

TESIS DOCTORAL



ESTUDIO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA  
Y DEL SECADO POR AIRE CALIENTE COMO  
OPERACIONES DE ESTABILIZACIÓN DE  
PRODUCTOS DE MANZANA (*var. Granny Smith*)  
ENRIQUECIDOS EN CALCIO

---

PRESENTADA POR  
M. CRISTINA BARRERA PUIGDOLLERS



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**

**Departamento de Tecnología de Alimentos**

**Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos  
para el Desarrollo**



ESTUDIO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA Y  
DEL SECADO POR AIRE CALIENTE COMO  
OPERACIONES DE ESTABILIZACIÓN DE  
PRODUCTOS DE MANZANA (var. Granny Smith)  
ENRIQUECIDOS EN CALCIO

**TESIS DOCTORAL**

**Presentada por:**

Lcda. Cristina Barrera Puigdollers

**Dirigida por:**

Dr. Pedro Fito Maupoey

Dra. Noelia Betoret Valls

**Valencia 2007**





**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**  
**INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INGENIERÍA DE**  
**ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO**

D. PEDRO FITO MAUPOEY, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD, Y D<sup>a</sup> NOELIA BETORET VALLS, PROFESORA TITULAR DE ESCUELA UNIVERSITARIA, DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.

*CONSIDERAN:* que la memoria titulada *ESTUDIO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA Y DEL SECADO POR AIRE CALIENTE COMO OPERACIONES DE ESTABILIZACIÓN DE PRODUCTOS DE MANZANA (var. Granny Smith) ENRIQUECIDOS EN CALCIO* que presenta D<sup>a</sup> CRISTINA BARRERA PUIGDOLLERS para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Politécnica de Valencia y que ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, reúne las condiciones adecuadas para su presentación como tesis doctoral, por lo que *AUTORIZAN* a la interesada para su presentación.

Valencia, Julio de 2007

Fdo.: D. Pedro Fito Maupoey  
Director de la tesis

Fdo.: D<sup>a</sup>. Noelia Betoret Valls  
Directora de la tesis



*A mi familia, mis amigos, mis compañeros de trabajo y a todos los que confiásteis en mí y con vuestro apoyo contribuisteis a que este proyecto saliera adelante.*

*A mi marido Paco, por regalarme los mejores momentos de mi vida y hacer realidad mi sueño de ser madre antes de los 30.*



## AGRADECIMIENTOS

Parece mentira que después de haber escrito este documento no encuentre palabras de agradecimiento hacia todas las personas que, de una forma u otra, habéis contribuido a que este proyecto se hiciera realidad. En verdad, fuísteis muchos los que en estos casi seis años de trabajo me mostrásteis vuestro apoyo y, aunque no os mencione a todos en estas líneas, sabed que agradezco y espero poder devolveros algún día todo lo que habéis hecho por mí.

A Pedro Fito, mi director de tesis, le doy las gracias por confiar en mí y darme la oportunidad de aprender a su lado, por no haber tenido en cuenta mis flaquezas y por encontrar siempre palabras de apoyo. Porque si hoy estoy donde estoy se lo debo en gran parte a él.

A Noelia, mi directora de tesis, quisiera agradecerle no sólo sus enseñanzas, sino también su paciencia, su comprensión y todo el tiempo que me ha dedicado a lo largo de estos años.

A mis compañeras Ana, Lucía, Marisa, Laura y Creu, porque sin su ayuda y su amistad este camino habría sido muy duro de recorrer.

A Adriana, Celia, Jose P., María M., María V., Marta A., Marta C., M<sup>a</sup> José M., M<sup>a</sup> José F. y todos los demás doctorandos, porque siempre tuvieron una sonrisa para animarme.

A los que regresaron a sus países, especialmente a Diego, y a los que se quedaron por aquí, me refiero a Germán, Carolina, Dafna y Miguel, por escucharme y enseñarme diferentes puntos de vista.

A los técnicos Clara y Juan, por facilitar el trabajo en el laboratorio.

A todos los profesores del departamento, especialmente a los de la unidad docente 7, por acogerme y hacer que la docencia me guste cada día un poco más.

A Ana Andrés, por sus consejos y por todas las oportunidades que me ha ofrecido.

A Jose Barat, porque fue la primera persona que me sugirió la idea de hacer un doctorado.

A Bertomeu, Iván, Pau, Carlos, Irene e Isabel, alumnos que realizaron conmigo su trabajo final de carrera.

A mis padres, Luís y Tere, por haberme dado la oportunidad de estudiar y labrarme un futuro.

A mis hermanos, Luís, Josele, Maite, Paloma y Fernando, y a mis cuñados, por su comprensión y el ejemplo que me han dado.

A mis sobrinos, Claudia, Toti, Marieta, Blanca, Lola, Paula y Luís, por su inocencia y su alegría.

A mis suegros, Paco y M<sup>a</sup> Carmen, por acogerme como a una hija más y por haber traído a este mundo a Paco, la persona más maravillosa que conozco y la que más feliz me hace sentir.

## RESUMEN

El reciente interés de los consumidores por ingerir alimentos que sean más beneficiosos para su salud ha impulsado en los últimos años el mercado de los alimentos funcionales, entendiéndose por alimento funcional cualquier producto alimenticio que proporcione un beneficio para la salud más allá del que aportan sus nutrientes esenciales.

Entre las diferentes técnicas de obtención de alimentos funcionales, la impregnación a vacío permite la incorporación de compuestos fisiológicamente activos en determinados alimentos sin alterar su estructura celular inicial, pero seguramente afectando su comportamiento durante operaciones posteriores de estabilización.

Mediante la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto que la incorporación de diferentes concentraciones de calcio en la matriz estructural de rodajas de manzana (var. Granny Smith) mediante la técnica de impregnación a vacío ejerce sobre la cinética de transferencia de materia asociada a operaciones posteriores de estabilización, tales como la deshidratación osmótica o el secado por aire caliente, en diferentes condiciones. Además, con el objeto de constatar la capacidad del citado catión para prevenir la degradación de las estructuras celulares, también se han evaluado los cambios en las propiedades mecánicas de las rodajas debidos a su procesado, así como el comportamiento de las muestras secadas por aire caliente hasta niveles bajos de humedad durante su rehidratación por inmersión en agua.

En el proceso de obtención de rodajas de manzana enriquecidas en calcio por combinación de las técnicas de impregnación a vacío y de deshidratación osmótica, los mayores rendimientos se obtuvieron tras

las experiencias llevadas a cabo con las muestras impregnadas con la disolución más concentrada en calcio (IV sac+40% CDR Ca), a temperatura moderada (30-40 °C) y con una disolución de sacarosa de 55 Brix que incluía un 1% de lactato cálcico en su composición. Aunque estas muestras resultaron más firmes, ni su contenido en calcio resultó tan elevado como el obtenido a 50 °C ni su aspecto externo tan agradable como el mostrado por las rodajas impregnadas con una disolución menos concentrada en calcio (IV sac+20% CDR Ca).

Respecto a la obtención de rodajas de manzana enriquecidas en calcio por combinación de las técnicas de impregnación a vacío y de secado por aire caliente a una temperatura determinada, el aumento en la cinética del proceso conforme aumenta el contenido en calcio presente en la disolución de impregnación ha sido explicado en términos de la mayor firmeza del tejido y la menor energía empleada en estos casos en deformar su estructura. Los resultados obtenidos tras las experiencias de rehidratación también corroboraron el menor daño ocasionado sobre la matriz celular durante el secado por aire caliente de las muestras con un elevado contenido en calcio.

## ABSTRACT

In the last years, consumers interest on getting healthier foods has promoted the functional foods market, defining a functional food as any foodstuff that provides a health benefit beyond that supplied by its essential nutrients.

Among different techniques employed in the manufacture of functional foods, vacuum impregnation allows to incorporate physiologically active compounds to certain foods without disrupting their cellular structure, but probably affecting their behaviour during their further processing.

In this work an attempt is made to analyse how the amount of calcium incorporated to the porous structure of apple slices (var. Granny Smith) by means of vacuum impregnation affects mass transfer kinetics taking place during osmotic dehydration and hot air drying under different conditions. Besides this, with the aim of checking this mineral capability to prevent cell structures degradation, changes in mechanical properties of apple slices during their processing together with the behaviour of hot air dried samples during their rehydration by immersion in water have been also analysed.

During the manufacture process of apple slices fortified with calcium by combining vacuum impregnation and osmotic dehydration, the highest yield was reported after the experiments carried out with the samples impregnated with the highest concentration of calcium tested (IV sac+40% CDR Ca), at moderated temperature (30-40 °C) and with the 55 Brix sucrose solution that included 1% of calcium lactate on its composition. Despite these samples resulted firmer, their calcium content was lower than that obtained at 50 °C and their external aspect

was not as good as that obtained when working with samples impregnated with a solution containing a lower concentration of calcium (lv sac+20% CDR Ca).

With respect to the manufacture process of apple slices fortified with calcium by combining vacuum impregnation and drying with air at a certain temperature, the increase in the kinetics of the process with the increase in the calcium content of the impregnating solution has been explained in terms of the higher firmness of the tissue and the lower energy required in these cases to deform the structure. Results obtained after low moisture samples rehydration also corroborated the lower damage caused to the cellular matrix during hot air drying of samples with high calcium content.

## RESUM

El recent interès dels consumidors per ingerir aliments que siguin més beneficiosos per a la seua salut ha impulsat en els últims anys el mercat dels aliments funcionals, entenent-se per aliment funcional qualsevol producte alimentari que proporcione un benefici per a la salut més enllà del que aporten els seus nutrients essencials.

Entre les diferents tècniques d'obtenció d'aliments funcionals, la impregnació a buit permet la incorporació de compostos fisiològicament actius en determinats aliments sense alterar la seua estructura cel·lular inicial, però segurament afectant el seu comportament durant operacions posteriors d'estabilització.

Per mitjà de la present Tesi Doctoral s'ha estudiat l'efecte que la incorporació de diferents concentracions de calci en la matriu estructural de rodanxes de poma (var. Granny Smith) per mitjà de la tècnica d'impregnació a buit exerceix sobre la cinètica de transferència de matèria associada a operacions posteriors d'estabilització, tals com la deshidratació osmòtica o l'assecat per aire calent, en diferents condicions. A més, amb l'objecte de constatar la capacitat del citat catió per a previndre la degradació de les estructures cel·lulars, també s'han avaluat els canvis en les propietats mecàniques de les rodanxes deguts al seu processat, així com el comportament de les mostres assecades per aire calent fins nivells baixos d'humitat durant la seua rehidratació per immersió en aigua.

Durant el procés d'obtenció de rodanxes de poma enriquides en calci per combinació de les tècniques d'impregnació a buit i de deshidratació osmòtica, els majors rendiments es van obtenir després de les

experiències portades a terme amb les mostres impregnades amb la dissolució més concentrada en calci (IV sac+40% CDR Ca), a temperatura moderada (30-40 °C) i amb una dissolució de sacarosa de 55 Brix que incloïa un 1% de lactat càlcic en la seua composició. Encara que estes mostres van resultar més fermes, ni el seu contingut en calci va resultar tan elevat com l'obtingut a 50 °C ni el seu aspecte extern tan agradable com el mostrat per les rodanxes impregnades amb una dissolució menys concentrada en calci (IV sac+20% CDR Ca).

Respecte a l'obtenció de rodanxes de poma enriquides en calci per combinació de les tècniques d'impregnació a buit i d'assecat per aire calent a una temperatura determinada, l'augment en la cinètica del procés a mesura que augmenta el contingut en calci present en la dissolució d'impregnació ha sigut explicat en termes de la major fermesa del teixit i la menor energia emprada en estos casos a deformar la seua estructura. Els resultats obtinguts després de les experiències de rehidratació també van corroborar el menor dany ocasionat sobre la matriu cel·lular durant l'assecat per aire calent de les mostres amb un elevat contingut en calci.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

|   |    |
|---|----|
| JUSTIFICACIÓN E INTERÉS DEL ESTUDIO.....  | 1  |
| I. INTRODUCCIÓN   |    |
| I.1. LOS ALIMENTOS FUNCIONALES.....   | 5  |
| I.1.1. Origen y desarrollo de los alimentos funcionales.....  | 5  |
| I.1.2. Definición y tipos de alimentos funcionales.....   | 7  |
| I.1.3. Métodos de obtención de alimentos funcionales.....   | 9  |
| I.1.3.1. Ingeniería genética.....   | 10 |
| I.1.3.2. Mejoras en las técnicas de cultivo y cría.....   | 10 |
| I.1.3.3. Técnicas de formulación de alimentos.....  | 10 |
| I.1.3.4. Técnicas de ingeniería de matrices.....  | 11 |
| I.2. EL CALCIO.....   | 13 |
| I.2.1. Importancia del calcio en el ser humano.....   | 13 |
| I.2.2. Importancia del calcio en la fisiología vegetal.....   | 17 |
| I.3. OPERACIONES UNITARIAS EMPLEADAS EN ESTE ESTUDIO.....   | 21 |
| I.3.1. Impregnación a vacío.....  | 21 |
| I.3.2. Deshidratación osmótica.....   | 23 |
| I.3.3. Secado por aire caliente.....  | 24 |
| I.3.4. Rehidratación.....   | 25 |
| I.4. MECANISMOS IMPLICADOS EN EL TRANSPORTE DE MATERIA<br>DURANTE LA DESHIDRATACIÓN DE TEJIDOS VEGETALES..... | 26 |
| II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO   |    |
| II.1. OBJETIVOS.....  | 35 |
| II.1.1. Objetivo general.....   | 35 |
| II.1.2. Objetivos específicos.....  | 35 |
| II.2. PLAN DE TRABAJO.....  | 37 |
| III. MATERIALES Y MÉTODOS   |    |
| III.1. MATERIA PRIMA.....   | 41 |
| III.2. DISOLUCIONES.....  | 41 |

|  |    |
|--|----|
| III.2.1. Disoluciones de impregnación.....   | 41 |
| III.2.2. Disoluciones osmóticas.....   | 43 |
| III.3. EQUIPOS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....   | 44 |
| III.3.1. Experiencias de impregnación a vacío.....   | 44 |
| III.3.2. Experiencias de deshidratación osmótica.....  | 45 |
| III.3.3. Experiencias de secado por aire caliente.....   | 47 |
| III.3.4. Experiencias rehidratación.....   | 49 |
| III.4. DETERMINACIONES ANALÍTICAS.....   | 49 |
| III.4.1. Determinación de la humedad.....  | 50 |
| III.4.2. Determinación del contenido en sólidos solubles.....  | 51 |
| III.4.3. Determinación del contenido en calcio.....  | 52 |
| III.4.4. Determinación de la actividad de agua.....  | 54 |
| III.4.5. Determinación de los cambios de volumen.....  | 55 |
| III.4.6. Determinación de las propiedades mecánicas.....   | 55 |
| III.4.7. Determinación de la capacidad de retención de agua.....   | 56 |
| III.5. OBSERVACIONES MICROESTRUCTURALES.....   | 57 |
| III.6. ISOTERMAS DE DESORCIÓN DE AGUA.....   | 58 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN   |    |
| IV.1. ESTUDIO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA COMO<br>OPERACIÓN DE ESTABILIZACIÓN DE LÁMINAS DE MANZANA (var.<br>Granny Smith) ENRIQUECIDAS EN CALCIO..... | 63 |
| IV.1.1. Estudio de la operación de impregnación a vacío.....   | 63 |
| IV.1.2. Estudio cinético de la operación.....  | 65 |
| IV.1.2.1. Comprobación de los balances de materia.....   | 65 |
| IV.1.2.2. Evolución del contenido en calcio.....   | 67 |
| IV.1.2.3. Cinética de transferencia de agua y sólidos solubles.....  | 73 |
| IV.1.2.4. Cinética de transferencia de masa total.....   | 81 |
| IV.1.2.5. Cinética de los cambios de composición en la FLP.....  | 85 |
| IV.1.3. Cambios estructurales.....   | 97 |
| IV.1.3.1. Cambios de volumen.....  | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.1.3.2. Cambios en las propiedades mecánicas.....  | 109 |
| IV.1.4. Evaluación de la apariencia externa del producto final.....  | 119 |
| IV.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE LÁMINAS DE MANZANA (var. Granny Smith) A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE LOS PERFILES DE CONCENTRACIÓN..... | 123 |
| IV.2.1. Efecto de las variables de proceso en la evolución de los perfiles de concentración de agua y sólidos solubles.....                                | 123 |
| IV.2.2. Análisis de los perfiles de concentración basado en el modelo de avance del frente de perturbación.....  | 133 |
| IV.2.3. Análisis de los perfiles de concentración basado en el modelo difusional de Fick.....  | 137 |
| IV.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL SECADO POR AIRE CALIENTE COMO OPERACIÓN DE ESTABILIZACIÓN DE LÁMINAS DE MANZANA (var. Granny Smith) ENRIQUECIDAS EN CALCIO..... | 141 |
| IV.3.1. Condiciones de secado.....   | 141 |
| IV.3.2. Curvas de secado.....  | 142 |
| IV.3.3. Curvas de velocidad de secado.....   | 146 |
| IV.3.4. Análisis de la cinética de secado.....   | 151 |
| IV.3.4.1. Aplicación de modelos semiempíricos (fickianos).....   | 151 |
| IV.3.4.2. Aplicación de modelos termodinámicos.....  | 161 |
| IV.3.5. Propiedades mecánicas de la manzana deshidratada.....  | 181 |
| IV.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS MUESTRAS DESHIDRATADAS DURANTE SU POSTERIOR REHIDRATACIÓN.....   | 187 |
| IV.4.1. Cinética de rehidratación.....   | 187 |
| IV.4.2. Evaluación de los daños causados en la estructura del producto durante la operación de secado.....   | 203 |
| IV.4.2.1. Evaluación de los índices de rehidratación.....  | 203 |
| IV.4.2.2. Evaluación de las propiedades mecánicas.....   | 208 |
| V. CONCLUSIONES.....   | 217 |
| VI. BIBLIOGRAFÍA CITADA.....   | 223 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| VII. ANEXOS..... | 241 |
|------------------|-----|

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura I.1.</b> Interacción del calcio con las pectinas de la pared celular: modelo de “caja de huevos” (adaptado de Prat <i>et al.</i> , 2002).....                         | 19 |
| <b>Figura I.2.</b> Tipos de transporte en tejidos vegetales: apoplástico (flechas verdes), simplástico (flechas amarillas) y transmembrana (flechas naranjas).                  | 28 |
| <b>Figura III.1.</b> Equipo empleado en el proceso de impregnación a vacío.....   | 44 |
| <b>Figura III.2.</b> Equipo empleado en las experiencias de secado convectivo...  | 48 |
| <b>Figura III.3.</b> Componentes del cromatógrafo líquido de intercambio iónico.  | 54 |
| <b>Figura IV.1.</b> Comprobación de los balances de materia para cada una de las series experimentales ensayadas.....   | 67 |
| <b>Figura IV.2.</b> Variación del contenido en calcio en función del tiempo, para las diferentes series experimentales ensayadas.....   | 69 |
| <b>Figura IV.3.</b> Contenido en calcio al final del tratamiento osmótico.....  | 71 |
| <b>Figura IV.4.</b> Variación neta de agua en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0.5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas.....                    | 75 |
| <b>Figura IV.5.</b> Variación neta de masa total en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0.5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas.....              | 82 |
| <b>Figura IV.6.</b> Representación del valor medio de $1-Y_t$ en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0.5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas..... | 87 |
| <b>Figura IV.7.</b> Aplicación de la ecuación de Arrhenius a los datos experimentales.....  | 90 |
| <b>Figura IV.8.</b> Comparación entre los datos de composición experimentales (símbolos) y predichos a partir de la ecuación de Fick (líneas).....                              | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura IV.9.</b> Relación entre la composición de la fase líquida de la fruta y los valores experimentales de actividad del agua. Comparación con los valores de actividad del agua predichos utilizando la ecuación de Norrish (línea continua)..... | 94  |
| <b>Figura IV.10.</b> Reparto de agua entre las diferentes fases que constituyen el tejido de manzana (series DO sac+Ca 30 °C).....   | 96  |
| <b>Figura IV.11.</b> Variación de volumen en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0.5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas.....  | 99  |
| <b>Figura IV.12.</b> Comparación entre la variación neta de volumen ( $\Delta V_t$ ) y la variación de volumen de la fase líquida del producto ( $\Delta V_t^{FLP}$ ).....   | 103 |
| <b>Figura IV.13.</b> Perfil Cryo-SEM (150x) de manzana fresca (sin IV) y deshidratada osmóticamente (DO sac) a 50 °C durante 3 h.....  | 107 |
| <b>Figura IV.14.</b> Perfil Cryo-SEM (150x) de manzana impregnada (IV sac+40% CDR Ca) y deshidratada osmóticamente (DO sac) a 50 °C durante 3 h.....   | 108 |
| <b>Figura IV.15.</b> Curva típica del ensayo de punción realizado sobre tejido de manzana fresco y principales parámetros considerados.....  | 110 |
| <b>Figura IV.16.</b> Medias e intervalos LSD al 95% para los parámetros de punción de los distintos lotes de manzana fresca empleados.....   | 111 |
| <b>Figura IV.17.</b> Curvas típicas del ensayo de punción realizado sobre tejido de manzana fresco e impregnado con disoluciones de diferente contenido en calcio.....   | 112 |
| <b>Figura IV.18.</b> Curvas de punción en láminas de manzana antes y después de la deshidratación osmótica. Tratamientos DO sac.....   | 114 |
| <b>Figura IV.19.</b> Curvas de punción en láminas de manzana antes y después de la deshidratación osmótica. Tratamientos DO sac+Ca.....  | 115 |
| <b>Figura IV.20.</b> Comparación entre los parámetros de punción de láminas de manzana antes (control) y después del tratamiento osmótico.....   | 117 |
| <b>Figura IV.21.</b> Efecto de la disolución de impregnación sobre la apariencia externa del producto final: tratamientos DO sac+Ca a 40 °C.....   | 120 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura IV.22.</b> Efecto de la adición de calcio a la disolución osmótica sobre la apariencia externa del producto final: a.1 y a.2 tratamientos IV sac a 50 °C; b.1 y b.2 tratamientos IV sac+40% CDR Ca a 50 °C.....              | 121 |
| <b>Figura IV.23.</b> Efecto de la temperatura sobre la apariencia externa del producto final. Tratamientos DO sac+Ca: a.1 y a.2 tratamientos sin IV; b.1 y b.2 tratamientos IV sac+20% CDR Ca.....                                     | 122 |
| <b>Figura IV.24.</b> Perfiles de fuerza impulsora reducida para agua y solutos en muestras de manzana deshidratada osmóticamente con una disolución de sacarosa de 55Brix a diferentes tiempos de tratamiento.....                     | 125 |
| <b>Figura IV.25.</b> Perfiles de fuerza impulsora reducida para agua, solutos y calcio en muestras de manzana deshidratada osmóticamente con una disolución de sacarosa de 55Brix +1% LaCa a diferentes tiempos de tratamiento.....    | 126 |
| <b>Figura IV.26.</b> Efecto del calcio en los perfiles de fuerza impulsora reducida para agua (a,c) y solutos (b,d) en muestras de manzana deshidratadas osmóticamente durante 1.5 horas (a,b) y 2 horas (c,d)....                     | 127 |
| <b>Figura IV.27.</b> Efecto del calcio en los perfiles de fuerza impulsora reducida para agua (a,c,e) y solutos (b,d,f) en muestras de manzana deshidratadas osmóticamente durante 9 horas (a,b), 24 horas (c,d) y 33 horas (e,f)..... | 128 |
| <b>Figura IV.28.</b> Posición del frente de avance de la perturbación ( $d_{fi}$ ).....  | 130 |
| <b>Figura IV.29.</b> Efecto del calcio sobre la evolución de la posición del frente medio de perturbación ( $d_{f(w-s)}$ ) en función del tiempo.....  | 132 |
| <b>Figura IV.30.</b> Evolución de la posición del frente de perturbación para el calcio ( $d_{fCa}$ ) en función del tiempo.....   | 132 |
| <b>Figura IV.31.</b> Valores experimentales y predichos de fuerza impulsora reducida ( $\Upsilon$ ) en función de la distancia reducida ( $z$ ), para cada una de las dos disoluciones osmóticas ensayadas.....                        | 136 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura IV.32.</b> Influencia de la temperatura del aire en las curvas de secado convectivo de láminas de manzana fresca e impregnada con disoluciones de diferente contenido en calcio.....                                | 143 |
| <b>Figura IV.33.</b> Influencia de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en las curvas de secado convectivo obtenidas a diferentes temperaturas.....  | 144 |
| <b>Figura IV.34.</b> Influencia de la temperatura del aire en las curvas de velocidad de secado de muestras frescas e impregnadas con diferentes disoluciones.....  | 148 |
| <b>Figura IV.35.</b> Influencia de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en las curvas de velocidad de secado obtenidas a diferentes temperaturas.....  | 150 |
| <b>Figura IV.36.</b> Comparación entre las curvas de secado experimentales (líneas continuas) y las curvas de secado teóricas obtenidas por aplicación del modelo difusional de Fick (líneas discontinuas).....               | 154 |
| <b>Figura IV.37.</b> Comparación entre las curvas de secado experimentales (líneas continuas) y las curvas de secado teóricas obtenidas por aplicación del modelo exponencial de Henderson y Pabis (líneas discontinuas)..... | 160 |
| <b>Figura IV.38.</b> Humedad de equilibrio ( $X^w$ , g agua/g materia seca) experimental (puntos) y predicha (líneas) por el modelo de Oswin a diferentes temperaturas.....   | 168 |
| <b>Figura IV.39.</b> Efecto de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en los valores del coeficiente fenomenológico calculado a diferente temperatura.....   | 172 |
| <b>Figura IV.40.</b> Efecto de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en la evolución de la energía empleada por el sistema en deformar la estructura.....   | 176 |
| <b>Figura IV.41.</b> Relación entre los valores máximos de energía empleados en deformar una lámina impregnada y una lámina secada fresca.....  | 177 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura IV.42.</b> Relación entre la energía empleada por el sistema en deformar la estructura y el volumen de la fase líquida.....   | 180 |
| <b>Figura IV.43.</b> Curvas de punción en láminas de manzana antes y después del secado con aire caliente a diferente temperatura.....  | 182 |
| <b>Figura IV.44.</b> Parámetros mecánicos de las láminas de manzana secadas con aire caliente en diferentes condiciones.....  | 183 |
| <b>Figura IV.45.</b> Efecto de la temperatura del aire de secado sobre la capacidad de rehidratación de rodajas de manzana sometidas a diferentes tratamientos previos.....   | 188 |
| <b>Figura IV.46.</b> Efecto de la concentración de calcio presente en la disolución de impregnación sobre la capacidad de rehidratación de rodajas de manzana deshidratadas con aire caliente a 30, 40 y 50 °C..... | 190 |
| <b>Figura IV.47.</b> Ajuste lineal de las curvas de rehidratación de rodajas de manzana de acuerdo al modelo empírico propuesto por Peleg (ecuación IV.51).....   | 192 |
| <b>Figura IV.48.</b> Representación de Langmuir para los datos experimentales de masa obtenidos a lo largo del proceso de rehidratación.....  | 198 |
| <b>Figura IV.49.</b> Representación lineal resultante de la aplicación del modelo de Peleg (ecuación IV.58) a los datos experimentales de variación de masa obtenidos a lo largo del proceso de rehidratación.....  | 201 |
| <b>Figura IV.50.</b> Valores medios e intervalos LSD respecto al tratamiento para la capacidad de retención de agua de las rodajas de manzana.....  | 207 |
| <b>Figura IV.51.</b> Curvas de punción de láminas de manzana antes y después de su secado por aire caliente.....  | 209 |
| <b>Figura IV.52.</b> Relación entre los parámetros de punción de láminas de manzana rehidratadas y láminas de manzana pretratadas.....  | 210 |



