Murthy, M.V.R., 2009. A review of new technologies, models and experimental investigations of solar driers. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (4), 835–844.

Parker, T.L.; Wang, X.H.; Pazmino J.; Engeseth, N.J. 2007. Antioxidant capacity and phenolic content of grapes, sun-dried raisins, and golden raisins and their effect on ex vivo serum antioxidant capacity. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55: 8472–7.

Peinado, J.; Lopez de Lermac, N.; Peralbo-Molinab, A.; Feliciano Priego-Capoteb, F.; Castroe,C.; McDonagh,B. 2013. Sunlight exposure increases the phenolic content in postharvested white grapes: an evaluation of their antioxidant activity in *Saccharomyces cerevisiae*. Journal of Functional Foods, 5: 1566–1575.

Prakash, O.; Laguri, V.; Pandey, A.; Kumar, A.; Kumar, A. 2016. Review on various modelling techniques for the solar dryers. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 62: 396-417.

Ren, Z.; Li, L.; Liu, B.; Liu, X.; Li, Z.; Lei, X.; Li, C.; Gong, Y.; Niu, L.; Pan, L. 2018. Cr(VI) reduction in presence of ZnS/RGO photocatalyst under full solar spectrum radiation from UV/vis to near-infrared light. Catalysis Today.

Restrepo, A.; Burbano, J. 2005. Disponibilidad térmica solar y su aplicación en el secado de granos. Scientia et Technica. 27: 127-132.

Sarbu, I.; Sebarchievici, C. 2017. Solar Radiation, Second Edition. Ed: Ioan Sarbu, Calin Sebarchievici, Solar Heating and Cooling Systems, Academic Press.

Shyam S. Sablani. 2007. Drying of Fruits and Vegetables: Retention of Nutritional/Functional Quality. Drying Technology, 24(2): 123-135.

Tawfik, M.; Tonnellier, X.; Sansom, C. 2018. Light source selection for a solar simulator for thermal applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 90: 802-813.



Toonen, H.M. 2009. Adapting to an innovation: solar cooking in the urban households of Ouagadougou (Burkina Faso). *Physics and Chemistry of the Earth*, 34: 65–71.

Traffano-Schiffo, M.V. 2017. Espectrofotometría de Baja Frecuencia aplicada a Sistemas Alimentarios. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giraldez, M.; Colom, R.J.; Fito, P.J. 2017. Development of a Spectrophotometric System to Detect White Striping Physiopathy in Whole Chicken Carcasses. *Sensors*, 17(5): 1024.

Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giraldez, M.; Fito, P.J.; Balaguer, N. 2013. Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography. *Journal of Food Engineering*, 128(0): 103-110.

Vega-Mercado, H.; Góngora-Nieto, M.M.; Barbosa-Cánovas, G.V. 2001. Advances in dehydration of foods. *Journal of Food Engineering*, 49: 271-289.

Wentzel, M.,; Pouris, A. 2007. The development impact of solar cookers: a review of solar cooking impact research in South Africa. *Energy Policy*, 35: 1909–19.

Zarezade, M.; Mostafaeipour, A. 2016. Identifying the effective factors on implementing the solar dryers for Yazd province. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 765-775.