## ÍNDICE DE TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabla I.1.</b> Recomendaciones sobre la ingesta diaria de calcio (mg/día) en los distintos grupos de población de diferentes países (FAO/WHO, 2002).....   | 15  |
| <b>Tabla III.1.</b> Composición de las disoluciones de impregnación empleadas..   | 43  |
| <b>Tabla IV.1.</b> Valores medios de las constantes cinéticas $k_{w0}$ y $k_{ss0}$ ( $\times 10^2$ )...   | 76  |
| <b>Tabla IV.2.</b> Valores medios de las constantes cinéticas $k_w$ y $k_{ss}$ ( $s^{-0.5}$ , $\times 10^2$ ).....  | 77  |
| <b>Tabla IV.3.</b> Constantes cinéticas medias para la variación neta de masa total.....  | 83  |
| <b>Tabla IV.4.</b> Valores medios de los coeficientes de difusión efectiva ( $D_e$ )...   | 88  |
| <b>Tabla IV.5.</b> Valores de $E_a$ (kJ/mol) obtenidos a partir del ajuste de la ecuación de Arrhenius a los datos experimentales de $D_e$ .....  | 91  |
| <b>Tabla IV.6.</b> Constantes cinéticas medias para la variación de volumen.....  | 100 |
| <b>Tabla IV.7.</b> Contribución de las fases líquida y gaseosa a la variación neta de volumen, para las diferentes series experimentales ensayadas.....   | 105 |
| <b>Tabla IV.8.</b> Parámetros de punción en tejido de manzana impregnado.....   | 112 |
| <b>Tabla IV.9.</b> Posición del frente de perturbación $d_f$ (mm).....  | 131 |
| <b>Tabla IV.10.</b> Efecto del calcio sobre los valores de $K$ y $z^0$ .....  | 135 |
| <b>Tabla IV.11.</b> Difusividades efectivas ( $m^2/s$ , $\times 10^{11}$ ) calculadas a partir de concentraciones medias (método 1) y a partir de los perfiles (método 2).  | 139 |
| <b>Tabla IV.12.</b> Valores medios de los coeficientes de difusión efectiva ( $D_e$ ) obtenidos mediante el modelo difusional de Fick en el intervalo de aplicación.....  | 153 |
| <b>Tabla IV.13.</b> Valores medios de humedad crítica ( $x_c^w$ ), tiempo crítico ( $t_c$ ) y los parámetros cinéticos ( $K_1$ y $K_2$ ) obtenidos mediante el modelo exponencial de Henderson y Pabis en el intervalo de aplicación..... | 158 |
| <b>Tabla IV.14.</b> Isotermas de desorción de manzana fresca a diferente temperatura.....   | 164 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabla IV.15.</b> Parámetros y error estándar de los modelos empleados para describir las isotermas de desorción de manzana a diferente temperatura.....         | 167 |
| <b>Tabla IV.16.</b> Valor medio del coeficiente fenomenológico real ( $\text{mol}^2/\text{W}\cdot\text{m}^2$ , $\times 10^6$ ).....                                | 173 |
| <b>Tabla IV.17.</b> Constantes cinéticas del modelo de Peleg.....  | 193 |
| <b>Tabla IV.18.</b> Parámetros obtenidos a partir de la aplicación de los modelos de Langmuir y Peleg a los datos experimentales del proceso de rehidratación..... | 202 |
| <b>Tabla IV.19.</b> Índices de rehidratación de rodajas de manzana deshidratadas en diferentes condiciones.....  | 205 |

## JUSTIFICACIÓN E INTERÉS DEL ESTUDIO

En las últimas décadas, los productos alimentarios han sido elaborados con el objeto de satisfacer las exigencias del consumidor en cuanto a sabor, apariencia, valor y comodidad. La idea de diseñar alimentos con efectos beneficiosos para la salud es relativamente nueva y responde al cada vez mayor reconocimiento del papel de la dieta en la prevención y el tratamiento de enfermedades (Stephen, 2000). Actualmente se comercializan en España más de 200 tipos de alimentos funcionales que contienen, ya sea de forma natural o añadida, componentes fisiológicamente activos. El reconocido papel que desempeña el calcio en la prevención de la osteoporosis, así como en la reducción del riesgo de padecer hipertensión, cáncer de colon o cálculos renales, ha promovido el lanzamiento al mercado de una gran cantidad de productos enriquecidos en dicho mineral (Singh *et al.*, 2007), principalmente leches, cereales de desayuno, zumos de frutas y otras bebidas a base de leche o yogur (en cualquier caso, alimentos líquidos y/o formulados).

En los últimos años, la impregnación a vacío ha sido confirmada como una técnica eficaz en la incorporación de componentes con actividad fisiológica, concretamente microorganismos probióticos, agentes antioxidantes, vitaminas, minerales, fibra dietética y ácidos grasos omega-3, en la estructura porosa de determinadas frutas y hortalizas para, de esta forma, obtener alimentos funcionales de apariencia similar a la que presentan en estado fresco (Fito *et al.*, 2001a y b; Gras *et al.*, 2003; Betoret *et al.*, 2003; Barrera *et al.*, 2004; Alzamora *et al.*, 2005; Anino *et al.*, 2006). Sin embargo, cabe esperar que los cambios inducidos en las propiedades físicas de la mayoría de los alimentos sometidos a una operación de impregnación a vacío afecten su comportamiento durante operaciones posteriores

de estabilización, tales como la deshidratación osmótica o el secado por aire caliente. Especialmente en el caso de las frutas y hortalizas impregnadas con una disolución que incluya una sal de calcio en su composición, debido a la capacidad de los iones de calcio para unirse al complejo de proteínas y pectinas presente en la lámina media y formar pectatos cálcicos que actúan de cementantes de las células, protegiéndolas de la desintegración y del reblandecimiento de las paredes celulares (Undurraga *et al.*, 2006), es de esperar que la cinética de transferencia de materia se vea modificada durante su posterior procesado. Existe, por lo tanto, necesidad de investigar más sobre este tipo de efectos en alimentos cuya producción resulta, en la mayoría de los casos, más rápida que la propia investigación.

## I. INTRODUCCIÓN



## I.1. LOS ALIMENTOS FUNCIONALES

### I.1.1. Origen y desarrollo de los alimentos funcionales

De acuerdo a las nuevas tendencias en materia de nutrición, el concepto de salud no se encuentra restringido a la ausencia de enfermedad, sino que implica también cierto bienestar físico, mental y psicológico. Según esto, la alimentación no es solo necesaria para el desarrollo, el crecimiento y el mantenimiento del organismo, sino también para garantizar una calidad de vida. Como consecuencia de este cambio de mentalidad, las investigaciones se hallan centradas en la identificación de componentes fisiológicamente activos, que ofrezcan la posibilidad de mejorar las condiciones físicas y mentales, así como de reducir el riesgo de contraer enfermedades. Al mismo tiempo, se están desarrollando nuevos alimentos que incorporan o aumentan su contenido en estos componentes beneficiosos.

El concepto de alimentos funcionales surgió en Japón, durante la década de los 80, cuando las autoridades sanitarias se dieron cuenta que, para controlar los gastos sanitarios generados por la mayor esperanza de vida de la población anciana, había que garantizar también una mejor calidad de vida (Ashwell, 2002). Así surgieron los productos con licencia FOSHU (Foods for Specific Health Use) que, con la misma apariencia que un alimento común (ni píldoras, ni cápsulas), están destinados a mejorar la salud y a reducir el riesgo de contraer enfermedades. Actualmente, este grupo de alimentos genera en Japón un beneficio anual de 10 billones de dólares (Alcalde *et al.*, 2007) y se espera un crecimiento anual del 25%.

Los alimentos funcionales ocuparon el mercado norteamericano durante la década de los 90, promovidos por dos iniciativas del gobierno. Por un lado, la aprobación en 1990 de la Ley de Etiquetado

y Educación sobre Nutrición (Nutrition Labelling and Educational Act, NLEA), que exige declarar la capacidad de determinados alimentos para reducir el riesgo de padecer enfermedades, siempre que existan evidencias científicas, y promueve informar sobre hábitos alimenticios saludables, que reduzcan el riesgo de contraer enfermedades. Por otro lado, con la aprobación en 1994 de la Ley sobre Suplementación Alimentaria (Dietary Supplement Health and Education Act, DSHEA), las normas de aplicación a la redacción de declaraciones en los suplementos alimentarios se hicieron menos rígidas. Actualmente, el mercado de los alimentos funcionales norteamericano aporta un beneficio de 17 billones de dólares (Alcalde *et al.*, 2007) y se prevé un crecimiento anual del 25%.

En la Unión Europea, no fue hasta el año 1995 cuando un grupo de expertos en nutrición, coordinado por el Instituto Internacional de Ciencias de la Vida (ILSI Europe), inició un programa de acción común que tenía como principal objetivo establecer las directrices del trabajo científico en el campo de los alimentos funcionales (EC Concerted Action on Functional Food Science in Europe, FUFOSSE) (Verhagen *et al.*, 2004). Para poner en práctica las conclusiones y principios del programa FUFOSSE, se aprobó en el año 2001 un nuevo proyecto europeo de acción concertada (Process for the Assessment of Scientific Support for Claims on Foods, PASSCLAIM). Este programa finalizó en primavera del año 2005 y pretendía, entre otras cosas, establecer los criterios que determinarían el conocimiento científico que debía apoyar cualquier afirmación sobre la salud en los alimentos, generando así una mayor confianza por parte de los consumidores en dichas alegaciones científicas. Actualmente, no existe en la Unión Europea una política común sobre legislación alimentaria, ya que cada país miembro sigue una estrategia diferente. En general, no están permitidas las declaraciones que

hagan referencia a que los alimentos funcionales puedan reducir el riesgo de padecer enfermedades, incluso aunque existan pruebas científicas que avalen dichas afirmaciones (Stephen, 2000).

### 1.1.2. Definición y tipos de alimentos funcionales

No existe una definición universalmente aceptada para los alimentos funcionales, al tratarse más bien de un concepto que de un grupo de alimentos. En Europa, el primer documento de consenso sobre conceptos científicos en relación con los alimentos funcionales fue elaborado en 1999 por un grupo de expertos coordinados por el Instituto Internacional de Ciencias de la Vida (ILSI) según el cual, "un alimento funcional es aquel que contiene un componente, nutriente o no nutriente, con efecto selectivo sobre una o varias funciones del organismo, con un efecto añadido por encima de su valor nutricional y cuyos efectos positivos justifican que pueda reivindicarse su carácter funcional o incluso saludable" (Ashwell, 2002). Según esto, en este grupo se incluyen desde frutas y hortalizas, con un contenido naturalmente elevado en compuestos fitoquímicos, hasta alimentos en los que un ingrediente determinado ha sido añadido, eliminado, incrementado o disminuido. Hasta el momento, los objetivos de salud a los que se ha dirigido la investigación en el campo de los alimentos funcionales son los siguientes:

- *Crecimiento y desarrollo.* Hace referencia a las adaptaciones propias de la gestación, el desarrollo fetal, el crecimiento y el desarrollo del lactante y del niño. Con estas funciones encontramos alimentos enriquecidos en hierro, yodo, ácido fólico, ácidos grasos (omega-3 y omega-6), calcio, vitaminas A y D, leches infantiles formuladas con nutrientes específicos que favorecen su crecimiento y desarrollo, etc.

- *Metabolismo de sustancias.* Incluye todo lo relacionado con el mantenimiento de un peso adecuado, el mejor control de la glucemia (nivel de azúcar en sangre) o de las tasas de colesterol y triglicéridos plasmáticos asociados a riesgo cardiovascular, así como con el adecuado rendimiento en la práctica de actividad física. Con estas funciones encontramos alimentos de bajo contenido energético (bajos en grasas o en azúcares sencillos), enriquecidos en omega-3, en fibra o en grasa monoinsaturada (ácido oleico), bebidas y productos específicos para deportistas (bebidas, barritas, etc.).
- *Protección frente al estrés oxidativo.* Engloba todos los compuestos antioxidantes (vitaminas C y E, selenio, cinc,  $\beta$ -carotenos y fitoquímicos) que frenan el efecto nocivo de los radicales libres sobre el material genético, las proteínas y los lípidos de nuestro cuerpo y cuyo consumo reduce el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, degenerativas e incluso ciertos tipos de cáncer. Entre los productos que incluyen una o varias sustancias antioxidantes en su composición destacan los zumos de fruta y las bebidas de leche, con una creciente presencia en el mercado.
- *Sistema cardiovascular.* Por su capacidad para reducir el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, cabe destacar todos los alimentos enriquecidos en ácidos grasos monoinsaturados, poliinsaturados (omega-3 y omega-6) o sustancias con acción antioxidante, tales como la fibra, los fitoesteroles y ciertas vitaminas del grupo B (B6, B9, B12).
- *Función del tracto gastrointestinal.* Con este objetivo se producen los alimentos probióticos (yogures y otras leches fermentadas con bacterias ácido-lácticas), los prebióticos (alimentos con fibra soluble, como los fructo-oligosacáridos)

y los enriquecidos en fibra soluble e insoluble o los ricos en fibra (legumbres, verduras y hortalizas, frutas frescas y desecadas, frutos secos y cereales de grano entero y todos los productos que los incluyen como ingrediente).

- *Funciones psicológicas y conductuales.* En relación con el apetito y la sensación de saciedad, el rendimiento cognitivo, el humor y el manejo del estrés, cabe destacar los alimentos ricos en fibra y los enriquecidos en fibra (de alto valor de saciedad), los alimentos con aminoácidos específicos, los alimentos que contienen sustancias excitantes del sistema nervioso (cafeína, ginseng, etc.) y los que contienen sustancias tranquilizantes (melisa) extraídas de plantas.

### 1.1.3. Métodos de obtención de alimentos funcionales

Los alimentos funcionales irrumpieron en el mercado con el objeto de proporcionar a los consumidores la oportunidad de incrementar la ingesta de determinados nutrientes sin necesidad de recurrir al consumo de suplementos alimentarios. Algunas de las características que deben estar presentes en los alimentos para que puedan ser considerados como funcionales implican que estos se consuman de forma habitual o puedan incluirse en la dieta convencional, que su apariencia sea similar a la del alimento original y que contengan algún compuesto natural con capacidad científica probada para reducir el riesgo de padecer enfermedades (Fito *et al.*, 2001b). Adicionalmente, la tecnología empleada en la obtención de alimentos funcionales debería ser segura, sencilla y poco costosa (Cerklewski, 2005). A continuación se describen algunas de las técnicas más empleadas en la producción de alimentos funcionales.

#### 1.1.3.1. Ingeniería genética

Engloba todas las herramientas que permiten la transferencia de genes entre especies diferentes con la finalidad de producir cambios biológicos perdurables en el tiempo e introducir características imposibles de introducir por otras técnicas. La aplicación de las técnicas de ingeniería genética en la obtención de alimentos funcionales ha estado dirigida principalmente hacia el enriquecimiento del perfil lipídico de determinadas semillas oleaginosas en ácidos grasos monoinsaturados y hacia la mejora del valor biológico de las proteínas presentes en legumbres y cereales (IUNS/IUTOX, 2003).

#### 1.1.3.2. Mejoras en las técnicas de cultivo y cría

Incluye sencillas modificaciones en la forma de cultivo de vegetales o de cría de animales, generalmente cambios en la dieta, que aumentan el valor biológico de los alimentos y mejoran su calidad. Entre los alimentos funcionales obtenidos a partir de la producción primaria destacan los huevos enriquecidos con ácidos grasos omega-3, procedentes de gallinas alimentadas con una dieta vegetariana combinada con un producto que se comercializa con el nombre Biotene (Oh *et al.*, 1991), así como la leche y la carne de vacuno con elevado contenido en ácido linoleico, resultantes de la alimentación de las vacas con semillas de lino o aceites de pescado en cantidades considerables (Dhiman *et al.*, 1999).

#### 1.1.3.3. Técnicas de formulación de alimentos

Permiten la obtención de alimentos con propiedades y características específicas por medio de la mezcla directa de

ingredientes, la ingesta de alguno de los cuales deberá proporcionar un beneficio para la salud del consumidor. Inevitablemente, la aplicación de las técnicas de formulación en la obtención de alimentos funcionales da lugar a productos líquidos y reestructurados: leche, yogur, mantequilla, queso, galletas o cereales de desayuno, a los que se les han incorporado vitaminas A, D ó E, minerales como el calcio, el fósforo, el hierro o incluso microorganismos con efecto probiótico.

#### 1.1.3.4. Técnicas de ingeniería de matrices

Conjunto de técnicas que utilizan los conocimientos sobre composición, estructura y propiedades de la matriz sólida estructural de los alimentos naturales de origen vegetal o animal para, sin modificar sustancialmente sus características propias, incluir en ellos componentes activos. Algunas técnicas como la extrusión, la fritura, la cocción, el recubrimiento con films comestibles o las técnicas coloidales ejercen una influencia notable sobre la estructura de los alimentos (Fito *et al.*, 2001a), por lo que su aplicación en determinadas condiciones permitirá introducir cambios en sus propiedades funcionales. Otras técnicas como la encapsulación están siendo utilizadas para resolver problemas tecnológicos derivados de la obtención de alimentos funcionales, tales como la pérdida de aromas asociada a la presencia de ciertas vitaminas y minerales, el descenso en condiciones extremas de la disponibilidad y la estabilidad de determinados nutrientes o el aumento de la capacidad de los compuestos activos incorporados para reaccionar con otros ingredientes presentes en el alimento.

La impregnación a vacío es otra de las técnicas empleadas en ingeniería de matrices que permite, mediante la incorporación de compuestos fisiológicamente activos (básicamente microorganismos

probióticos, minerales y vitaminas) en la disolución de impregnación, modificar la composición de ciertos alimentos de acuerdo a los nuevos requerimientos de estabilidad y calidad, sin alterar su estructura celular inicial (Chiralt *et al.*, 1999; Fito y Chiralt, 2001; Fito *et al.*, 2001a y b). De acuerdo con esto, la impregnación a vacío se ha empleado satisfactoriamente en la obtención de berenjena y piel de naranja enriquecidas con calcio y hierro (Fito *et al.*, 2001b), así como en la inclusión de calcio en la estructura porosa de zanahoria y seta de cardo (Gras *et al.*, 2003). Sin embargo, debido a la elevada porosidad observada en el tejido vegetal, la mayoría de los estudios destinados al enriquecimiento de alimentos estructurados por medio de la técnica de impregnación a vacío se han llevado a cabo con muestras de manzana de diferentes formas y tamaños (Betoret *et al.*, 2003; Barrera *et al.*, 2004; Alzamora *et al.*, 2005; Anino *et al.*, 2006).

La deshidratación osmótica también permite la incorporación de compuestos con actividad fisiológica en las muestras procesadas en condiciones de presión atmosférica. Durante la deshidratación osmótica de diversas frutas y hortalizas, los compuestos fisiológicamente activos se transfieren desde la disolución hipertónica exterior hacia el interior del tejido vegetal mediante un proceso habitualmente controlado por el fenómeno de difusión (Alzamora *et al.*, 2005). Por lo general, la impregnación acoplada al proceso de deshidratación osmótica requiere de mayores tiempos de tratamiento, pero permite alcanzar concentraciones de nutrientes más elevadas al final del mismo. Tradicionalmente, la impregnación a presión atmosférica ha sido empleada en la incorporación de pequeñas concentraciones de calcio con el objeto de mejorar la textura del producto final (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barret, 2000; Domínguez *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*, 2003;

Chardonnet *et al.*, 2003; Ahrné *et al.*, 2003; Smout *et al.*, 2005; Alandes *et al.*, 2006).

En cualquier caso, tanto en el empleo de la impregnación a vacío como de la impregnación a presión atmosférica en la obtención de alimentos funcionales, la selección de la fuente que proporcione un determinado compuesto activo se basa en la consideración de una serie de propiedades, tales como su solubilidad, su concentración en el compuesto activo, su gusto y palatabilidad o la biodisponibilidad del compuesto activo proveído. Las consideraciones económicas son otro factor importante, junto con la idoneidad del tejido para ser sometido a un proceso de impregnación.

## 1.2. EL CALCIO

### 1.2.1. Importancia del calcio en el ser humano

El calcio es un mineral esencial en el cuerpo humano, necesario para el normal crecimiento y desarrollo del esqueleto, los dientes, los nervios y los músculos, así como para regular diversos procesos metabólicos (FAO/WHO, 2002). En la composición elemental del cuerpo humano, el calcio se encuentra en la quinta posición después del oxígeno, el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, representando el 1,9% de su peso. Del contenido total de calcio presente en el cuerpo humano, un 99% se encuentra en el esqueleto, un 1% se distribuye de forma equitativa entre los dientes y los tejidos blandos y sólo un 0,1% se halla en el fluido extracelular. En el esqueleto, el calcio se encuentra en forma de sales y representa el 25% de su peso seco. En el fluido extracelular, el calcio coexiste en forma ionizada ( $\approx 48$  mg/L) y en forma acomplejada ( $\approx 16$  mg/L). La actividad celular y hormonal depende, en gran medida, de la concentración de calcio en forma

ionizada que se encuentre presente en el fluido extracelular. El calcio entra en el fluido extracelular procedente del intestino (absorción) y de los huesos (resorción) y abandona el fluido extracelular a través del tracto gastrointestinal, los riñones y la piel, interviniendo en la formación de los huesos. Diversos receptores de calcio, situados en la glándula paratiroides, controlan la secreción de la hormona paratiroidea, encargada de regular dichos flujos (homeostasis). No obstante, la integridad de este sistema depende en gran medida del contenido en vitamina D. Además, una serie de bombas se encargan de difundir el calcio a través de las membranas de todas las células, manteniendo en el citoplasma una concentración de calcio similar a la encontrada en el fluido extracelular, aunque con un contenido en calcio libre considerablemente inferior. Existe una cantidad adicional de calcio ligado a las proteínas del plasma ( $\approx 32$  mg/L).

Dado que la mayor parte del calcio presente en el cuerpo humano se localiza en los huesos, las mayores demandas de calcio se producen durante los periodos de máximo crecimiento, como son la infancia y la pubertad. También durante la lactancia, debido a que la madre pierde calcio a través de la leche, y durante la vejez, ya que la capacidad del cuerpo humano para absorber calcio disminuye con la edad, resulta de vital importancia garantizar el aporte necesario de dicho mineral. Con esta intención, las autoridades sanitarias de diferentes países establecieron las cantidades óptimas de consumo diario de calcio y definieron niveles específicos para cada grupo de población (tabla I.1). Aún con todo esto, una significativa proporción de la población de los países occidentales no alcanza los niveles recomendados de calcio (Gennari, 2000; Gerstner, 2002), siendo los hábitos alimentarios deficientes (dietas ricas en grasas y azúcares, pero pobres en nutrientes), junto con la falta de ejercicio, las principales responsables de esta situación (Merck, 2006). Como

consecuencia de este bajo consumo de calcio, aumenta el riesgo de padecer osteoporosis (los huesos pierden densidad y se vuelven más propensos a la fractura), hipertensión (directamente relacionada con la incidencia de enfermedades coronarias) y cáncer de colon. Un bajo nivel sérico de calcio en sangre y tejidos también puede causar hipocalcemia (sensación de cosquilleo e insensibilidad junto con contracciones musculares que, en casos severos, pueden derivar en espasmos musculares).

**Tabla I.1.** Recomendaciones sobre la ingesta diaria de calcio (mg/día) en los distintos grupos de población de diferentes países (FAO/WHO, 2002).

|                                       | Australia (1991) | EU (1993) | USA y Canadá (1997) |
|---------------------------------------|------------------|-----------|---------------------|
| Gestación (3 <sup>er</sup> trimestre) | 1100             | 700       | 1000-1300           |
| Lactación                             | 1200             | 1250      | 1000-1300           |
| Infancia (0-11 meses)                 | 300-500          | 525       | 210-270             |
| Niñez (1-8 años)                      | 530-800          | 350-550   | 500-800             |
| Adolescencia (9-18 años):             |                  |           |                     |
| Chicos                                | 1000-1200        | 1000      | 1300                |
| Chicas                                | 800-1000         | 800       | 1300                |
| Madurez (19-50 años):                 |                  |           |                     |
| Hombres                               | 800              | 700       | 1000                |
| Mujeres                               | 800              | 700       | 1000                |
| Vejez (> 50 años):                    |                  |           |                     |
| Hombres                               | 800              | 700       | 1200                |
| Mujeres                               | 1000             | 700       | 1200                |

Existen distintas opciones para evitar la deficiencia de calcio mediante el incremento del consumo diario de este mineral. Una dieta balanceada que cuente con alimentos ricos en calcio, como la leche y sus derivados (fundamentalmente quesos y yogures) y ciertos vegetales (brócoli, col y legumbres), es la mejor solución. De lo

contrario, el organismo se vería obligado a extraer de los huesos el 1% del calcio necesario para la transmisión de los impulsos nerviosos, la contracción muscular, la coagulación de la sangre y el buen funcionamiento del corazón. El pescado (fundamentalmente la sardina y el salmón) y los huevos también proporcionan cantidades importantes de calcio. Otros alimentos ricos en este mineral son los cereales integrales (especialmente la avena) y los frutos secos (el mismo peso de almendras que de leche proporciona más del doble del calcio). Por otro lado, existe un elevado número de sustancias que pueden entorpecer la absorción de calcio (Kamchan *et al.*, 2004). El ácido fítico, presente en la fibra de cereales integrales y vegetales crudos, es una de ellas. El ácido urónico, un componente de la fibra dietética, el ácido oxálico, que se encuentra en ciertas frutas y vegetales, y las grasas saturadas también pueden incrementar las pérdidas de calcio. Del mismo modo, la falta de vitamina D, esencial para una apropiada absorción de calcio desde el intestino y para su transporte en el cuerpo, se ha visto relacionada con el ablandamiento de los huesos.

Otra posibilidad para evitar la deficiencia de calcio mediante el incremento del consumo diario de este mineral consiste en tomar suplementos de calcio o alimentos comunes fortificados con calcio. Prácticamente todo tipo de bebidas, como el agua mineral, la leche, las bebidas energéticas, los néctares y los zumos, ya disponen de una línea de productos fortificados. Entre los ingredientes que se utilizan comercialmente como fuente de calcio se encuentran sales orgánicas, como el citrato tricálcico, el lactato de calcio, el lactato-gluconato de calcio o el gluconato de calcio, y sales inorgánicas, como el carbonato de calcio y el fosfato de calcio. En el caso concreto del lactato de calcio, éste se provee como un pentahidrato, conteniendo un 13% de calcio. Al mostrar buenas propiedades de solubilidad, es el más

utilizado en bebidas clarificadas destinadas a suministrar los niveles necesarios de calcio (Gerstner, 2002). Además, por sus propiedades óptimas en cuanto a sabor y palatabilidad (sólo imparte cierto amargor o notas lácteas en altas concentraciones), así como por su elevada biodisponibilidad, se ha escogido el lactato cálcico como fuente de calcio para el desarrollo de los productos obtenidos en este trabajo.

### 1.2.2. Importancia del calcio en la fisiología vegetal

El calcio puede actuar bajo dos formas en las plantas: como componente estructural de las paredes y membranas celulares y como cofactor de varios enzimas (Barceló *et al.*, 1992).

La mayor parte del calcio contenido en las células vegetales (hasta un 70%) se encuentra inmovilizado en la pared celular y en la membrana plasmática (Mazliak, 1976; Chardonnet *et al.*, 2003), interviniendo en los procesos de senescencia y maduración. En la pared celular, el calcio transfiere rigidez mediante la formación de enlaces entre las pectinas ácidas de la lámina media, donde se fija en forma de pectato cálcico. Por otra parte, por su facilidad para establecer enlaces reversibles, el calcio desempeña un papel importante en la formación y mantenimiento de las membranas celulares y de las estructuras lipídicas. En efecto, una concentración deficitaria en calcio podría estar asociada con un profundo deterioro de las membranas (Marinos, 1962) o con la alteración de una gran cantidad de actividades fisiológicas específicamente asociadas con la función de la membrana, como la puesta en marcha del transporte activo de algunos iones a través de las membranas (Hanson, 1983).

La pared celular vegetal, es una estructura dinámica formada por polisacáridos (hemicelulosa, celulosa y compuestos peptídicos), iones,

proteínas (principalmente glicoproteínas) y compuestos fenólicos, cuyas propiedades pueden cambiar en respuesta a diversos cambios en el entorno que la rodea. Durante el proceso de maduración, por ejemplo, el incremento en la solubilidad de los carbohidratos presentes en la pared celular debido a la acción de algunas enzimas, como la poligalacturonasa y la pectinmetilesterasa, puede dar lugar a un ablandamiento del tejido y a la consiguiente pérdida de calidad del fruto. Sin embargo, diversos estudios ponen de manifiesto que el tratamiento con calcio de los frutos recolectados mediante inmersión, infiltración a vacío, infiltración a altas presiones o la aplicación de recubrimientos retrasa la senescencia y aumenta la firmeza de los frutos tratados, los cuales resultan menos susceptibles de padecer alguna enfermedad durante su almacenamiento (Scott y Wills, 1977; Singh *et al.*, 1981; Kovacs *et al.*, 1988; Glenn *et al.*, 1988; Lester y Grusak, 1999; Huang *et al.*, 2005; Manganaris *et al.*, 2007). Como se ha comentado anteriormente, el calcio aplicado penetra a través de la cutícula de los frutos e interacciona con los ácidos carboxílicos liberados durante la desesterificación enzimática de las pectinas, formando enlaces divalentes entre los residuos de ácido galacturónico pertenecientes a moléculas de pectinas adyacentes (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Alandes *et al.*, 2006). Según el modelo de "caja de huevos" (figura I.1) (Brett y Waldron, 1990; Messiaen *et al.*, 1993), la asociación entre las pectinas de bajo grado de metilación y los iones de calcio provoca la formación de estructuras poliméricas con alta reticulación, dificultando el acceso a los compuestos de la pared celular por parte de los enzimas hidrolíticos producidos por los hongos patógenos responsables de la pudrición y reduciendo el grado de separación celular. Por otra parte, se ha constatado que los frutos tratados con concentraciones moderadas de calcio retienen una mayor cantidad de clorofila en la piel y presentan una reducción en su

tasa respiratoria, en la evolución del etileno y en su permeabilidad al agua (Glenn *et al.*, 1988). Estos aspectos, junto al menor grado de degradación observado en los fosfolípidos, las proteínas y la actividad de las ATP-etasas presentes en la membrana plasmática, refuerzan la idea de que la capacidad del calcio para retrasar la senescencia de los frutos se debe, en parte, a su efecto sobre la integridad de la membrana celular (Lester, 1996). De acuerdo a estudios realizados por diversos autores (Krebs *et al.*, 1979; Paliyath *et al.*, 1984; Lester, 1996), el calcio puede inducir cambios en la distribución de la bicapa lipídica de la membrana (reduciendo el ratio entre el contenido en esteroides libres y el contenido en fosfolípidos y aumentando el porcentaje en ácidos grasos insaturados) y alterar la fluidez de la misma. De esta forma, los iones de calcio también contribuyen a la firmeza del tejido mediante la estabilización de la membrana plasmática y el mantenimiento o aumento de la presión de turgencia en el interior de la célula (Mignani *et al.*, 1995).

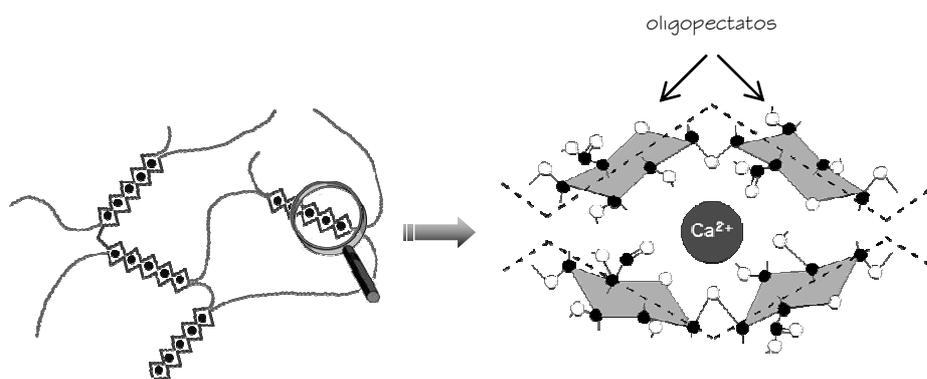


Figura I.1. Interacción del calcio con las pectinas de la pared celular: modelo de "caja de huevos" (adaptado de Prat *et al.*, 2002).

Por su relevante papel en el mantenimiento de la firmeza de las estructuras vegetales y dado que la firmeza de las frutas y hortalizas representa un importante criterio de calidad organoléptica que condiciona su aceptación por parte de los consumidores, además de su habilidad para ser almacenadas, la aplicación de calcio en los procesos industriales agroalimentarios no se limita únicamente a los tratamientos postcosecha de piezas enteras. De hecho, el cloruro cálcico se emplea comúnmente como aditivo en la fabricación de tomates y pimientos en conserva, así como en la elaboración de encurtidos de pepinillos (Luna-Guzmán y Barrett, 2000). Otros productos en los que se emplean habitualmente tratamientos con calcio en el mantenimiento o la mejora de la firmeza son las frutas y hortalizas mínimamente procesadas (Lester, 1996; Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barrett, 2000; Rocculi *et al.*, 2004; Smout *et al.*, 2005; Martín-Diana *et al.*, 2005; Alandes *et al.*, 2006). En estos casos resulta de vital importancia que el tratamiento aplicado no afecte negativamente al aspecto externo del producto, ya que éste es el primer atributo de calidad percibido por los consumidores. La inmersión de las muestras en una disolución que contenga una sal de calcio previamente a su deshidratación osmótica (Rodrigues *et al.*, 2003; Gerschenson *et al.*, 2001; Quiles *et al.*, 2004) o a su secado con una corriente de aire caliente (Domínguez *et al.*, 2001; Erle y Schubert, 2001; Ahrné *et al.*, 2003; Lewicki y Jakubczyk, 2004) también ha sido demostrada como una técnica eficaz en el mantenimiento de la estructura de los productos durante su procesado. En general, esta capacidad de los iones de calcio para interaccionar con la matriz celular vegetal se ve favorecida por la aplicación de un tratamiento térmico suave (55-70 °C) (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barrett, 2000; Ahrné *et al.*, 2003; Smout *et al.*, 2005). Al parecer, este efecto beneficioso se

debe a la activación del enzima pectinmetilesterasa, responsable de la liberación de ácidos pécticos que contienen nuevos grupos carboxilo disponibles para formar complejos con los iones de calcio, ya sean endógenos o añadidos. Sin embargo, la aplicación del calcio por encima de un umbral determinado de concentración puede producir un efecto contrario, acelerando el proceso de senescencia de los tejidos tratados mediante una mayor degradación de la bicapa lipídica de la membrana plasmática y la pérdida de la presión de turgor por parte de la célula (Cheour *et al.*, 1992; Lester, 1996; Huang *et al.*, 2005; Martín-Diana *et al.*, 2005; Manganaris *et al.*, 2007; Torres, 2007).

### I.3. OPERACIONES UNITARIAS EMPLEADAS EN ESTE ESTUDIO

#### I.3.1. Impregnación a vacío

La impregnación a vacío (IV) es una operación unitaria que permite intercambiar parcialmente el gas ocluido en la estructura porosa de un alimento por una fase líquida externa en contacto con él (Fito y Chiralt, 2001), siendo el Mecanismo Hidrodinámico (HDM) el principal implicado en esta operación (Fito y Pastor, 1994). En una primera etapa, la imposición de una presión de vacío (50-100 mbar) al sistema durante un breve periodo de tiempo promueve la expansión del gas interno y su flujo hacia el exterior del producto, pudiendo arrastrar parte del líquido nativo con él. En una segunda etapa, la restauración de la presión atmosférica comprime el gas restante en los poros y favorece el flujo del líquido externo hacia el interior de la estructura porosa.

Como se ha comentado anteriormente, la impregnación a vacío es una de las técnicas de ingeniería de matrices que permite, mediante

la incorporación de algunos solutos en la disolución de impregnación, modificar la composición de determinados alimentos de acuerdo a los nuevos requerimientos nutricionales, de estabilidad, y calidad, sin alterar su estructura celular inicial (Fito *et al.*, 1996; Chiralt *et al.*, 1999). Como consecuencia de estos cambios, el comportamiento de los productos impregnados se puede ver afectado durante operaciones posteriores destinadas a su estabilización. Por ejemplo, el incremento en la densidad que experimentan los productos impregnados como consecuencia de la sustitución del gas ocluido en los poros por líquido, modifica el valor de su conductividad térmica (Martínez-Monzó *et al.*, 2000). Las propiedades dieléctricas del alimento impregnado también difieren de las del alimento original y, en consecuencia, su comportamiento en los tratamientos con microondas (Bilbao, 2002; Martín, 2002; Bilbao *et al.*, 2005; Contreras *et al.*, 2005; Contreras, 2006; Martín-Esparza *et al.*, 2006). La cinética del transporte de materia durante los procesos de deshidratación osmótica (OD) y secado por aire caliente, así como las propiedades del producto final, también se ven afectados por la aplicación previa de una operación de impregnación a vacío (Escriche *et al.*, 2000; Cháfer *et al.*, 2001; Giraldo *et al.*, 2003; Andrés *et al.*, 2004; Chiralt y Talens, 2005; Ceballos, 2006). En algunos procesos de salado y confitado, la aplicación de un pulso de vacío al comienzo del mismo ha permitido acortar los tiempos de procesado, mejorar las propiedades organolépticas del producto final e incluso mejorar el rendimiento del proceso (Guamis *et al.*, 1997; González *et al.*, 1999; Barat *et al.*, 2002). El estudio de la tasa respiratoria de las muestras impregnadas durante el almacenamiento también pone de manifiesto un efecto importante de la operación de impregnación a vacío sobre su actividad bioquímica y, en consecuencia, sobre su vida útil (Castelló *et al.*, 2006; Ceballos, 2006; Torres, 2007).

### 1.3.2. Deshidratación osmótica

La operación de deshidratación osmótica consiste en la inmersión de un alimento con estructura celular, entero o en piezas, en una disolución acuosa de alta concentración en solutos (denominada disolución osmótica) con la finalidad de extraer agua del alimento (hasta un máximo de un 50%) y extender su vida útil (Ponting *et al.*, 1966). Durante este proceso tienen lugar, al menos, dos flujos principales simultáneos y en contracorriente: uno de agua, del alimento a la disolución, y otro de solutos, de la disolución al alimento, debido al gradiente de potencial químico existente a un lado y otro de las membranas semipermeables que integran el tejido parequimático del alimento. Existe un tercer flujo, mucho menos intenso, desde el producto a la disolución osmótica, de sólidos solubles nativos (minerales, ácidos, vitaminas,...). Por lo general, este flujo no se tiene en cuenta en el estudio de esta operación por ser cuantitativamente despreciable, aunque resulte esencial en lo que a calidad organoléptica y nutricional se refiere (Torregiani *et al.*, 1987; Lericci *et al.*, 1985; Raoult-Wack *et al.*, 1991).

A pesar del nombre de la operación, el transporte de materia que tiene lugar durante la deshidratación osmótica no se debe únicamente al mecanismo osmótico, sino que también pueden intervenir de forma acoplada otros mecanismos de transporte, tales como el mecanismo difusional, el mecanismo turbulento o el mecanismo activo, además del mecanismo hidrodinámico (promovido por gradientes de presión, así como por fenómenos de contracción y relajación de la estructura) y el transporte asociado a procesos de evaporación/condensación.

Entre las principales aplicaciones de la deshidratación osmótica cabe destacar su empleo en la elaboración de alimentos de humedad

intermedia, alimentos auto conservables, productos semiconfitados y productos semielaborados, representando una excelente posibilidad para la exportación y aprovechamiento de frutas tropicales (Alzamora *et al.*, 2004). Además, su utilización previa a otros métodos o procesos de conservación permite que los productos prolonguen su periodo de almacenamiento, preservando el color, el sabor y la textura. Esto ha sido demostrado cuando ha sido utilizada como paso previo al secado a vacío (Ponting *et al.*, 1966; Mazza, 1983 y Lericci *et al.*, 1988), a la pasteurización (Andreotti *et al.*, 1985), a la congelación (Ponting *et al.*, 1966; Huxoll, 1982), a la liofilización (Hawkes y Flink, 1978) o como método para incorporar carbohidratos, vitaminas, saborizantes,... a la estructura de un alimento sólido y poroso (Martínez-Monzó *et al.*, 1998). Por otra parte, la deshidratación osmótica presenta una serie de ventajas frente a otras técnicas de secado convencionales, como son el bajo consumo de energía, la mayor conservación del contenido en nutrientes y la prevención de la alteración del sabor y el color asociada al pardeamiento enzimático.

### 1.3.3. *Secado por aire caliente*

El secado por aire caliente se define como la operación unitaria por la que el agua que contiene un sólido o una disolución se transfiere a la fase fluida que lo rodea debido al gradiente de potencial químico existente entre ambas fases (Fito *et al.*, 1998). Durante el secado por aire caliente, el calor se transmite por convección, desde el aire de secado hasta la superficie del alimento, y por conducción, desde la superficie del alimento hasta su interior. La fuerza impulsora para la transferencia de materia por el interior del alimento es el gradiente de potencial químico entre el interior, más

húmedo, y la superficie, más seca por estar en contacto con el aire de secado.

En comparación con la deshidratación osmótica, el secado por aire caliente supone una mayor reducción del volumen de las muestras lo que, junto al empleo de elevadas temperaturas, puede ocasionar un colapso en la estructura del alimento, directamente relacionado con una menor capacidad de rehidratación, así como con una mayor pérdida, entre otros, de color y de valor nutritivo (Sigge *et al* 1999; Ramesh *et al.*, 2001). Frecuentemente, el secado por aire caliente se aplica de forma combinada con el calentamiento por microondas. De esta forma se promueve el aprovechamiento de la energía aplicada, por lo que el calentamiento resulta más rápido y el proceso más eficiente (Bilbao, 2002). En este caso, la mayor parte del agua se evapora antes de abandonar el alimento y el gradiente de presión generado es el que promueve el transporte de materia por el interior del mismo (Barbosa-Cánovas y Vega-Mercado, 2000).

#### 1.3.4. Rehidratación

La rehidratación es un proceso complejo destinado a restablecer las propiedades del producto fresco mediante el contacto entre el alimento deshidratado y una fase líquida. Si los pretratamientos realizados antes del secado y el secado mismo no causaran ningún cambio en la estructura del material, la operación de rehidratación podría ser considerada como una operación inversa a la de deshidratación. Sin embargo, muchos de los cambios que tienen lugar durante el secado son irreversibles, pudiendo ser estudiada la rehidratación como una medida de los daños causado por el pretratamiento y por el secado en sí (Lewiki, 1998).

Como se ha comentado anteriormente, la transferencia de materia en los procesos de deshidratación supone una gran reducción del volumen de la muestra debido a la pérdida de agua del protoplasto (Seguí *et al.*, 2006). Como consecuencia, las células se deforman originando formas irregulares unidas por sus puntos de unión (Bilbao, 2002). Este proceso permite almacenar gran cantidad de energía en forma de tensión mecánica, cuya liberación cuando la muestra está sumergida en una fase líquida causará la relajación de la estructura y, por tanto, la recuperación del volumen y el aumento de masa. Un comportamiento similar se ha observado durante la deshidratación osmótica de cilindros de manzana en condiciones próximas al equilibrio termodinámico (Barat, 1998).

En otras ocasiones, el encogimiento del protoplasto debido a la salida de agua desde su interior se traduce en una rotura de las uniones entre células contiguas o entre la membrana plasmática y la pared celular (plasmólisis), dando lugar a deformaciones irreversibles que afectarán en gran medida a la capacidad de rehidratación del tejido procesado.

Entre las variables que afectan la cinética de recuperación de volumen y el nivel de volumen recuperado cabe destacar las características propias del tejido y las condiciones específicas de deshidratación. En cualquier caso, el control de estos fenómenos representa una herramienta útil en la mejora de la calidad, estabilidad y propiedades nutricionales de los productos rehidratados.

#### 1.4. MECANISMOS IMPLICADOS EN EL TRANSPORTE DE MATERIA DURANTE LA DESHIDRATACIÓN DE TEJIDOS VEGETALES

Antes de explicar los mecanismos implicados en el transporte de materia que tiene lugar durante la deshidratación de los tejidos

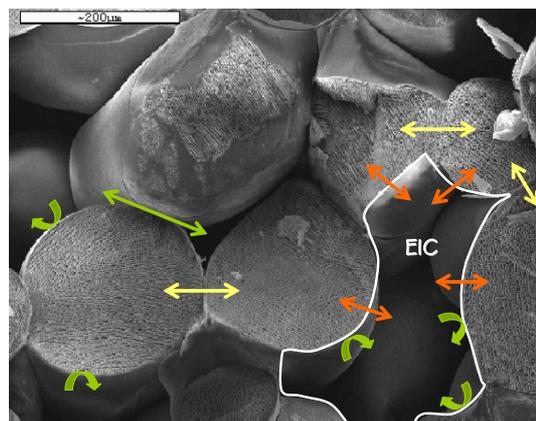
vegetales sería conveniente describir la estructura de las células que integran el tejido parenquimático.

Tal y como lo describen Chiralt y Fito (2003), la célula vegetal típica se compone de una pared celular que rodea el protoplasma, a su vez delimitado por la membrana plasmática (plasmalema). El protoplasma es una disolución acuosa coloidal de proteínas y otros compuestos orgánicos e inorgánicos. El protoplasma está formado por el núcleo y el citoplasma que, rodeados por la membrana plasmática, constituyen el protoplasto. La membrana plasmática es una doble capa fosfolipídica donde se alojan proteínas responsables de controlar el transporte de agua y solutos entre el protoplasma y el medio que lo rodea, permitiendo que pequeñas moléculas (como el agua) puedan atravesarla, pero restringiendo la transferencia de grandes moléculas (como la sacarosa). Otra membrana, el tonoplasto que separa la vacuola del resto del citoplasma, también presenta funciones de selectividad. La pared celular que rodea todas las células vegetales está compuesta fundamentalmente por microfibrillas de celulosa (responsables de la forma y estructura mecánica de la pared celular) embebidas en una matriz amorfa de polisacáridos (donde tiene lugar la absorción de agua y el encogimiento). La pared celular, que carece de funciones de selectividad, otorga rigidez y protección a la célula. Entre las paredes de las células adyacentes se encuentra la lámina media, formada por pectatos de calcio y magnesio, lignina u otros compuestos con propiedades cementantes que colaboran con la adhesión entre células. Otras estructuras, los plasmodesmos, son unidades continuas de citoplasma que atraviesan las paredes celulares y mantienen interconectadas las células contiguas. Los espacios intercelulares (EIC) creados entre células vecinas pueden encontrarse llenos de líquido o de aire.

Conforme a esta estructura típica de la célula vegetal, existen tres vías por las que un soluto o solvente puede ser transportado a través del tejido parenquimático (figura I.2) (Le Maguer, 1997):

- *Transporte apoplástico*. Tiene lugar en el exterior de la membrana celular e implica la difusión de moléculas en la pared celular y los espacios intercelulares (EIC).
- *Transporte simplástico*. Ocurre en el interior del plasmalema como consecuencia del movimiento de las moléculas de una célula a otra por medio de los plasmodesmos.
- *Transporte transmembrana*. Transporte promovido por el mecanismo osmótico a través de la membrana plasmática y también a través del tonoplasto (o membrana vacuolar) entre el interior celular y los espacios intercelulares.

Algunos estudios apuntan la existencia de una cuarta vía de transporte que implica la incorporación en el interior de la célula del medio externo mediante la formación de vesículas en la membrana plasmática en respuesta al estrés osmótico (Chiralt y Fito, 2003).



**Figura I.2.** Tipos de transporte en tejidos vegetales: apoplástico (flechas verdes), simplástico (flechas amarillas) y transmembrana (flechas naranjas).

De acuerdo a lo expuesto en los párrafos anteriores y a los resultados obtenidos en diversos estudios llevadas a cabo con tejidos vegetales, el transporte de materia asociado a las operaciones de deshidratación no puede deberse únicamente a mecanismos dependientes de gradientes de concentración (o pseudodifusionales) y que comprenden el transporte transmembrana (osmótico) y el transporte difusional en los espacios no compartimentados. En efecto, la complejidad de las estructuras vegetales, así como su diferente respuesta frente a las operaciones de deshidratación (Chiralt y Fito, 2003), sugieren la intervención de otros mecanismos que promueven la transferencia global de materia a nivel macroscópico. De este modo se definen los mecanismos hidrodinámicos, dependientes de gradientes de presión impuestos o generados en el sistema, y se pone de manifiesto el acoplamiento existente entre el transporte de materia y los fenómenos de deformación-relajación de la estructura.

Basándonos en la termodinámica de los procesos irreversibles, la fuerza impulsora que promueve la transferencia de materia durante el procesado de un tejido vegetal es el gradiente de potencial químico de cada uno de los componentes transportados ( $\Delta\mu_i$ ) (Barat *et al.*, 1998; Betoret, 2006; Seguí *et al.*, 2006) (ecuación I.1). Según esto, la energía molar parcial disponible para el transporte espontáneo de un mol de componente  $i$  entre dos puntos del sistema estará condicionada por el gradiente de actividad del componente  $i$  existente entre dichos puntos (primer término de la ecuación I.1), el gradiente de presión (segundo término de la ecuación I.1) y la contribución de la energía molar parcial empleada en deformar la estructura, tanto de forma elástica y reversible como en forma de roturas o deformaciones irreversibles (tercer término de la ecuación I.1). De acuerdo con esto, los cambios estructurales que tienen lugar durante el procesado de los tejidos vegetales actúan como fuerzas impulsoras

que promueven el transporte de materia por medio de mecanismos no difusionales.

$$\Delta\mu_i = RT \ln \left( \frac{a_{i\text{INT}}}{a_{i\text{EXT}}} \right) + \bar{V}_i (P_{\text{INT}} - P_{\text{EXT}}) - \bar{V}_i (\Delta P_D + \Delta P_R) \quad \text{ecuación 1.1}$$

donde  $\bar{V}_i$  es el volumen parcial molar del componente  $i$ ,  $P_{\text{INT}}$  y  $P_{\text{EXT}}$  son los valores de la presión en el interior y en el exterior del sistema, respectivamente,  $\bar{V}_i \cdot \Delta P_D$  es la energía molar empleada en deformar estructuras de forma elástica y reversible y  $\bar{V}_i \cdot \Delta P_R$  es la energía disipada en roturas y/o deformaciones irreversibles.

Sin embargo, los modelos empleados tradicionalmente en el estudio cinético del transporte de materia a través de los tejidos vegetales tienden a simplificar la complejidad y heterogeneidad inherentes a los materiales biológicos. Para ser más precisos, habitualmente se considera el alimento como un sistema isótropo, homogéneo y continuo, con un máximo de tres componentes distribuidos en una o dos fases diferentes (Crank, 1975). Además, se suele aplicar a los alimentos con estructura coloidal o celular, que se encuentran muy alejados del equilibrio termodinámico, ecuaciones termodinámicas y cinéticas deducidas para describir el transporte por difusión en sistemas gaseosos ideales o líquidos que se encuentran en una situación próxima al equilibrio (Bird *et al.*, 2002).

Durante el proceso de deshidratación de los tejidos vegetales, de acuerdo a la termodinámica de los procesos irreversibles, el gradiente de potencial químico de agua ( $\Delta\mu_w$ ) existente entre el fluido extracelular y el medio que lo rodea promovería un transporte de agua por difusión desde el líquido extracelular (donde el potencial químico del agua es mayor) hacia el medio que lo rodea (donde el

potencial químico es menor) y dentro del líquido extracelular, en el sentido de los potenciales químicos de agua decrecientes. En esta primera etapa del proceso, la estructura de las células apenas se ve alterada. Conforme se elimina el agua desde el líquido extracelular, el potencial químico del agua en el líquido extracelular disminuye, pudiendo alcanzar valores inferiores a los del potencial químico del agua en el interior de la célula. Cuando se da esta situación, el agua contenida en la célula puede atravesar la membrana plasmática por un mecanismo osmótico e incorporarse al fluido extracelular, desde donde será eliminada por difusión. A medida que sale el agua desde el interior de las células, éstas perderán su turgor y empezarán a deformarse, con el consiguiente consumo de energía. Como se ha comentado anteriormente, la energía empleada en deformaciones reversibles se podrá emplear en el transporte de materia cuando la estructura se relaje. Por el contrario, la energía empleada en la deformación irreversible del conjunto membrana-pared o en la rotura de las uniones entre la membrana plasmática y la pared celular y entre las paredes celulares de células contiguas se perderá de forma definitiva.



## II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO



## II.1. OBJETIVOS

### II.1.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo consiste en estudiar el efecto que la cantidad de calcio incorporada en la estructura porosa de láminas de manzana (var. Granny Smith) mediante la técnica de impregnación a vacío ejerce sobre la cinética de deshidratación osmótica (conducente a la obtención de productos de humedad intermedia) y secado por aire caliente (conducente a la obtención de productos de humedad baja) en diferentes condiciones, así como sobre algunos aspectos relacionados con la calidad del producto final (fundamentalmente la composición de su fase líquida, la integridad del tejido celular y sus propiedades mecánicas) para, de esta forma, poder establecer las condiciones óptimas de procesado.

### II.1.2. Objetivos específicos

- Verificar la utilidad de la técnica de impregnación a vacío con una disolución isotónica enriquecida en lactato cálcico para la incorporación de calcio en la estructura porosa del tejido parenquimático de manzana (var. Granny Smith).
- A partir de los resultados obtenidos en las experiencias de estabilización por deshidratación osmótica, evaluar el efecto que la temperatura y la cantidad de calcio incorporada en la matriz estructural de láminas de manzana (var. Granny Smith) mediante la técnica de impregnación a vacío ejercen sobre la cinética de transferencia de agua, sólidos solubles y calcio.

- En las experiencias de estabilización por deshidratación osmótica, estudiar la posibilidad de reducir las pérdidas del calcio incorporado en las muestras impregnadas mediante la adición de una pequeña cantidad del citado mineral en la disolución osmótica.
- A partir de los resultados obtenidos en las experiencias de estabilización por secado convectivo, evaluar el efecto que la temperatura del aire de secado y la cantidad de calcio incorporada en la matriz estructural de láminas de manzana (var. Granny Smith) mediante la técnica de impregnación a vacío ejercen sobre la cinética de pérdida de agua.
- Analizar los resultados obtenidos en las experiencias de secado por aire caliente utilizando diferentes modelos:
  - modelos termodinámicos que permitan cuantificar el efecto del calcio sobre la estructura del producto mediante la estimación de la energía empleada en deformaciones reversibles e irreversibles.
  - modelos empíricos que permitan predecir con exactitud la humedad de las muestras en función de las distintas variables analizadas.
- Estudiar el proceso de rehidratación de las muestras deshidratadas como medida de los daños causados en el tejido durante el proceso de secado convectivo.
- Obtener un modelo que permita predecir el comportamiento de las muestras durante su rehidratación en función de la cantidad de calcio incorporada en su estructura porosa y de la temperatura del aire de secado.
- Constatar, mediante el análisis de las propiedades mecánicas de las muestras frescas, impregnadas y procesadas, las alteraciones inducidas a nivel celular durante cada una de

las operaciones unitarias estudiadas, así como la capacidad del ión calcio para interaccionar con la matriz celular vegetal.

## II.2. PLAN DE TRABAJO

A continuación se detallan las experiencias que, tras la revisión bibliográfica necesaria para recopilar toda la información existente en el ámbito de la impregnación a vacío, la deshidratación osmótica y el secado por aire caliente de alimentos con estructura celular, se propusieron para la consecución de los objetivos antes mencionados.

- Experiencias de deshidratación osmótica de láminas de manzana (var. Granny Smith), de 10 mm de espesor, frescas e impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa de diferente concentración en calcio (0, 5,75 y 11,5 g/L), por inmersión durante 180 minutos, a presión atmosférica, en una disolución osmótica de sacarosa de 55 Brix, con y sin adición de un 1% de lactato cálcico, a diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C):
  - análisis cinético de los cambios de volumen y composición de las muestras procesadas.
  - análisis microestructural y de las propiedades mecánicas de las muestras procesadas.
- Experiencias de deshidratación osmótica de láminas de manzana fresca (var. Granny Smith), de 20 mm de espesor, por inmersión durante 33 horas, a presión atmosférica, en una disolución osmótica de sacarosa de 55 Brix, con y sin adición de un 1% de lactato cálcico, a 30 °C:
  - estudio de los perfiles de concentración.
- Experiencias de secado convectivo de láminas de manzana (var. Granny Smith), de 10 mm de espesor, frescas e

impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa de diferente concentración en calcio (0, 5,75 y 11,5 g/L), por contacto con una corriente de aire a diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C) hasta un nivel de humedad del 10%:

- análisis cinético del proceso mediante la aplicación de modelos empíricos y termodinámicos.
  - análisis de las propiedades mecánicas de las muestras procesadas.
- Experiencias de rehidratación de las muestras deshidratadas con aire caliente hasta un 10% de humedad por inmersión en 1000 mL de agua destilada a 30 °C durante 9 horas:
- análisis cinético del proceso.
  - análisis de las propiedades mecánicas de las muestras procesadas.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS



### III.1. MATERIA PRIMA

Como materia prima se emplearon manzanas de la variedad Granny Smith (adquiridas en un supermercado local), seleccionadas por su disponibilidad a lo largo del año y por su baja variabilidad, tanto en una misma pieza de fruta como entre diferentes piezas pertenecientes al mismo lote. Además, por su elevada porosidad, estas frutas resultan especialmente adecuadas para ser sometidas a procesos de impregnación a vacío.

En todas las experiencias, las manzanas fueron lavadas, cortadas en láminas de 10 mm de espesor en la dirección perpendicular al eje longitudinal y descorazonadas con un sacabocados de acero de 22 mm de diámetro. Únicamente en las experiencias conducentes al estudio cinético de la deshidratación osmótica a través del análisis de los perfiles de concentración se trabajó con láminas de 20 mm de espesor, procedentes de la zona ecuatorial de la manzana. En ningún caso se eliminó la piel de las láminas para evitar transferencias de materia a través de la superficie lateral y así poder asumir un flujo de materia unidireccional. Todas las manzanas empleadas en una misma serie experimental procedieron del mismo lote de compra, escogido de acuerdo a su tamaño, forma y estado de madurez.

### III.2. DISOLUCIONES

#### III.2.1. Disoluciones de impregnación

En todos los ensayos de impregnación a vacío llevados a cabo se emplearon disoluciones acuosas de sacarosa, isotónicas con la fruta empleada ( $a_w = 0,986 \pm 0,003$ ). Además, con el fin de incorporar

calcio en la matriz estructural de las láminas de manzana, se incluyó en su composición una sal de uso alimentario, concretamente el lactato cálcico 5-hidrato (PANREAC QUÍMICA S.A., Barcelona, España), seleccionada por sus atributos sensoriales, su solubilidad, su contenido en calcio ( $\approx 13\%$ ) y la biodisponibilidad del citado mineral. La concentración de sal presente en la disolución de impregnación se calculó teniendo en cuenta la cantidad de calcio presente en la fruta fresca ( $x^{\text{Ca}}_0 = 2,8 \pm 0,7 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ), así como la concentración de calcio que se deseaba tuviera el producto impregnado. Para ello se empleó la ecuación propuesta por Fito *et al.*, (2001a) (ecuación III.1) y se estableció que la cantidad de calcio presente en 200 g de manzana recién impregnada fuera del orden de un 20% ( $x^{\text{Ca}}_{\text{IV}} = 0,0008 \text{ g/g}$ , en el caso de las muestras impregnadas con la disolución sac+20% CDR Ca) o de un 40% ( $x^{\text{Ca}}_{\text{IV}} = 0,0016 \text{ g/g}$ , en el caso de las muestras impregnadas con la disolución sac+40% CDR Ca) de la Cantidad Diaria Recomendada de dicho mineral para un individuo adulto (800 mg/día) (IOM, 1997).

$$x^{\text{Ca}}_{\text{IV}} = \frac{x^{\text{Ca}}_0 + X(\rho_{\text{dis}} / \rho_f)y^{\text{Ca}}}{1 + X(\rho_{\text{dis}} / \rho_f)} \quad \text{ecuación III.1}$$

donde,

- $x^{\text{Ca}}_0$  : fracción másica de calcio en la manzana fresca (g/g)
- $x^{\text{Ca}}_{\text{IV}}$  : fracción másica de calcio en la manzana impregnada (g/g)
- $y^{\text{Ca}}$  : fracción másica de calcio en la disolución de impregnación (g/g)
- $\rho_{\text{dis}}$  : densidad de la disolución de impregnación ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $\rho_f$  : densidad aparente de la fruta fresca =  $0,864 \pm 0,03 \text{ g}/\text{cm}^3$
- X : fracción volumétrica de la manzana fresca inicial que puede ser impregnada con la disolución exterior ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

En la tabla III.1 se especifica la densidad y la composición de cada una de las disoluciones de impregnación empleadas, calculada tras considerar que, según Salvatori *et al.*, (1998), entorno a un 15% de la fracción volumétrica del producto inicial podía ser impregnado con la disolución exterior ( $X = 0,15 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ). En todos los ensayos de impregnación a vacío llevados a cabo, la relación entre la masa inicial de fruta y la masa de la disolución exterior fue 1/20.

Tabla III.1. Composición de las disoluciones de impregnación empleadas.

| <b>disolución</b>     | <b>sacarosa (g/L)</b> | <b>sal de calcio (g/L)</b> | <b><math>\rho_{\text{dis}}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b> |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------|--|
| <b>sac</b>            | 215,68                | 0                          | 1,0784 (0,0009)  |
| <b>sac+20% CDR Ca</b> | 112,29                | 44,22                      | 1,05583 (0,00012)  |
| <b>sac+40% CDR Ca</b> | 74,79                 | 97,17                      | 1,16 (0,09)  |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

### III.2.2. Disoluciones osmóticas

En todos los ensayos de deshidratación osmótica llevados a cabo se empleó una disolución hipertónica de sacarosa de 55 Brix (DO sac,  $a_w = 0,918 \pm 0,003$ ). Además, con el objeto de estudiar la posibilidad de incorporar calcio en la matriz estructural de la fruta a través de la deshidratación osmótica, así como la posibilidad de reducir las pérdidas del calcio incorporado mediante la técnica de impregnación a vacío o evaluar el efecto del calcio en la evolución de los perfiles de concentración, también se trabajó con la misma disolución hipertónica de sacarosa a la que se había incorporado un 1% en peso de lactato cálcico 5-hidrato (PANREAC QUÍMICA S.A., Barcelona, España) (DO sac+Ca).

### III.3. EQUIPOS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### III.3.1. Experiencias de impregnación a vacío

Las experiencias de impregnación a vacío se llevaron a cabo en un equipo construido a nivel de planta piloto en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia (Fito *et al.*, 1996) (figura III.1). Este equipo está compuesto por una cámara de acero inoxidable, en cuyo interior se sitúa el recipiente que contiene la disolución de impregnación en la que se sumergen las muestras a impregnar. Mediante una bomba de anillo líquido (SIHI mod. LOHE-25007) conectada a la cámara se suministra el vacío al sistema y la presión de trabajo se controla mediante un panel de control y una válvula de escape manual.

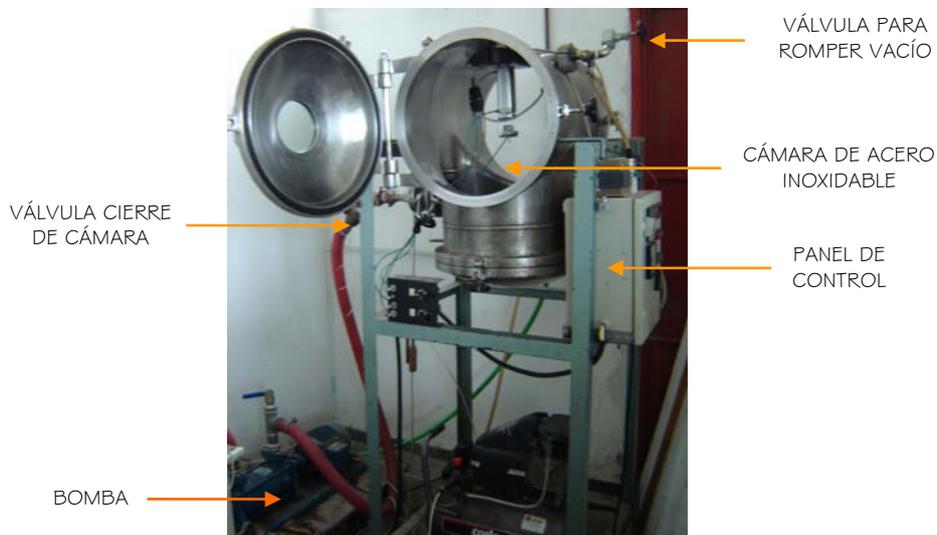


Figura III.1. Equipo empleado en el proceso de impregnación a vacío.

En todos los tratamientos de impregnación a vacío ensayados las muestras, cortadas y sumergidas en la disolución de impregnación correspondiente, fueron sometidas a una presión subatmosférica de 50 mbar durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se restauró la presión atmosférica (entorno a 1013,2 mbar), manteniéndose las muestras sumergidas en la disolución de impregnación durante 10 minutos más. En todos los casos, la impregnación a vacío se realizó a temperatura ambiente. Al final de cada experiencia de impregnación a vacío se extrajeron tres muestras que, tras eliminar con papel absorbente el exceso de disolución de impregnación que se hallaba adherida a su superficie, se caracterizaron en términos de masa, volumen, humedad, contenido en sólidos solubles, contenido en calcio y actividad del agua. Adicionalmente, las muestras impregnadas se sometieron a ensayos de punción con el fin de obtener sus propiedades mecánicas que, como las otras propiedades analizadas, se compararon con las correspondientes a láminas de manzana fresca.

### III.3.2. Experiencias de deshidratación osmótica

Las experiencias de deshidratación osmótica de las muestras frescas e impregnadas se llevaron a cabo en un recipiente de plástico que contenía la disolución osmótica correspondiente. En todos los casos, para poder asumir despreciable la resistencia a la transferencia de materia en la superficie del producto y poder trabajar en condiciones de control interno, la disolución osmótica permaneció en agitación continua mediante un agitador de varillas (HEIDOLPH mod. RZR 2102 ELECTRONIC) con una velocidad de giro de 280 rpm. Asimismo, para evitar cambios indeseables en la composición de la disolución osmótica causados por la pérdida de agua y la ganancia de

sólidos solubles por parte de las muestras, la relación entre la masa inicial de fruta y la masa de la disolución osmótica empleada fue 1/20. Por medio de una rejilla, especialmente diseñada para la realización de estas experiencias, las muestras se mantuvieron sumergidas a lo largo de todo el proceso y en dirección perpendicular al movimiento de la disolución osmótica. Para mantener constante la temperatura de la disolución osmótica a 30, 40 ó 50 °C, el recipiente de plástico que la contenía se sumergió en un baño termostatado (P-SELECTA mod. PRECISTERM S-141).

Todas las experiencias de deshidratación osmótica llevadas a cabo con láminas de manzana de 10 mm de espesor tuvieron una duración de 180 minutos. Al inicio y a diferentes tiempos a lo largo del proceso (15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos) se extrajeron tres muestras que, tras eliminar con papel absorbente el exceso de disolución osmótica que se hallaba adherida a su superficie, se caracterizaron en términos de humedad, contenido en sólidos solubles, contenido en calcio y actividad del agua. A cada uno de los tiempos establecidos se sacaron, además de las muestras anteriormente mencionadas, otras tres perfectamente identificadas a las que se hizo un seguimiento de la evolución de su peso. En los tratamientos llevados a cabo a 40 y 50 °C también se evaluaron los cambios en las propiedades mecánicas y en el volumen y se tomaron fotografías de los productos finales para evaluar el efecto de las variables de proceso sobre su aspecto externo.

Para la determinación de los perfiles de concentración, las experiencias de deshidratación osmótica, llevadas a cabo a 30 °C con láminas de manzana de 20 mm de espesor, se prolongaron durante 33 horas. Al inicio y a diferentes tiempos a lo largo del proceso (0,5, 1, 1,5, 2, 3, 9, 24 y 33 horas) se extrajeron dos muestras que, tras eliminar con papel absorbente el exceso de disolución osmótica que

se hallaba adherida a su superficie, se pesaron, se midieron y se procesaron, obteniéndose de cada una de ellas 6 muestras cilíndricas con la ayuda de un sacabocados de acero de 22 mm de diámetro. A su vez, de cada cilindro se obtuvieron 10 discos de 1 mm de espesor con la ayuda de un vibrotomo (EMS OTS-3000-04), comenzando desde una de las superficies expuestas al tratamiento (interfase) hasta el centro de la muestra tratada (Salvatori, 1997). Los discos correspondientes a la misma distancia se emplearon para las determinaciones de humedad, contenido en sólidos solubles, contenido en calcio y actividad del agua, correspondientes a cada posición del perfil de composición. Los restos de las láminas deshidratadas se utilizaron para la determinación de los valores medios de humedad, contenido en sólidos solubles, contenido en calcio y actividad del agua.

### III.3.3. Experiencias de secado por aire caliente

Las experiencias de secado convectivo se llevaron a cabo en un equipo diseñado a nivel de planta piloto en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia (Sancho, 1999) (figura III.2). Este equipo consta de dos ventiladores colocados en serie que impulsan el aire a través de las resistencias donde se calienta hasta la temperatura deseada antes de entrar en la cámara de secado ( $0,5 \times 0,25 \times 0,1 \text{ m}^3$ ). Para poder controlar el proceso de secado, este equipo permite modificar variables de proceso, tales como la temperatura y la velocidad del aire de secado. Además, el equipo lleva acoplados sensores para la medida de la humedad relativa y la temperatura del aire ambiente. Con el fin de medir la masa del producto en tiempo real durante el proceso de secado, el equipo dispone de una balanza electrónica de 0,001 g de

precisión (METTLER TOLEDO mod. PG503-S) de la que se suspenden las muestras. A su vez, dicha balanza está conectada a un ordenador para el registro continuo del peso. En este estudio en concreto, los datos de peso se registraron cada 5 minutos.

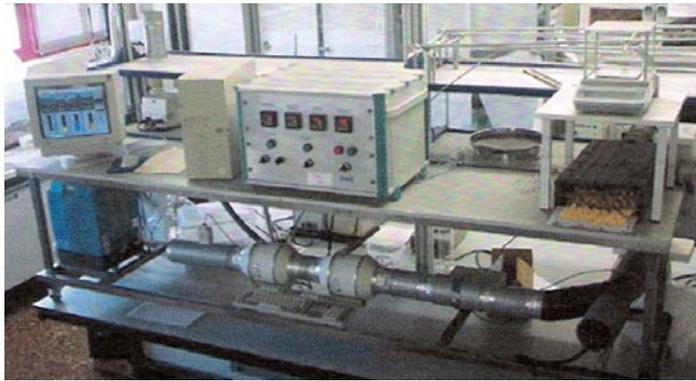


Figura III.2. Equipo empleado en las experiencias de secado convectivo.

Dado que las experiencias de secado se plantearon con el objeto de analizar el efecto de la impregnación a vacío y de la composición de la disolución de impregnación sobre la cinética del proceso a diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C), la velocidad del aire de secado se mantuvo, para poder garantizar condiciones de control interno, constante y entorno a 3,6 m/s. (Oliver *et al.*, 2006) Debido a la gran capacidad de la cámara, fue posible secar simultáneamente tres láminas procedentes de distintas manzanas, de las cuales sólo una de ellas se suspendió por medio de un hilo de la balanza para el registro continuo de la variación de peso. Las otras dos muestras se suspendieron a través de un hilo de un dispositivo metálico especialmente diseñado para estas experiencias, al igual que en el caso anterior, en dirección perpendicular a la corriente de aire. Todas las muestras se secaron hasta alcanzar un nivel de humedad del

orden del 10%, para lo que fue necesario determinar el contenido en agua de las muestras al inicio de la operación. Finalizado el proceso, las muestras se caracterizaron en términos de textura y humedad. Cada una de las experiencias de secado se realizó por duplicado.

#### III.3.4. Experiencias de rehidratación

Las experiencias de rehidratación se llevaron a cabo por inmersión de 3 láminas de manzana, frescas o impregnadas con una disolución determinada y deshidratadas hasta un 10% de humedad (b.h.) con una corriente de aire caliente a la misma temperatura, en 1000 mL de agua destilada a 30 °C durante 9 horas. Para mantener constante la temperatura del sistema durante toda la experiencia, el recipiente de plástico que lo contenía se sumergió en un baño termostático (P-SELECTA mod. PRECISTERM S-141). Al inicio y a diferentes tiempos a lo largo del proceso (10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 y 540 minutos), se controló el peso de las muestras utilizando una balanza analítica de 0,001 g de precisión. Inicialmente, cada una de las láminas se sumergió en el medio de rehidratación y se sacó rápidamente para cuantificar la masa de agua que quedaba adherida a su superficie. Finalizado el proceso de rehidratación, las muestras se caracterizaron en términos de textura, humedad, contenido en sólidos solubles y capacidad de retención de agua.

#### III.4. DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Todas las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado y a temperatura ambiente, salvo especificación contraria.

Para la determinación de los valores medios de humedad, contenido en sólidos solubles, contenido en calcio y actividad del

agua de las muestras deshidratadas osmóticamente fue necesario disgregarlas con una homogenizador (ULTRA-TURRAX mod. t-25), de 18 mm de diámetro externo, a una velocidad entre 8500 y 9500 rpm.

Para la determinación de la humedad y la actividad del agua en las muestras deshidratadas por aire caliente y en las posteriormente rehidratadas, así como para la determinación de la capacidad de rehidratación de éstas últimas y para la caracterización de la composición de las muestras tratadas osmóticamente a cada posición del perfil, la láminas se trocearon en porciones lo suficientemente pequeñas como para conseguir eliminar todo el agua interior.

#### III.4.1. Determinación de la humedad

Las medidas del contenido en agua fueron efectuadas evaluando la cantidad de agua evaporada en una estufa a vacío por diferencia de peso, de acuerdo a la norma AOAC nº 20.013 (1980) descrita para frutas ricas en azúcares. Dicho método consiste en colocar la muestra en un recipiente de material inerte y previamente desecado, y disgregarla con arena de mar lavada de 0,2 mm con ayuda de una varilla de vidrio. Posteriormente se lleva el recipiente con la varilla y la mezcla de arena y fruta a una estufa de vacío (P-SELECTA mod. Vaciotem-T) a presión inferior a 133 mbar y una temperatura no superior a 63 °C por un periodo de tiempo de 6 horas. Sin embargo, en este trabajo se consideró más conveniente aplicar este método oficial pero introduciendo algunas modificaciones. Por una parte, para facilitar la disgregación de la muestra, éstas se homogeneizaron o se trocearon según se ha explicado anteriormente. Por otra parte, el recipiente de material inerte con arena de mar lavada y la varilla se sustituyeron por pesafiltros de vidrio, provistos de tapa del mismo material. Con esta modificación conseguimos minimizar el posible

error experimental debido a la ganancia de humedad por parte de las muestras al entrar en contacto con el ambiente, además de permitir determinar las variaciones de peso con mayor precisión. Por último, el tiempo de secado aplicado a las muestras fue de 2-3 días, en lugar de las 6 horas propuestas por el método oficial con el fin de que el peso final fuera constante. Una vez extraídas las muestras de la estufa de vacío, se dejaron enfriar en un desecador de vidrio para evitar que ganasen humedad al entrar en contacto con el ambiente y posteriormente se pesaron. Con estas consideraciones, la fracción másica de agua en las muestras ( $x_t^w$ , g agua/g) se determinó por diferencia entre el peso de la muestra antes y después del secado en estufa, referida al peso inicial de la muestra (ecuación III.2):

$$x_t^w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad \text{ecuación III.2}$$

donde,

- $m_0$  : masa del pesafiltros vacío (g)
- $m_1$  : masa del pesafiltros con la muestra húmeda (g)
- $m_2$  : masa del pesafiltros con la muestra seca (g)

#### III.4.2. Determinación del contenido en sólidos solubles

Para determinar el contenido en sólidos solubles, tanto en las muestras de fruta como en las diferentes disoluciones empleadas, se empleó un refractómetro de mesa tipo ABBE (ATAGO mod. 3-t), termostatado a 20 °C. En el caso de las muestras de fruta, las medidas se realizaron directamente sobre la fase líquida, extraída mediante el proceso de homogeneización descrito anteriormente y recogida con la ayuda de una pipeta Pasteur de punta capilar. A partir

de la lectura obtenida ( $\text{Brix}_t$ ), correspondiente al contenido en sólidos solubles de la fracción líquida de la muestra ( $z_t^{ss}$ ) expresada en tanto por cien, se calculó la fracción másica de sólidos solubles en el producto global (incluyendo la fase líquida, la matriz sólida y la fase gas) ( $x_t^{ss}$ , g sólidos solubles/g) (ecuación III.3):

$$x_t^{ss} = \frac{z_t^{ss} \cdot X_t^w}{(1 - z_t^{ss})} \quad \text{ecuación III.3}$$

#### III.4.3. Determinación del contenido en calcio

El contenido en calcio de las láminas de manzana frescas y procesadas se determinó con la ayuda de un cromatógrafo líquido de intercambio iónico para la detección de aniones y cationes por supresión química y diálisis (METROHM Ltd. mod. MIC-7 Compact).

En primer lugar, para la determinación de la totalidad del calcio presente en las muestras fue necesaria su incineración. Con tal objeto, se pesaron unos 6 g de muestra previamente homogeneizada en crisoles de porcelana y se carbonizaron en una placa calefactora (IKA LABORTECHNIK Inc. mod. RH basic) a 450 °C. A continuación, los crisoles con las muestras carbonizadas se introdujeron en un horno de mufla eléctrico de 9 L de capacidad (P-SELECTA mod. Select-Horn), donde se calentaron progresivamente desde 250 hasta 550 °C durante 2 horas, manteniéndose esta última temperatura constante durante un periodo de 10 horas. Transcurrido este tiempo y con la finalidad de obtener cenizas blancas (lo que garantizaría la completa destrucción de la materia orgánica), se diluyeron las muestras en 1 mL de ácido nítrico extra puro al 65% (SCHARLAU CHEMIE, S.A., Barcelona, España) y se volvieron a introducir en el horno de mufla, donde permanecieron a 550 °C durante 6 horas más.

Una vez obtenidas las cenizas blancas, éstas se disolvieron con 0,5 mL de ácido nítrico extra puro al 65% y, enrasando con agua bidestilada, se recogieron en un matraz de 100 mL. Posteriormente, se tomaron 2 mL de esta disolución y se llevaron a un matraz de 25 mL, volviendo a enrasar con agua bidestilada. En el caso de las muestras de fruta fresca, con un menor contenido en calcio, se pipetearon 5 mL de esta disolución a los que se añadió 5 mL de hidróxido sódico 0,1 N (PANREAC QUÍMICA S.A., Barcelona, España) con la finalidad de reducir la acidez de la disolución y obtener una buena respuesta por parte del equipo de medida. De esta forma, se obtuvieron concentraciones comprendidas en el rango de medida del equipo (0-50 ppm).

El cromatógrafo líquido de intercambio iónico empleado en la determinación del contenido en calcio de las muestras (figura III.3) consta de dos módulos independientes (mod. 761 Compact IC) para la medida de aniones y cationes, además de un inyector de muestras automático (mod. 838 Advanced Sample Processor). Tanto el módulo de cationes como el de aniones están provistos de un detector de conductividad, una bomba de alta presión para impulsar la fase móvil, un amortiguador de pulso, un bucle de inyección, una bomba peristáltica y una columna con la matriz específica para cada caso. Como fase estacionaria en la determinación de cationes se empleó una columna de polietere tercetona específica para la separación con tiempos cortos de retención de metales alcalinos y alcalinotérreos en medio acuoso (Metrosep C 2-150), de 150 mm de longitud y 4 mm de diámetro interno, rellena de partículas de gel de sílice carboxilado de 7  $\mu\text{m}$  de tamaño. Como fase móvil en la determinación de cationes se empleó una disolución acuosa de ácido tartárico (4 mmol/L) y ácido dipicolínico (0,75 mmol/L) (SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania) con un flujo de 1,5 mL/min. En todos los casos,

el volumen de muestra inyectada fue de 7 mL. El contenido en calcio (expresado en ppm) se obtuvo directamente mediante un programa informático por integración del área bajo el pico obtenido al tiempo de retención correspondiente a dicho catión y comparación con la misma área obtenida previamente para un patrón de calcio de concentración conocida. Finalmente, aplicando a esta cantidad el factor de dilución correspondiente, se pudo calcular la concentración de calcio presente en la muestra.



Figura III.3. Componentes del cromatógrafo líquido de intercambio iónico.

#### III.4.4. Determinación de la actividad del agua

El equipo empleado para la determinación de la actividad del agua de las muestras ( $a_w$ ) fue un higrómetro de punto de rocío (DECAGON mod. CX-2) con una sensibilidad de 0,003. Con anterioridad a la realización de las medidas experimentales, el equipo fue calibrado con una disolución salina saturada de actividad del agua similar a la esperada en las muestras analizadas. Concretamente, para la determinación de la actividad del agua de las muestras secadas por aire caliente se empleó una disolución saturada de NaCl ( $a_w = 0,753$  a 25 °C). En todos los demás casos, la calibración se efectuó con una disolución saturada de  $K_2Cr_2O_7$  ( $a_w = 0,986$  a 25 °C).

#### III.4.5. Determinación de los cambios de volumen

El volumen de las muestras de manzana ( $V_t$ ,  $\text{cm}^3$ ) se determinó al inicio y a diferentes tiempos a lo largo del tratamiento osmótico a partir de los valores promedio de las dimensiones características (diámetro externo, diámetro interno y espesor) obtenidas con el pie de rey (sensibilidad de 0,02 mm), medidas en 3 puntos equidistantes de las láminas (ecuación III.4).

$$V_t = h \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (\phi_e - \phi_i) \quad \text{ecuación III.4}$$

donde,

$$\begin{array}{l} \phi_e : \text{diámetro externo (mm)} \\ \phi_i : \text{diámetro interno (mm)} \\ h : \text{espesor (mm)} \end{array}$$

#### III.4.6. Determinación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se evaluaron por medio de un ensayo de punción llevado a cabo con una prensa universal (ANAME STABLE MICRO SYSTEM mod. TA-XT3) sobre las caras planas de las láminas de manzana. Para ello se empleó un punzón cilíndrico de acero inoxidable y 2 mm de diámetro, avanzando a la velocidad de 1 mm/s hasta la completa penetración de la muestra. Para evitar posibles errores en la interpretación de los resultados debidos a las diferencias entre el espesor de las diferentes muestras analizadas, en lugar de representar en las curvas de punción la fuerza ejercida por el punzón ( $F$  (N)) en función de la distancia recorrida por el mismo ( $d$  (mm)),

ésta se representó en función de la deformación relativa ( $\varepsilon$ ) experimentada por las muestras (ecuación III.5).

$$\varepsilon = \frac{d}{d_0} \qquad \text{ecuación III.5}$$

donde,

- $d_e$  : distancia recorrida por el punzón (mm)
- $d_0$  : espesor inicial de la muestra (mm)

Los parámetros que se han tenido en cuenta a la hora de caracterizar el comportamiento de las muestras frente al avance del punzón fueron:

- La fuerza de fractura ( $F_F$ ), expresada en Newtons.
- La deformación relativa de fractura ( $\varepsilon_F$ ), adimensional.
- La pendiente del tramo recto previo a la fractura ( $E_F$ ), expresada en Newtons.

Con el fin de obtener una buena reproducibilidad, el ensayo de punción se realizó por duplicado en cada una de las tres muestras analizadas para cada una de las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

#### III.4.7. Determinación de la capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua de las láminas rehidratadas se determinó por centrifugación de una cantidad conocida de muestra rehidratada (P-SELECTA mod. Medifriger-BL-S) a 4000 rpm durante 10 minutos a 4 °C. Para ello se emplearon unos tubos de centrífuga especialmente diseñados, los cuales estaban provistos de una rejilla central sobre la que se colocaba la muestra, de manera que el líquido

expelido durante la centrifugación se filtrara hacia el fondo. La capacidad de retención de agua (CRA) se determinó a partir de la cantidad de líquido lixiviado durante la centrifugación mediante la ecuación III.6:

$$CRA = \frac{m_{rh} \cdot x_{rh}^w - m_{cf}}{m_0 \cdot (1 - x_0^w)} \quad \text{ecuación III.6}$$

donde,

- $m_{rh}$  : masa de muestra rehidratada sometida a centrifugación (g)
- $m_{cf}$  : masa de líquido eliminado durante la centrifugación (g)
- $m_0$  : masa de muestra fresca equivalente a la muestra rehidratada sometida a centrifugación (g)
- $x_{rh}^w$  : humedad (b.h.) de la muestra rehidratada
- $x_0^w$  : humedad (b.h.) de la muestra fresca

Además, al final de la centrifugación se determinó el contenido en sólidos solubles del líquido lixiviado.

### III.5. OBSERVACIONES MICROESTRUCTURALES

La técnica empleada para las observaciones microscópicas fue la microscopía electrónica de barrido a bajas temperaturas (Cryo-SEM). El microscopio empleado (JEOL mod. JSM-5410), perteneciente al Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia, está acoplado a una cámara externa de criocongelación (OXFORD mod. CT-1500), donde la muestra es congelada por inmersión en nitrógeno subenfriado (punto de congelación -210 °C).

El protocolo de preparación de la muestra consistió en colocar sobre un porta-objetos metálico una sección de la muestra, obtenida

con la ayuda de un bisturí, de unos 2 mm de espesor, 7 mm de ancho y 6 mm de alto. Posteriormente, la muestra se introdujo en una criocámara para su congelación a vacío y, sin romper el vacío, se transportó a la cámara de observación del microscopio. Una vez en su interior, la muestra se fracturó con la intención de exponer la organización interna de las células. Posteriormente, se realizó una leve sublimación para eliminar el agua superficial (20-30 minutos, dependiendo de la humedad de la muestra, a  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $10^{-5}$  mm de Hg de presión). Por último, las muestras se metalizaron con oro con el objeto de formar una superficie de reflexión adecuada para el haz de electrones. Las muestras así obtenidas se analizaron manteniendo una temperatura de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y empleando entre 10 y 20 kV.

### III.6. ISOTERMAS DE DESORCIÓN DE AGUA

Las isotermas de desorción de manzana fresca se determinaron gravimétricamente, de acuerdo al método estático de las disoluciones salinas saturadas (Simal *et al.*, 2007), que consiste en colocar una cantidad conocida de muestra (entorno a 1 g) en el interior de un frasco de vidrio herméticamente cerrado junto con una disolución saturada de una sal de actividad del agua conocida. Con tal objeto, se emplearon diez disoluciones salinas en el rango de humedad relativa comprendida entre el 10 y el 90% (LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaBr, SrCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>). Además, para evitar la proliferación de hongos en el interior del frasco, también se introdujo en el interior de cada uno un recipiente con timol (PANREAC QUÍMICA S.A., Barcelona, España). Para mantener la temperatura constante a 30, 40 ó 50 °C, los frascos de vidrio se introdujeron en una cámara de temperatura controlada (Aqua Lytic, Langen, Alemania). Una vez alcanzado el equilibrio entre la actividad del agua de la muestra y la

humedad relativa del ambiente, ésta dejó de ganar agua y alcanzó un peso constante. En general, se consideró que la muestra había alcanzado el equilibrio cuando la diferencia de peso entre dos pesadas consecutivas realizadas cada 7 días fue menor de 1 mg/g. A continuación, se determinó la humedad de las muestras de manzana y su valor en base seca se representó en función de su actividad del agua. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. Los valores correspondientes a la humedad relativa de las sales saturadas empleadas fueron tomados de la literatura (Greenspan, 1977) o determinados experimentalmente mediante un higrómetro electrónico (NOVASINA THERMOCONSTANTER mod. TH200).



## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



#### IV.1. ESTUDIO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA COMO OPERACIÓN DE ESTABILIZACIÓN DE LÁMINAS DE MANZANA (var. Granny Smith) ENRIQUECIDAS EN CALCIO

##### IV.1.1. Estudio de la operación de impregnación a vacío

En primer lugar, se analizó el efecto que la composición de la disolución de impregnación ejerce sobre la variación neta de masa total experimentada por las muestras durante la operación de impregnación a vacío ( $\Delta M_{IV}^0$ ) (ecuación IV.1).

$$\Delta M_{IV}^0 = \frac{M_{IV}^0 - M_0^0}{M_0^0} \quad \text{ecuación IV.1}$$

donde,

$$\begin{cases} M_0^0 & : \text{masa de la muestra fresca (g)} \\ M_{IV}^0 & : \text{masa de la muestra impregnada (g)} \end{cases}$$

Tal y como se ha demostrado en estudios previos (Betoret, 2002), cuando la concentración de calcio presente en la disolución de impregnación sobrepasa un determinado nivel, la capacidad de impregnación de las muestras disminuye notablemente. En efecto, la habilidad del calcio para unirse a las pectinas existentes en la lámina media de los tejidos vegetales provoca un aumento en la rigidez de la pared que, en consecuencia, presenta una mayor tendencia a experimentar deformaciones ante la actuación de un esfuerzo. Este fenómeno explicaría que, dado el acoplamiento existente entre el mecanismo hidrodinámico y los fenómenos de deformación-relajación de la matriz sólida del alimento, una modificación en las propiedades

elásticas de la estructura implique diferencias en el nivel de impregnación. Sin embargo, las diferentes concentraciones de lactato cálcico ensayadas en este trabajo no resultaron lo suficientemente elevadas, de manera que los niveles de impregnación alcanzados por las muestras resultaron similares a los obtenidos en los casos en los que la impregnación a vacío se llevó a cabo con una disolución de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac). Así, con independencia de la composición de la disolución de impregnación empleada, la impregnación a vacío produjo un incremento en la masa total de las rodajas de manzana del orden del 23%.

Por otra parte, se analizó el nivel de enriquecimiento alcanzado por las muestras impregnadas concluyéndose que, al igual que en trabajos anteriores, realizados sobre diversas matrices vegetales, (Fito *et al.*, 2001 a y b; Gras, 2001; Betoret, 2002; Barrera *et al.*, 2004; Alzamora *et al.*, 2005; Anino *et al.*, 2006), la impregnación a vacío con una disolución que incluye calcio en su composición resultó, en el rango de concentraciones ensayado, una técnica adecuada para la incorporación de este mineral en la estructura porosa del tejido de manzana (var. Granny Smith). En concreto, el intercambio parcial del gas ocluido en la estructura porosa de la fruta por una fase líquida externa en contacto con él permitió elevar su contenido en calcio desde  $28 \pm 7$  ppm hasta  $1206 \pm 63$  ppm, en el caso de las muestras impregnadas con la disolución de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca), y hasta  $2801 \pm 166$  ppm, en el caso de las muestras impregnadas con la disolución más concentrada en calcio (IV sac+40% CDR Ca). De acuerdo a los niveles de enriquecimiento alcanzados y suponiendo que la absorción del calcio incorporado fuera total, mediante la ingesta de 200 g de producto impregnado (aproximadamente el peso de una manzana de tamaño medio) se estaría satisfaciendo entorno a un 30% y un 69% respectivamente de

la Cantidad Diaria de calcio Recomendada para un individuo adulto (800 mg/día) (IOM, 1997), en lugar del 20% y del 40% planteados inicialmente. Estas diferencias en las concentraciones de calcio sugieren que el volumen total de tejido fresco inicial que fue ocupado durante la etapa de impregnación a vacío por la disolución exterior pudo ser superior al 15% considerado en el cálculo de la composición de las disoluciones de impregnación (Salvatori *et al.*, 1998).

#### IV.1.2. Estudio cinético de la operación

La operación de deshidratación osmótica de láminas de manzana (var. Granny Smith) impregnadas con diferentes concentraciones de calcio ha sido analizada conforme a estudios previos llevados a cabo con otras frutas (Fito y Chiralt, 1997; Barat *et al.*, 2001a; Cháfer *et al.*, 2001; Giraldo *et al.*, 2003). Por un lado, se ha analizado el efecto de las variables de proceso (temperatura, composición de la disolución de impregnación y presencia de calcio en la disolución osmótica) sobre las variaciones de masa de agua y sólidos solubles, responsables de la variación de masa total experimentada por las muestras durante la deshidratación osmótica, así como de los cambios en el volumen de las mismas (Barat *et al.*, 2001b). Por otro lado, se ha estudiado el efecto que las mismas variables de proceso ejercen sobre los cambios en la composición de la fase líquida de las muestras de fruta, directamente relacionados con su actividad de agua y, por tanto, con su calidad y su estabilidad.

##### IV.1.2.1. Comprobación de los balances de materia

Mediante la comprobación de los balances de materia se pone de manifiesto la bondad de los resultados obtenidos experimentalmente.

Asumiendo invariable el contenido en sólidos insolubles (Fito y Chiralt, 1997), la variación neta de masa total experimentada por las muestras durante el proceso de deshidratación osmótica ( $\Delta M_t^o$ ) será el resultado de la pérdida de agua ( $\Delta M_t^w$ ) y la ganancia de sólidos solubles ( $\Delta M_t^{ss}$ ), calculadas a partir de los valores experimentales de masa y composición (Anexo I.A) (ecuaciones IV.2 a IV.4):

$$\Delta M_t^o = \frac{M_t^o - M_0^o}{M_0^o} \quad \text{ecuación IV.2}$$

$$\Delta M_t^i = \frac{M_t^o \cdot x_t^i - M_0^o \cdot x_0^i}{M_0^o} \quad \text{ecuación IV.3}$$

$$\Delta M_t^o = \Delta M_t^w + \Delta M_t^{ss} \quad \text{ecuación IV.4}$$

donde,

- $M_0^o$  : masa de la muestra al comienzo del proceso (g)
- $M_t^o$  : masa de la muestra transcurrido un tiempo t (g)
- $x_0^i$  : fracción másica inicial del componente i en la muestra (g/g)
- $x_t^i$  : fracción másica del componente i en la muestra transcurrido un tiempo t (g/g)
- i : componente transportado (w= agua, ss= sólidos solubles)

En la figura IV.1 se ha representado, para cada uno de los tratamientos ensayados, la variación neta de masa total frente a la suma de las variaciones netas de agua y sólidos solubles (incluido el calcio) experimentadas por las muestras durante el proceso de deshidratación osmótica. En todos los casos, la distribución de los puntos experimentales según la recta de pendiente unidad y que pasa por el origen puso de manifiesto la buena correlación existente entre los resultados experimentales y la ecuación del balance (ecuación

IV.4) y confirmó la ausencia de errores substanciales en las determinaciones analíticas llevadas a cabo.

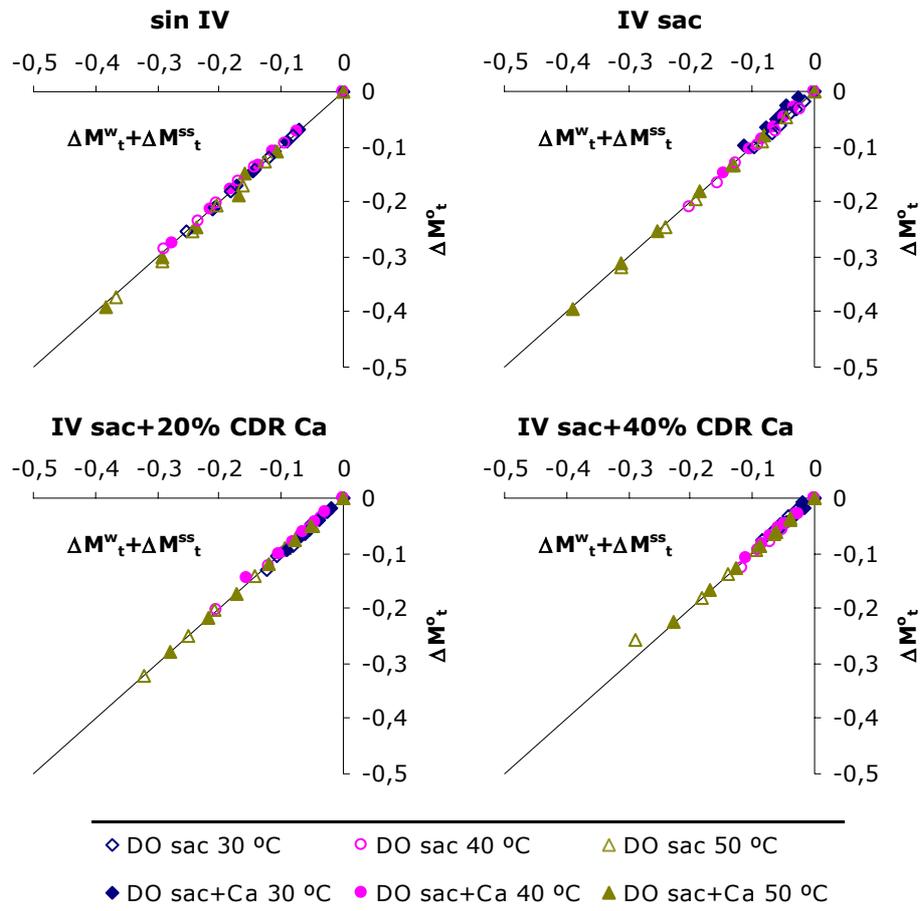


Figura IV.1. Comprobación de los balances de materia para cada una de las series experimentales ensayadas.

#### IV.1.2.2. Evolución del contenido en calcio

Por una parte, analizar la variación en el contenido en calcio de las muestras a lo largo del proceso de deshidratación osmótica resulta interesante desde un punto de vista nutricional. Por otra parte, por la

capacidad que presentan los iones de calcio nativos y añadidos para formar enlaces con las pectinas y otros constituyentes de la pared celular (Brett y Waldron, 1990; Stanley *et al.*, 1995) y, en definitiva, para modificar las propiedades mecánicas y estructurales de la matriz celular vegetal, es de esperar que su presencia en las muestras afecte, en mayor o menor medida, al transporte de agua y sólidos solubles que tiene lugar durante la deshidratación osmótica (Henry y Heppell, 2002), sobretodo si tenemos en cuenta que los mecanismos responsables del transporte de materia ocurren acoplados con fenómenos de deformación-relajación de la estructura.

A continuación, se va a estudiar el efecto de las variables de proceso consideradas (temperatura, composición de la disolución de impregnación y presencia de calcio en la disolución osmótica) sobre la evolución en el contenido en calcio experimentada por las láminas de manzana durante su posterior deshidratación osmótica, necesaria para la obtención de productos finales más estables. Con tal objeto, en la figura IV.2 se ha representado la variación de la cantidad de calcio presente en las muestras con el tiempo de proceso (ecuación IV.5) en función de la temperatura y de la adición o no de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica.

$$\Delta M_t^{Ca} = \frac{M_t^o \cdot x_t^{Ca} - M_0^o \cdot x_0^{Ca}}{M_0^o} \quad \text{ecuación IV.5}$$

donde,

- $M_0^o$  : masa inicial de la muestra (g)
- $M_t^o$  : masa de la muestra transcurrido un tiempo t (g)
- $x_0^{Ca}$  : fracción másica inicial de calcio en la muestra (g/g)
- $x_t^{Ca}$  : fracción másica de calcio en la muestra transcurrido un tiempo t (g/g)

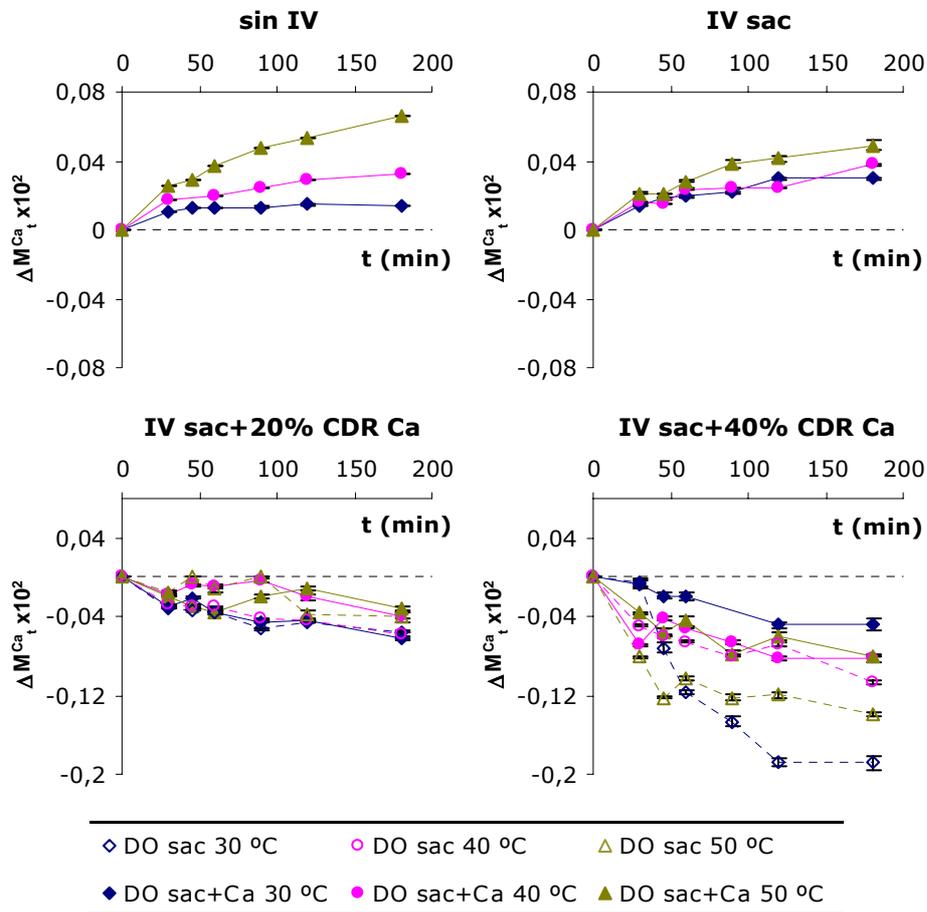


Figura IV.2. Variación del contenido en calcio en función del tiempo, para las diferentes series experimentales ensayadas.

Analizando en primer lugar el comportamiento de las láminas de manzana procesadas frescas (sin IV) o tras su impregnación a vacío con la disolución isotónica que no incluía calcio en su composición (IV sac), se pudo apreciar un incremento notable en su contenido en calcio durante la deshidratación osmótica con la disolución de sacarosa de 55 Brix que incluía un 1% de lactato cálcico en su composición, sin alcanzar en ningún caso la situación de equilibrio. En general, tanto el aumento en la temperatura del medio como el

intercambio parcial del gas ocluido en la estructura porosa del alimento por la disolución de impregnación favorecieron en estos casos la ganancia de calcio por parte de las muestras. Como excepción, la aplicación de una operación de impregnación a vacío previa al tratamiento osmótico a 50 °C resultó en un descenso en la velocidad de transferencia de dicho mineral hacia el interior del alimento, coincidiendo con la mayor pérdida de masa total experimentada por las muestras en este caso.

Analizando el comportamiento de las láminas de manzana impregnadas con las disoluciones que incluían calcio en su composición se puso de manifiesto una pérdida notable del mineral incorporado durante su posterior deshidratación osmótica. Como era de esperar debido al mayor gradiente de concentración, la salida de calcio hacia la disolución exterior fue, para unas mismas condiciones de proceso, superior en las muestras que presentaron un nivel de enriquecimiento mayor tras la etapa de impregnación a vacío. Por el mismo motivo, la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica se tradujo, para unas mismas condiciones de proceso, en una menor pérdida de calcio. En cuanto al efecto de la temperatura, éste resultó variable en función del nivel de enriquecimiento presentado por las muestras al comienzo del tratamiento osmótico. En general, el incremento en la temperatura del medio pareció aumentar la capacidad del calcio para interaccionar con la matriz estructural de las muestras lo que se tradujo, en el caso concreto de las muestras impregnadas con la disolución de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca), en una menor pérdida del valor nutritivo alcanzado por las muestras tras la etapa de impregnación a vacío. Sin embargo, este efecto no resultó tan evidente en los tratamientos llevados a cabo con las muestras impregnadas con la disolución de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca), lo

que podría ser debido a la ausencia de suficientes puntos de unión como para retener todo el calcio incorporado en la estructura porosa del alimento mediante la etapa anterior de impregnación a vacío.

Finalmente, en la figura IV.3 se ha representado el contenido en calcio de las láminas de manzana al final de cada una de las experiencias realizadas, expresado en tanto por ciento de la Cantidad Diaria Recomendada por 200 g de producto deshidratado, y se ha comparado con el contenido en calcio de las mismas al comienzo del proceso (control).

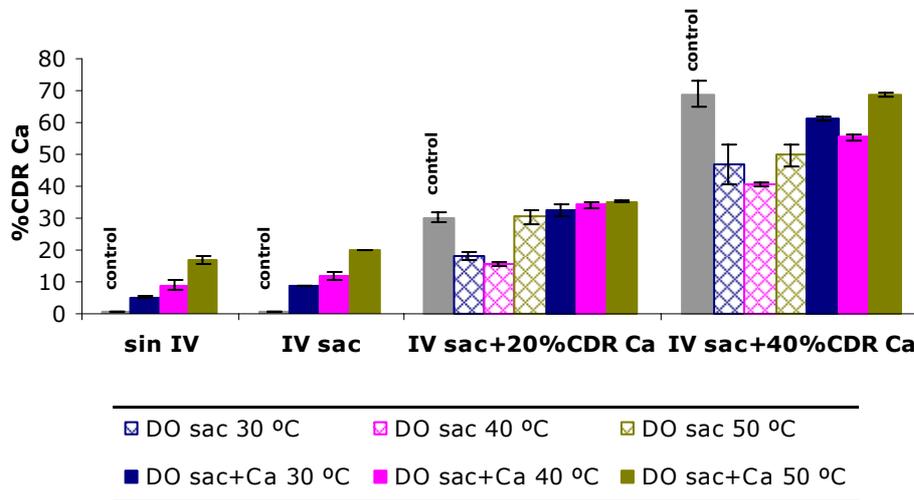


Figura IV.3. Contenido en calcio al final del tratamiento osmótico.

Como se puede observar, el aumento en el contenido en calcio que experimentaron las láminas de manzana que no se sometieron a ningún tratamiento previo (sin IV) y las que fueron impregnadas con una disolución isotónica de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac) debido a la incorporación de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica no fue suficiente para alcanzar los niveles de enriquecimiento conseguidos mediante la impregnación a vacío con disoluciones que incluían calcio en su composición, ni

quiera en los tratamientos llevados a cabo a temperaturas más elevadas. Únicamente en los casos en que se trabajó a 50 °C se alcanzaron concentraciones de calcio entorno al 18% de la Cantidad Diaria Recomendada para un individuo adulto, similares a los alcanzados por las muestras impregnadas con la disolución de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca) y deshidratadas a temperaturas de proceso moderadas (30 y 40 °C) con la disolución osmótica que no incluía calcio en su composición. Además, debido a que en el transporte de materia interviene no solo la superficie externa del alimento, sino también la superficie interna de los espacios intercelulares que han sido impregnados por la actuación de los mecanismos hidrodinámicos (Fito y Pastor, 1994), las muestras impregnadas a vacío con la disolución isotónica de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac) presentaron, para unas mismas condiciones de proceso, un contenido en calcio al final del tratamiento osmótico ligeramente superior al de las muestras que no se sometieron a ningún tratamiento previo (sin IV).

En cuanto a la reducción en el contenido en calcio experimentada por las láminas de manzana impregnadas con las disoluciones que incluían calcio en su composición, ésta resultó especialmente notable en los tratamientos llevados a cabo a temperaturas moderadas (30 y 40 °C) y sin adición de calcio a la disolución osmótica. Sin embargo, como consecuencia de la incorporación de calcio a la disolución osmótica el contenido en calcio de las muestras impregnadas con dicho mineral permaneció prácticamente invariable, en el caso de las láminas impregnadas con la disolución menos concentrada en calcio (IV sac+20% CDR Ca), o experimentó una menor reducción, en el caso de las láminas impregnadas con la disolución más concentrada en calcio (IV sac+40% CDR Ca). Se observaron efectos similares en los tratamientos llevados a cabo a 50 °C y sin adición de calcio a la

disolución osmótica, lo que podría ser explicado en términos de una mayor activación del enzima pectinmetilesterasa y del consiguiente incremento en la capacidad de la matriz estructural vegetal para retener los cationes de calcio incorporados (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barret, 2000).

#### IV.1.2.3. Cinética de transferencia de agua y sólidos solubles

De acuerdo con trabajos anteriores (Fito y Chiralt, 1997), los mecanismos responsables del transporte de agua y solutos que tiene lugar durante la deshidratación osmótica se clasifican en dos grupos:

- *Mecanismos pseudodifusionales*, dependientes de gradientes de concentración, entre los que se incluyen los mecanismos osmóticos y difusionales.
- *Mecanismos hidrodinámicos (HDM)*, dependientes de gradientes de presión y/o temperatura y sumamente influenciados por la estructura del alimento, entre los que se incluyen los efectos capilares.

Para evaluar la influencia de dichos mecanismos en la cinética de transferencia de materia, Fito y Chiralt (1997) propusieron un modelo empírico que relaciona la variación de masa de cada uno de los componentes transferidos ( $\Delta M_t^i$ ) con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento (t (s)) (ecuación IV.6):

$$\Delta M_t^i = k_{i0} + k_i \sqrt{t} \quad \text{ecuación IV.6}$$

donde  $k_{i0}$  y  $k_i$  ( $s^{-0,5}$ ) son las constantes cinéticas que representan la contribución de los mecanismos hidrodinámicos y pseudodifusionales, respectivamente, a la variación de masa del componente i (w = agua, ss = sólidos solubles, incluido el calcio). Por un lado, los valores de la

constante cinética  $k_{i0}$  representan la variación de masa del componente  $i$  ocurrida a tiempos muy cortos de proceso y debida fundamentalmente a la acción de los mecanismos hidrodinámicos, mientras que los valores de la constante cinética  $k_i$  representan la velocidad con la que se transfiere el componente  $i$  bajo la acción de los mecanismos osmóticos y difusionales. Sin embargo, en la mayoría de los tratamientos de deshidratación osmótica llevados a cabo en condiciones de presión y temperatura constantes (como es nuestro caso), los valores obtenidos por otros autores para la constante cinética  $k_{i0}$  fueron prácticamente despreciables, poniendo de manifiesto la escasa participación de los mecanismos hidrodinámicos en el intercambio de agua y sólidos solubles entre el alimento y la disolución osmótica que lo rodea (Pensaben, 1994; Sousa, 1996; Fito y Chiralt, 1997; Barat, 1998; Escriche *et al.*, 2000; Cháfer *et al.*, 2001; Giraldo *et al.*, 2003; Ceballos, 2006).

En la figura IV.4 se han representado los valores medios de las variaciones netas de masa de agua y sólidos solubles en función de la raíz cuadrada del tiempo, para cada una de las series experimentales ensayadas. La evolución prácticamente lineal de los puntos experimentales con la raíz cuadrada del tiempo, observada en la mayoría de los tratamientos, puso de manifiesto la bondad del modelo empírico empleado. Únicamente en el caso de las ganancias netas de sólidos solubles, que tomaron valores considerablemente más pequeños como consecuencia de la menor movilidad de las moléculas pesadas de sacarosa, fue posible observar una mayor dispersión en los datos obtenidos experimentalmente. Tal y como se ha comentado anteriormente, las variaciones de masa de agua y sólidos solubles experimentadas por las muestras durante los primeros instantes del proceso de deshidratación osmótica resultaron muy pequeñas en comparación con las mismas variaciones ocurridas



En las tablas IV.1 y IV.2 se recogen los valores medios de las constantes cinéticas  $k_i$  y  $k_{i0}$ , obtenidos a partir del ajuste lineal de los datos experimentales. El efecto de cada una de las variables de proceso consideradas (temperatura, composición de la disolución de impregnación y presencia de calcio en la disolución osmótica) sobre dichos valores se ha estudiado mediante el análisis multifactorial de la varianza (Statgraphics Plus, versión 5.1).

Tabla IV.1. Valores medios de las constantes cinéticas  $k_{w0}$  y  $k_{ss0}$  ( $\times 10^2$ ).

| <b>sin IV</b>            |                            |                             |                            |                             |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|                          | <b>DO sac</b>              |                             | <b>DO sac+Ca</b>           |                             |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> |
| <b>30</b>                | 0,8 (0,5)                  | 1,84 (0,14)                 | -0,2 (0,2)                 | 3,153 (0,107)               |
| <b>40</b>                | -1,0 (1,2)                 | 3,5 (0,2)                   | 4,0 (0,6)                  | 1,843 (0,112)               |
| <b>50</b>                | 0,4 (0,5)                  | 3,4 (0,2)                   | 4,99 (1,13)                | 3,5 (0,3)                   |
| <b>IV sac</b>            |                            |                             |                            |                             |
|                          | <b>DO sac</b>              |                             | <b>DO sac+Ca</b>           |                             |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> |
| <b>30</b>                | 0,4 (1,6)                  | 3,6 (0,5)                   | 1,3 (1,3)                  | 2,3 (0,4)                   |
| <b>40</b>                | 6,01 (1,06)                | 2,8 (0,5)                   | 2,1 (0,4)                  | 2,55 (0,12)                 |
| <b>50</b>                | 12,8 (2,4)                 | 1,1 (0,9)                   | 12,8 (0,5)                 | -0,2 (0,7)                  |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |                            |                             |                            |                             |
|                          | <b>DO sac</b>              |                             | <b>DO sac+Ca</b>           |                             |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> |
| <b>30</b>                | 1,8 (0,6)                  | 0,83 (0,13)                 | 0,9 (0,2)                  | 2,02 (0,06)                 |
| <b>40</b>                | 5 (3)                      | 1,9 (1,3)                   | 2,4 (0,4)                  | 3,6 (0,2)                   |
| <b>50</b>                | 12,0 (1,2)                 | 0,95 (0,99)                 | 10,26 (0,98)               | 0,80 (0,13)                 |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |                            |                             |                            |                             |
|                          | <b>DO sac</b>              |                             | <b>DO sac+Ca</b>           |                             |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> | <b><math>k_{w0}</math></b> | <b><math>k_{ss0}</math></b> |
| <b>30</b>                | 2,8 (0,2)                  | -0,27 (0,09)                | -1,7 (1,4)                 | 3,9 (0,2)                   |
| <b>40</b>                | 1,1 (0,5)                  | 2,1 (0,2)                   | 2,4 (0,5)                  | 0,2 (0,8)                   |
| <b>50</b>                | 10,4 (0,5)                 | 3,69 (0,04)                 | 7,86 (1,13)                | 1,8 (0,2)                   |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Tabla IV.2. Valores medios de las constantes cinéticas  $k_w$  y  $k_{ss}$  ( $s^{-0.5}$ ,  $\times 10^2$ ).

| <b>sin IV</b>            |                         |                            |                         |                            |
|--------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
|                          | <b>DO sac</b>           |                            | <b>DO sac+Ca</b>        |                            |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> |
| <b>30</b>                | -0,299 (0,009)          | 0,028 (0,003)              | -0,24 (0,02)            | 0,005 (0,005)              |
| <b>40</b>                | -0,330 (0,004)          | 0,021 (0,002)              | -0,367 (0,006)          | 0,044 (0,002)              |
| <b>50</b>                | -0,433 (0,006)          | 0,047 (0,006)              | -0,48 (0,02)            | 0,037 (0,012)              |
| <b>IV sac</b>            |                         |                            |                         |                            |
|                          | <b>DO sac</b>           |                            | <b>DO sac+Ca</b>        |                            |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> |
| <b>30</b>                | -0,20 (0,03)            | 0,067 (0,006)              | -0,17 (0,03)            | 0,019 (0,007)              |
| <b>40</b>                | -0,35 (0,04)            | 0,07 (0,02)                | -0,260 (0,014)          | 0,077 (0,006)              |
| <b>50</b>                | -0,53 (0,03)            | 0,08 (0,02)                | -0,60 (0,03)            | 0,09 (0,02)                |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |                         |                            |                         |                            |
|                          | <b>DO sac</b>           |                            | <b>DO sac+Ca</b>        |                            |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> |
| <b>30</b>                | -0,237 (0,006)          | 0,089 (0,003)              | -0,183 (0,012)          | 0,031 (0,003)              |
| <b>40</b>                | -0,33 (0,03)            | 0,063 (0,012)              | -0,26 (0,02)            | 0,062 (0,008)              |
| <b>50</b>                | -0,56 (0,04)            | 0,11 (0,03)                | -0,473 (0,006)          | 0,097 (0,006)              |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |                         |                            |                         |                            |
|                          | <b>DO sac</b>           |                            | <b>DO sac+Ca</b>        |                            |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> | <b><math>k_w</math></b> | <b><math>k_{ss}</math></b> |
| <b>30</b>                | -0,193 (0,012)          | 0,086 (0,004)              | -0,133 (0,012)          | 0,05 (0,04)                |
| <b>40</b>                | -0,22 (0,02)            | 0,080 (0,006)              | -0,238 (0,014)          | 0,113 (0,006)              |
| <b>50</b>                | -0,440 (0,003)          | 0,043 (0,006)              | -0,407 (0,006)          | 0,093 (0,006)              |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Como consecuencia de la gran variabilidad experimental obtenida, los resultados del ANOVA multifactorial (Anexo I.B), realizado con el fin de analizar el efecto de las variables de proceso consideradas sobre las variaciones de masa de agua y sólidos solubles ocurridas a tiempos muy cortos de proceso, fueron poco concluyentes. En efecto, el incremento en el contenido en agua y sólidos solubles observado al comienzo de la mayoría de los tratamientos realizados, como consecuencia de la entrada de la disolución osmótica por medio de la actuación de mecanismos de tipo hidrodinámico, no mostró un mismo comportamiento frente a las diferentes variables de proceso

evaluadas. Así, de los valores calculados se podría desprender que la aplicación de una operación previa de impregnación a vacío y el incremento en la temperatura del medio dificultaron la ganancia de solutos ocurrida a tiempos cortos de proceso (valores más bajos del parámetro  $k_{ss0}$ ), promoviendo, por el contrario, la ganancia de agua al comienzo del tratamiento osmótico (valores más elevados del parámetro  $k_{w0}$ ). Sin embargo, no existe una explicación lógica que nos permita justificar estos resultados, especialmente si tenemos en cuenta que los mecanismos de tipo hidrodinámico carecen de selectividad alguna. Respecto a la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica, ésta no produjo un efecto evidente sobre el valor de la constante cinética  $k_{ss0}$  pero redujo notablemente el valor de la constante cinética  $k_{w0}$  de las muestras impregnadas, con independencia de la composición de la disolución de impregnación.

Los resultados del ANOVA multifactorial (Anexo I.B), realizado con el fin de analizar el efecto de las variables de proceso consideradas sobre la velocidad de transferencia de agua y sólidos solubles, pusieron de manifiesto que tanto la temperatura como la cantidad de calcio incorporada a la estructura porosa del alimento o la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica influyeron de forma significativa ( $p < 0,05$ ) en los valores de  $k_w$  y  $k_{ss}$ . Además, el efecto de cada una de estas variables estuvo significativamente afectado por el nivel en que se presentaron cada una de las otras dos variables.

En términos generales, tanto la velocidad de pérdida de agua como la velocidad de ganancia de sólidos solubles aumentaron conforme lo hizo la temperatura del medio, lo que pudo ser debido al descenso en la permeabilidad selectiva de las membranas celulares, así como a la disminución en la viscosidad de la disolución osmótica empleada. Como excepción, la constante cinética  $k_{ss}$  de las muestras impregnadas con la disolución isotónica más concentrada en calcio

(IV sac+40% CDR Ca) presentó, con independencia de la adición o no de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica, valores significativamente más bajos en los tratamientos llevados a cabo a 50 °C que en los llevados a cabo a 40 °C. Probablemente, el hecho de trabajar a una temperatura próxima a la temperatura óptima de activación del enzima pectinmetilesterasa (55-70 °C) produjo en estos casos un aumento en la capacidad del ión calcio para interaccionar con las estructuras celulares. En efecto, el enzima pectinmetilesterasa es el responsable de la separación entre los grupos metoxilo y los residuos resultantes de la metilación del ácido galacturónico presentes en las pectinas, generando de este modo ácidos pécticos libres que contienen nuevos grupos carboxilo disponibles para formar complejos con los iones calcio, ya sean nativos o añadidos (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barret, 2000). De este modo, el efecto combinado de una elevada temperatura y una considerable concentración de iones calcio debió conferir una mayor firmeza a las muestras, con lo que los solutos de elevado peso molecular (como es el caso de la sacarosa) verían dificultada su difusión a través de los espacios intercelulares. O dicho de otra forma, el aumento en estas condiciones de la resistencia opuesta por la matriz estructural durante su deformación asociada al transporte de agua por difusión implicó un mayor consumo de energía libre, reduciendo la cantidad de energía libre disponible para la difusión de solutos (Betoret, 2006; Oliver *et al.*, 2006).

Al igual que el incremento en la temperatura, la impregnación a vacío de las muestras, con independencia de la composición de la disolución de impregnación empleada, también aumentó la velocidad de transferencia de sólidos solubles, pero dificultó la salida de agua desde el interior de las muestras. En estos casos, el intercambio del gas ocluido en la estructura porosa de las muestras por una

disolución externa, como consecuencia de la aplicación de un gradiente de presión, aumentó la superficie de contacto sólido-líquido y favoreció la difusión de los sólidos solubles hacia el interior de las láminas de manzana (Fito y Chiralt, 2001; Fito *et al.*, 2001a; Mújica-Paz *et al.*, 2003). Adicionalmente, la aplicación de un pulso de vacío pudo reducir la incidencia del fenómeno de encostramiento (Barat, 1998), lo que repercutió favorablemente en la velocidad de transferencia de sólidos solubles. Sin embargo, la entrada masiva de solutos que tuvo lugar durante la etapa previa de impregnación a vacío, junto a la mayor facilidad con la que estos se transfieren a través de las muestras impregnadas, pudieron reducir la fuerza impulsora responsable del transporte de agua. En consecuencia, la cantidad de agua que era necesario eliminar del producto para que su fase líquida alcanzara durante la deshidratación osmótica una concentración igual a la de la disolución exterior resultó menor.

En relación con la composición de la disolución de impregnación empleada se observó, de forma general, que el aumento en la cantidad de calcio incorporado a la estructura porosa del alimento produjo una disminución en la velocidad de transferencia de agua. Efectivamente, con independencia de la temperatura del medio y de la adición o no de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica, las muestras impregnadas con la disolución isotónica más concentrada en calcio (IV sac+40% CDR Ca) experimentaron una pérdida de agua significativamente menor ( $p < 0,05$ ). Como se ha comentado anteriormente, la interacción del ión calcio con la matriz celular vegetal mediante la formación de enlaces entre las pectinas y otros componentes de la pared celular (Brett y Waldron, 1990), pudo modificar las propiedades mecánicas del tejido de manzana, lo que, teniendo en cuenta los acoplamientos ya mencionados, repercutió en la velocidad de transferencia de agua. Estos resultados concuerdan

con los obtenidos en experiencias previas de secado por aire caliente de discos de manzana impregnados con disoluciones de sacarosa y trealosa con diferente contenido en calcio (Betoret, 2006; Oliver *et al.*, 2006). En las muestras impregnadas con la disolución isotónica de bajo contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca), su efecto sobre la capacidad de deformación-relajación de la estructura se mostró significativamente afectado por la temperatura de proceso y por la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica.

De forma general, la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica redujo la velocidad de transferencia de agua y solutos. Este fenómeno resultó especialmente notable en los tratamientos llevados a cabo a temperatura moderada (30 y 40 °C) y con las muestras impregnadas con la disolución isotónica de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca).

#### IV.1.2.4. Cinética de transferencia de masa total

Como resultado del flujo de agua del alimento hacia la disolución externa y la simultánea transferencia de los solutos presentes en la disolución externa hacia el alimento, a lo largo de la operación de deshidratación osmótica tuvo lugar una pérdida neta de masa, inversamente relacionada con el rendimiento del proceso.

Al igual que en el caso de las variaciones netas de agua y solutos, se encontró una buena correlación lineal entre la variación neta de masa ( $\Delta M_t^o$ ) y la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $t(s)$ ) (ecuación IV.7):

$$\Delta M_t^o = k_{m0} + k_m \sqrt{t} \quad \text{ecuación IV.7}$$

donde  $k_m$  ( $s^{-0,5}$ ) y  $k_{m0}$  son las constantes cinéticas que representan, respectivamente, la contribución del mecanismo difusional a la transferencia de materia y la contribución de otros mecanismos no difusionales, como por ejemplo la capilaridad, que tienen lugar a tiempos muy cortos de proceso (Fito y Chiralt, 1997).

En la figura IV.5 se han representado los ajustes obtenidos para las variaciones netas medias de masa en función de la raíz cuadrada del tiempo, para cada una de las series experimentales ensayadas.

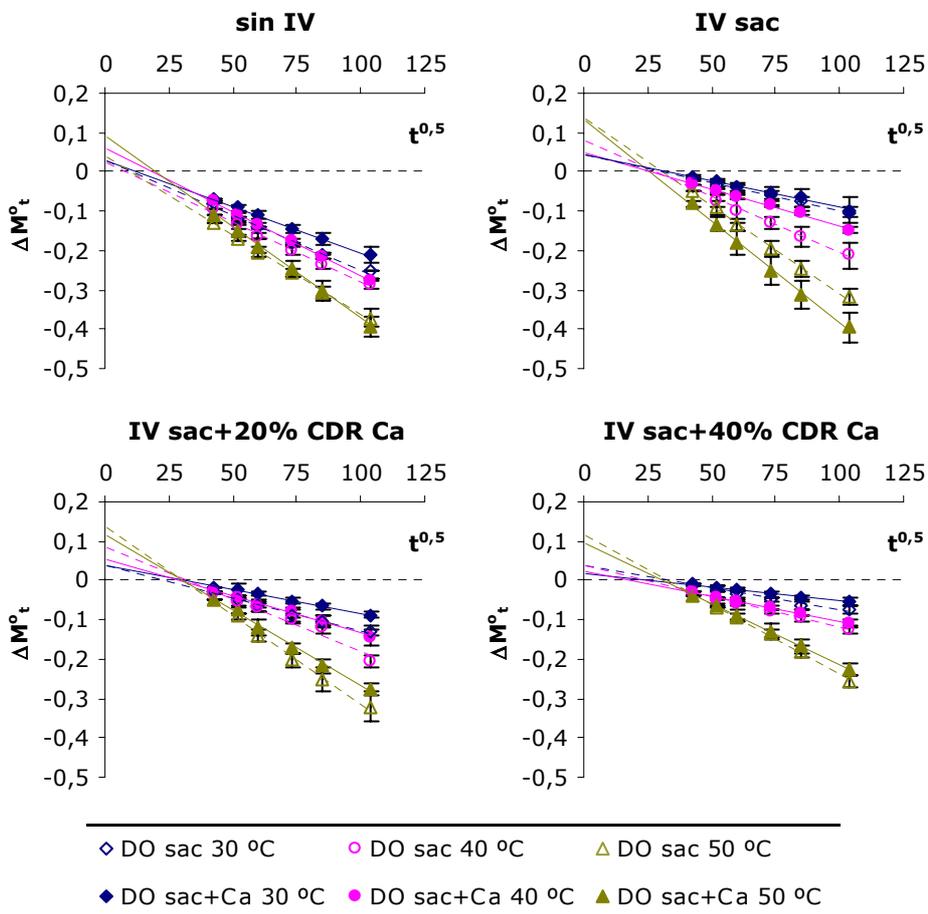


Figura IV.5. Variación neta de masa total en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0,5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas.

Como se puede observar, las láminas de manzana experimentaron una pérdida importante de masa durante las 3 horas que duró el tratamiento osmótico, lo que no solo indica que la velocidad a la que salió el agua de las muestras hacia la disolución osmótica fue mayor que la velocidad a la que entraron los sólidos solubles, sino también que la duración del ensayo no fue suficiente para que se alcanzara la situación de equilibrio entre la fruta y su entorno.

En la tabla IV.3 se recogen los valores medios de las constantes cinéticas  $k_m$  y  $k_{m0}$ , obtenidos tras la aplicación del modelo empírico a los datos experimentales.

Tabla IV.3. Constantes cinéticas medias para la variación neta de masa total.

| <b>sin IV</b>            |   |   |   |   |
|--------------------------|---|---|---|---|
| <b>DO sac</b>            |   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>30</b>                | 2,8 (0,6)   | -0,277 (0,012)  | 3,0 (0,4)   | -0,24 (0,03)  |
| <b>40</b>                | 1,6 (1,2)   | -0,30 (0,02)  | 6,1 (0,7)   | -0,323 (0,006)  |
| <b>50</b>                | 5,5 (1,3)   | -0,44 (0,04)  | 9,0 (1,4)   | -0,46 (0,03)  |
| <b>IV sac</b>            |   |   |   |   |
| <b>DO sac</b>            |   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>30</b>                | 4 (2)   | -0,14 (0,04)  | 4,1 (1,8)   | -0,12 (0,04)  |
| <b>40</b>                | 8,0 (1,5)   | -0,28 (0,06)  | 5,0 (0,6)   | -0,183 (0,006)  |
| <b>50</b>                | 14 (3)  | -0,45 (0,05)  | 13,3 (0,8)  | -0,52 (0,05)  |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |   |   |   |   |
| <b>DO sac</b>            |   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>30</b>                | 3,7 (0,7)   | -0,163 (0,012)  | 3,7 (0,3)   | -0,12 (0,02)  |
| <b>40</b>                | 9 (3)   | -0,26 (0,05)  | 5,3 (0,7)   | -0,19 (0,03)  |
| <b>50</b>                | 13 (2)  | -0,45 (0,06)  | 11,317 (1,109)  | -0,383 (0,006)  |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |   |   |   |   |
| <b>DO sac</b>            |   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{m0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_m</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>30</b>                | 3,6 (0,2)   | -0,11 (0,02)  | 1,64 (1,07)   | -0,07 (0,02)  |
| <b>40</b>                | 3,7 (0,7)   | -0,16 (0,02)  | 2,2 (0,7)   | -0,13 (0,02)  |
| <b>50</b>                | 11,6 (0,6)  | -0,353 (0,006)  | 9,7 (1,4)   | -0,307 (0,006)  |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura, la composición de la disolución de impregnación y la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica sobre ambos parámetros, se realizó un análisis estadístico de la varianza. Los resultados del ANOVA (Anexo I.B) pusieron de manifiesto que las tres variables de proceso consideradas influyeron de forma significativa ( $p < 0,05$ ) en los valores de  $k_m$  y  $k_{m0}$ , si bien el efecto de cada una de dichas variables se vio afectado de forma significativa por el nivel en que se presentaron cada una de las otras dos.

En términos generales, podemos afirmar que tanto la velocidad de pérdida de masa total como el aumento de masa total experimentado por las muestras durante los primeros instantes del tratamiento osmótico aumentaron de forma significativa con la temperatura del medio ( $p < 0,05$ ), especialmente al pasar de 40 a 50 °C. Por el contrario, durante la deshidratación osmótica con una disolución de sacarosa de 55 Brix que contenía un 1% de lactato cálcico se observó una disminución general en los valores de las constantes cinéticas  $k_m$  y  $k_{m0}$ , si bien estas diferencias se fueron atenuando conforme aumentó la temperatura de proceso. Respecto a la cantidad de calcio incorporado en la estructura porosa de las láminas de manzana mediante la técnica de impregnación a vacío cabe resaltar, para unas mismas condiciones de temperatura y contenido en calcio de la disolución osmótica, la similitud observada en las constantes cinéticas  $k_m$  y  $k_{m0}$  de las muestras impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa sin calcio (IV sac) y con la disolución isotónica de sacarosa de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca). En concreto, la pérdida de masa total resultó significativamente más rápida en estos casos que en los tratamientos de deshidratación osmótica llevados a cabo con muestras impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca), pero

notablemente más lenta que en los tratamientos de deshidratación osmótica llevados a cabo con tejido de manzana fresco sin impregnar. En cuanto al aumento de masa total experimentado por las muestras durante los primeros instantes del tratamiento osmótico, éste resultó más acusado que el experimentado por las láminas frescas o por las láminas impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca).

#### IV.1.2.5. Cinética de los cambios de composición en la FLP

Los cambios de composición en la fracción líquida de la fruta (FLP) determinan la concentración de la misma y, por tanto, su actividad de agua. De ahí que la descripción de estos cambios mediante modelos matemáticos sea de gran interés en la predicción de la calidad y la estabilidad de los productos obtenidos. En concreto, la aplicación de las ecuaciones derivadas de la integración de la segunda ley de Fick permite el cálculo de un coeficiente de pseudodifusión o difusión efectiva ( $D_e$ ) que resulta de gran utilidad para predecir la composición de la fracción líquida de un producto (Fito y Chiralt, 1997; Barat *et al.*, 1998; Salvatori *et al.*, 1999 a y b; Escriche *et al.*, 2000; Barat *et al.*, 2001a; Cháfer *et al.*, 2001; Giraldo *et al.*, 2003; Moreira y Xidieh, 2004; Khin *et al.*, 2006; Khoyi y Hesari, 2007). No obstante, cabe resaltar que la ecuación general de difusión fue desarrollada por Fick para sistemas gaseosos ideales o sistemas líquidos que se encuentran en una situación próxima al equilibrio (Bird *et al.*, 2002), de manera que su aplicación a alimentos con estructura celular proporcionará una información poco rigurosa acerca de los mecanismos de transporte implicados en los cambios de composición experimentados por los mismos durante su procesado. Por una parte, la aplicación de esta ecuación de velocidad implica una simplificación en exceso del

sistema alimentario. En nuestro caso concreto, supone considerar el tejido de manzana como un sistema isótropo, homogéneo y continuo y su fase líquida como un sistema binario ideal, donde los únicos componentes que se transfieren son el agua y los solutos. Por otra parte, el hecho de aplicar una ecuación derivada de la integración de la segunda ley de Fick implica despreciar la contribución de otros mecanismos no difusionales al transporte de agua y solutos.

A pesar de lo comentado anteriormente, para el análisis cinético de los cambios de composición ocurridos en la fracción líquida de las láminas de manzana durante el tratamiento osmótico se empleó la solución simplificada de la ecuación general de difusión propuesta por Crank (1975), en este caso integrada para una geometría plana y tiempos cortos de tratamiento (reducción en la fuerza impulsora del proceso  $Y_t$  inferior al 50%) (ecuación IV.8).

$$1 - Y_t = \frac{z_t^{ss} - z_0^{ss}}{z_\infty^{ss} - z_0^{ss}} = 2\sqrt{\frac{D_e t}{\pi l^2}} \quad \text{ecuación IV.8}$$

donde,

- $z_0^{ss}$  : fracción másica inicial de sólidos solubles en la fase líquida de la muestra (g/g)
- $z_t^{ss}$  : fracción másica de sólidos solubles en la fase líquida de la muestra transcurrido un tiempo  $t$  (g/g)
- $z_\infty^{ss}$  : fracción másica de sólidos solubles en la fase líquida de la muestra en equilibrio con la disolución osmótica empleada durante la deshidratación osmótica ( $z_\infty^{ss} = 0,55$  g/g)
- $D_e$  : pseudodifusividad o difusividad efectiva ( $m^2/s$ )
- $t$  : tiempo de tratamiento (s)
- $l$  : semiespesor de la muestra (m)

Con los datos de composición obtenidos experimentalmente se calcularon los valores de  $(1-Y_t)$  y se representaron frente a la raíz cuadrada del tiempo (figura IV.6).

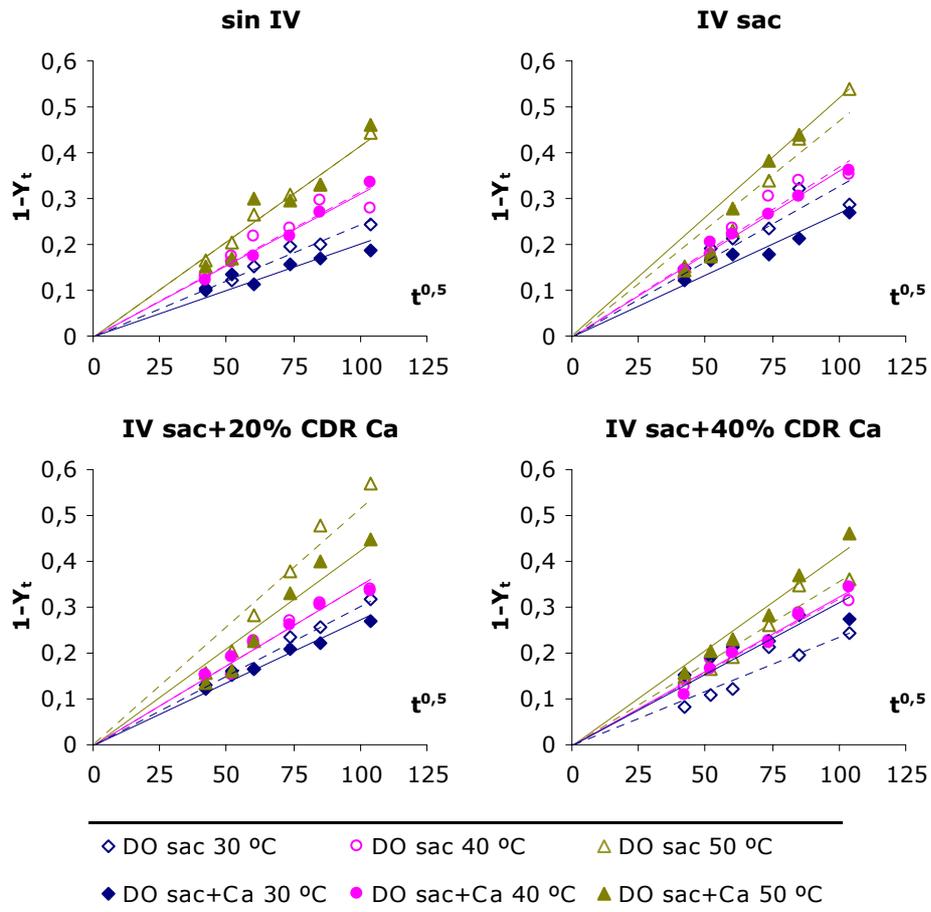


Figura IV.6. Representación del valor medio de  $1-Y_t$  en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0,5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas.

A partir de los valores de la pendiente obtenidos de los ajustes lineales con ordenada en el origen nula se obtuvieron, para las diferentes condiciones experimentales ensayadas, los coeficientes medios de difusión efectiva ( $D_e$ ) (tabla IV. 4) los cuales, de acuerdo

al método empleado para analizar los cambios de composición en la FLP, se admitieron constantes a lo largo de todo el proceso.

Tabla IV.4. Valores medios de los coeficientes de difusión efectiva ( $D_e$ ).

| <b>sin IV</b>            |  |                         |  |                         |
|--------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
|                          | <b>DO sac</b>  |                         | <b>DO sac+Ca</b>   |                         |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> |
| <b>30</b>                | 1,16   | 0,964                   | 0,79   | 0,665                   |
| <b>40</b>                | 1,92   | 0,796                   | 1,89   | 0,981                   |
| <b>50</b>                | 3,37   | 0,975                   | 3,38   | 0,893                   |
| <b>IV sac</b>            |  |                         |  |                         |
|                          | <b>DO sac</b>  |                         | <b>DO sac+Ca</b>   |                         |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> |
| <b>30</b>                | 2,11   | 0,718                   | 1,39   | 0,864                   |
| <b>40</b>                | 2,69   | 0,907                   | 2,53   | 0,983                   |
| <b>50</b>                | 4,30   | 0,893                   | 5,31   | 0,844                   |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |  |                         |  |                         |
|                          | <b>DO sac</b>  |                         | <b>DO sac+Ca</b>   |                         |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> |
| <b>30</b>                | 1,80   | 0,980                   | 1,44   | 0,944                   |
| <b>40</b>                | 2,35   | 0,939                   | 2,39   | 0,947                   |
| <b>50</b>                | 5,19   | 0,911                   | 3,48   | 0,899                   |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |  |                         |  |                         |
|                          | <b>DO sac</b>  |                         | <b>DO sac+Ca</b>   |                         |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>D_e</math> (<math>m^2/s, \times 10^{10}</math>)</b> | <b><math>r^2</math></b> |
| <b>30</b>                | 1,09   | 0,890                   | 1,90   | 0,613                   |
| <b>40</b>                | 1,99   | 0,948                   | 2,01   | 0,965                   |
| <b>50</b>                | 2,50   | 0,926                   | 3,38   | 0,960                   |

$r^2$ : coeficiente de determinación.

Como se puede observar, los valores medios de los coeficientes de pseudodifusión o difusión efectiva ( $D_e$ ) fueron similares a los que obtuvieron otros autores para la misma fruta (Lazárides *et al.*, 1997; Salvatori, 1997; Barat, 1998; Salvatori *et al.*, 1999 a y b; Albors, 2002; Amami *et al.*, 2006).

En líneas generales, podemos decir que, con independencia de las demás variables de proceso analizadas, el incremento de la

temperatura del medio aumentó notablemente el valor de  $D_e$ . De esta forma se confirma el efecto que la temperatura de proceso ejerce sobre el transporte de agua y sólidos solubles promovido por mecanismos pseudodifusionales (Rastogi y Raghavarao, 1994; Barat, 1998; Lazárides *et al.*, 1997; Lazárides *et al.*, 1999; Escriche *et al.*, 2000; Cháfer *et al.*, 2001). Del mismo modo, se obtuvieron valores de  $D_e$  más elevados en las muestras que fueron sometidas a una etapa de impregnación a vacío previa a la deshidratación osmótica. Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, este fenómeno podría explicarse teniendo en cuenta el aumento en la superficie efectiva de transferencia de materia que implica la sustitución del aire ocluido en la estructura porosa del alimento por una disolución externa en contacto con él. Sin embargo, la disminución observada en los valores de  $D_e$  conforme aumentó la concentración de lactato cálcico en la disolución de impregnación minimizó las diferencias en este coeficiente entre las muestras sin impregnar y las muestras impregnadas con la disolución de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca), especialmente en los tratamientos llevados a cabo a 40 y 50 °C. Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente para la cinética de pérdida de agua y de ganancia de sólidos solubles y corroboran la capacidad del ión calcio para aumentar la resistencia a la deformación ofrecida por la matriz estructural durante la deshidratación osmótica de la fruta. Por lo general, la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica disminuyó los valores de  $D_e$  en la fracción líquida de las muestras, pero no de forma significativa.

Para evaluar con más detalle la influencia de la temperatura de proceso sobre los valores de  $D_e$  obtenidos para cada uno de los tratamientos ensayados, estos se analizaron de acuerdo a una ecuación tipo Arrhenius (ecuación IV.9).

$$D_e = D_{e0} \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad \text{ecuación IV.9}$$

donde,

- D<sub>e0</sub> : factor de Arrhenius (m<sup>2</sup>/s)
- E<sub>a</sub> : energía de activación (kJ/mol)
- R : constante universal de los gases (0,00831 kJ/mol K)
- T : temperatura absoluta (K)

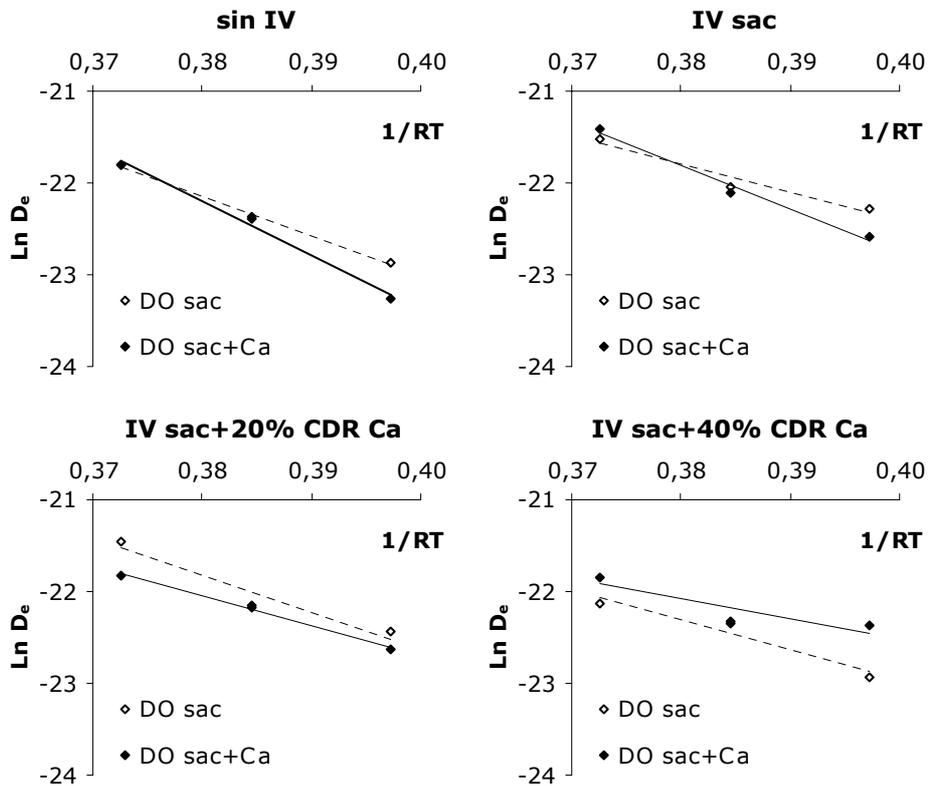


Figura IV.7. Aplicación de la ecuación de Arrhenius a los datos experimentales.

La bondad del ajuste lineal observada entre  $\ln D_e$  y la inversa del producto  $RT$  en el intervalo estudiado confirma la existencia de una relación de tipo exponencial entre la difusividad eficaz y la temperatura (figura IV.7). El grado de dependencia entre ambas variables vendrá dado por el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) es decir, por el valor absoluto de la pendiente de la recta obtenida en el ajuste lineal (tabla IV.5).

Tabla IV.5. Valores de  $E_a$  (kJ/mol) obtenidos a partir del ajuste de la ecuación de Arrhenius a los datos experimentales de  $D_e$ .

|                          | DO sac |       | DO sac+Ca |       |
|--------------------------|--------|-------|-----------|-------|
|                          | $E_a$  | $r^2$ | $E_a$     | $r^2$ |
| <b>sin IV</b>            | 43,178 | 0,999 | 59,758    | 0,992 |
| <b>IV sac</b>            | 30,507 | 0,952 | 47,562    | 0,985 |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> | 40,008 | 0,925 | 32,752    | 0,993 |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> | 33,004 | 0,940 | 21,722    | 0,810 |

$r^2$ : coeficiente de determinación.

Como puede observarse, con independencia de la adición de calcio a la disolución osmótica, los mayores valores de  $E_a$  se obtuvieron en los tratamientos llevados a cabo con láminas de manzana no impregnadas (sin IV), lo que pone de manifiesto que el coeficiente  $D_e$  experimentó en estos casos mayores cambios como consecuencia de una variación en la temperatura de proceso. Por otra parte, la disminución en la bondad de los ajustes lineales conforme aumentó la concentración de calcio presente en la disolución de impregnación puso de manifiesto un mayor efecto de otras variables de proceso, diferentes a la temperatura, sobre el valor de la difusividad efectiva. Respecto al efecto de la incorporación de calcio a la disolución osmótica, ésta produjo un efecto diferente dependiendo de la cantidad de calcio incorporado en la estructura durante la etapa

previa de impregnación a vacío. Así, en las láminas deshidratadas sin impregnar o tras una previa impregnación con una disolución isotónica de sacarosa sin calcio, la presencia de calcio en la disolución osmótica aumentó notablemente la dependencia entre el coeficiente  $D_e$  y la temperatura. Por el contrario, en los tratamientos llevados a cabo con láminas enriquecidas en calcio mediante la técnica de impregnación a vacío, la presencia de calcio en la disolución osmótica redujo de forma importante el valor de  $E_a$ .

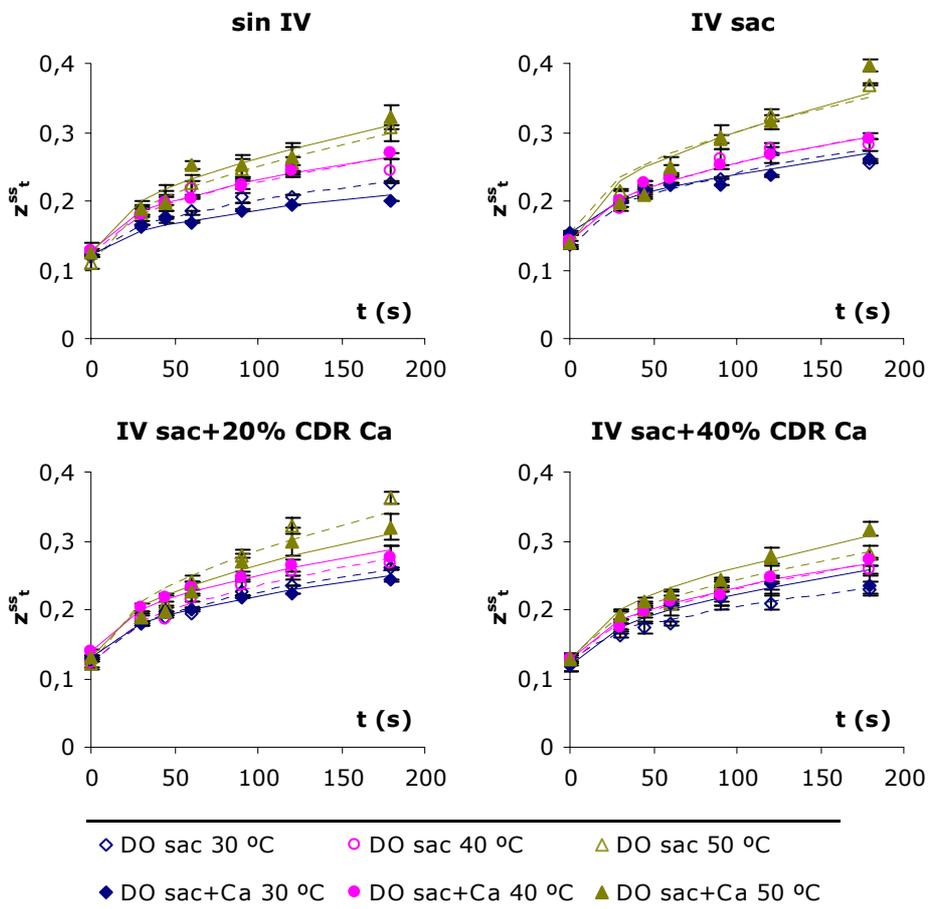


Figura IV.8. Comparación entre los datos de composición experimentales (símbolos) y predichos a partir de la ecuación de Fick (líneas).

Finalmente, los coeficientes de difusión efectiva ( $D_e$ ) calculados mediante la aplicación de la ecuación IV.8 se emplearon para predecir la composición media de la fracción líquida de las láminas de manzana ( $z^{ss}_t$ ) en el intervalo de condiciones de trabajo ensayadas, observándose en todos los casos bastante similitudes entre los valores predichos y los obtenidos experimentalmente (figura IV.8).

Por su influencia sobre la estabilidad y la calidad de los alimentos, también se ha representado la actividad del agua de las muestras, obtenida de forma experimental ( $a_w$ ), en función del contenido en sólidos solubles de su fracción líquida en cada instante ( $z^{ss}_t$ ) (figura IV.9) y se ha comprobado si su relación se ajustaba a la propuesta por Norrish (1966) para una disolución binaria de agua y sacarosa (ecuación IV.10), por tratarse del soluto más abundante en el intervalo de concentraciones ensayado.

$$a_w = (1 - c^{sac}) \cdot \exp(-6,47 \cdot (c^{sac})^2) \quad \text{ecuación IV.10}$$

donde,

||  $c^{sac}$  : fracción molar de sacarosa (mol sacarosa/mol total)

Como era de esperar, los productos obtenidos al final de cada uno de los tratamientos osmóticos ensayados pertenecieron al grupo de alimentos mínimamente procesados o de humedad elevada ( $x^w \geq 0,6$  y  $a_w \geq 0,8$ ), todavía altamente susceptibles de padecer el deterioro causado por reacciones de tipo químico, enzimático o microbiológico. En todos los casos analizados, incluso en los que se trabajó con láminas de manzana fresca y sin adición de calcio a la disolución osmótica, los valores de actividad del agua experimentales resultaron inferiores a los predichos mediante la ecuación de Norrish (ecuación IV.10), no siendo evidente el efecto de las variables de proceso

consideradas en la relación entre las dos variables comparadas. Efectivamente, las diferencias entre los valores de actividad del agua teóricos y reales no parecieron depender de la temperatura de proceso, el contenido en calcio de las muestras al comienzo del tratamiento osmótico o la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica, factores únicamente responsables del mayor o menor contenido en sólidos solubles de la fracción líquida de la fruta.

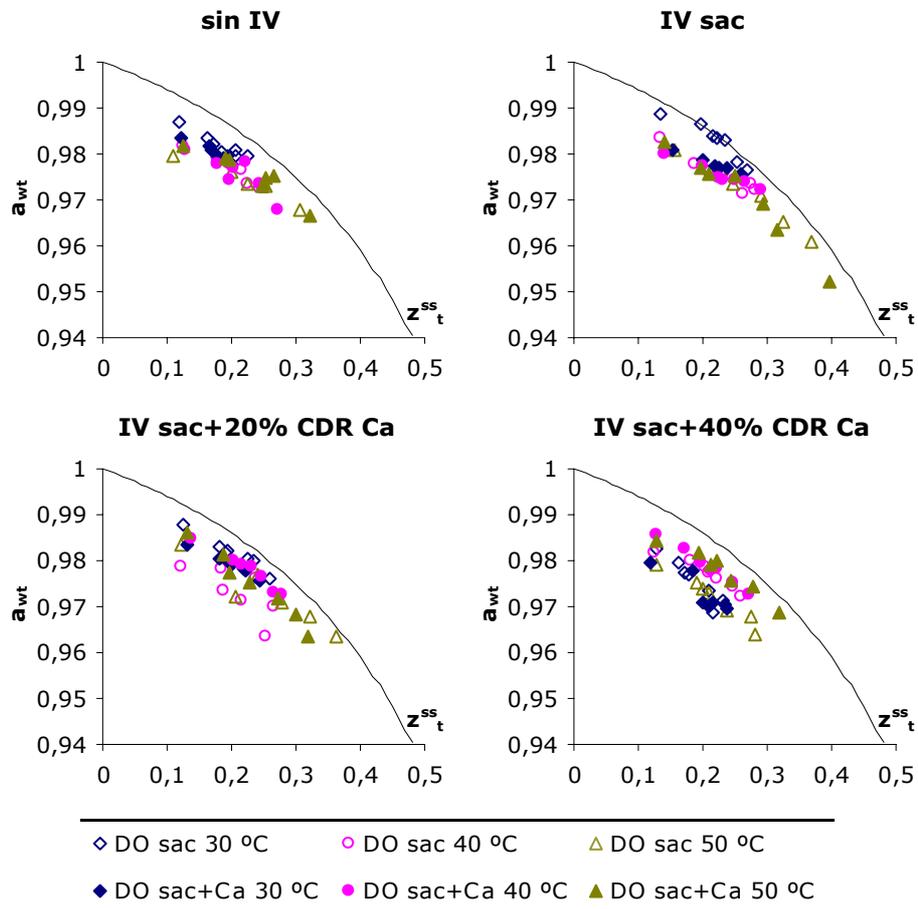


Figura IV.9. Relación entre la composición de la fase líquida de la fruta y los valores experimentales de actividad del agua. Comparación con los valores de actividad del agua predichos utilizando la ecuación de Norrish (línea continua).

Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta que, tal y como se ha comprobado en estudios anteriores (Fito *et al.*, 2001c; Chenoll y Fito, 2004), el agua presente en un alimento estructurado se reparte entre las distintas fases que lo componen, en mayor o menor proporción, dependiendo de la concentración de los distintos compuestos que las integran y de su capacidad para interaccionar con las moléculas de agua. En este caso concreto, en que la actividad del agua de las muestras es superior al valor de actividad del agua correspondiente a una disolución binaria saturada de sacarosa y agua ( $a_w \approx 0,860$ ), la mayor parte del agua se encontrará en estado libre ( $x_{FLPt}^w$ ), formando una disolución con la sacarosa, y el resto aparecerá retenida por la matriz sólida insoluble de la fruta ( $x_{MSt}^w$ ). De esta forma se pone de manifiesto el importante papel que desempeña el agua adsorbida por la matriz sólida en la calidad y la estabilidad del producto final.

A continuación se procedió a calcular el reparto del agua entre las diferentes fases que integran el producto. Para ello fue necesario asumir que tanto la fracción líquida de la fruta (FLP) como la matriz sólida (SM) se encontraban en equilibrio en todo momento, de manera que a ambas les correspondía el mismo valor de actividad del agua, en este caso, el valor de actividad del agua determinado experimentalmente para todo el alimento. De este modo, aplicando la ecuación de Norrish definida anteriormente, (ecuación IV.10) fue posible calcular el contenido real en agua y sólidos solubles presentes en cada instante en la fase líquida de la fruta, considerada una disolución binaria ideal de agua y sacarosa. Como era de esperar, la concentración de sólidos solubles en la fase líquida calculada por este procedimiento resultó superior a la obtenida por refractometría, lo que sugiere que parte del agua retenida por la matriz estructural del alimento pudo ser liberada y pasó a formar parte de la fase líquida

durante la etapa de homogenización previa. Para calcular la cantidad de agua retenida por la matriz sólida insoluble de la fruta fue necesario expresar la fracción másica de agua en la fase líquida en base seca, es decir, por gramo de sólido soluble, y restarle su valor al cociente entre la fracción másica de agua y la fracción másica de sólidos solubles, medidas para todo el alimento. Como ejemplo, en la figura IV.10 se ha representado el reparto de agua entre las distintas fases consideradas en láminas de manzana, frescas e impregnadas, durante su deshidratación osmótica a 30 °C y con adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución de sacarosa de 55 Brix.

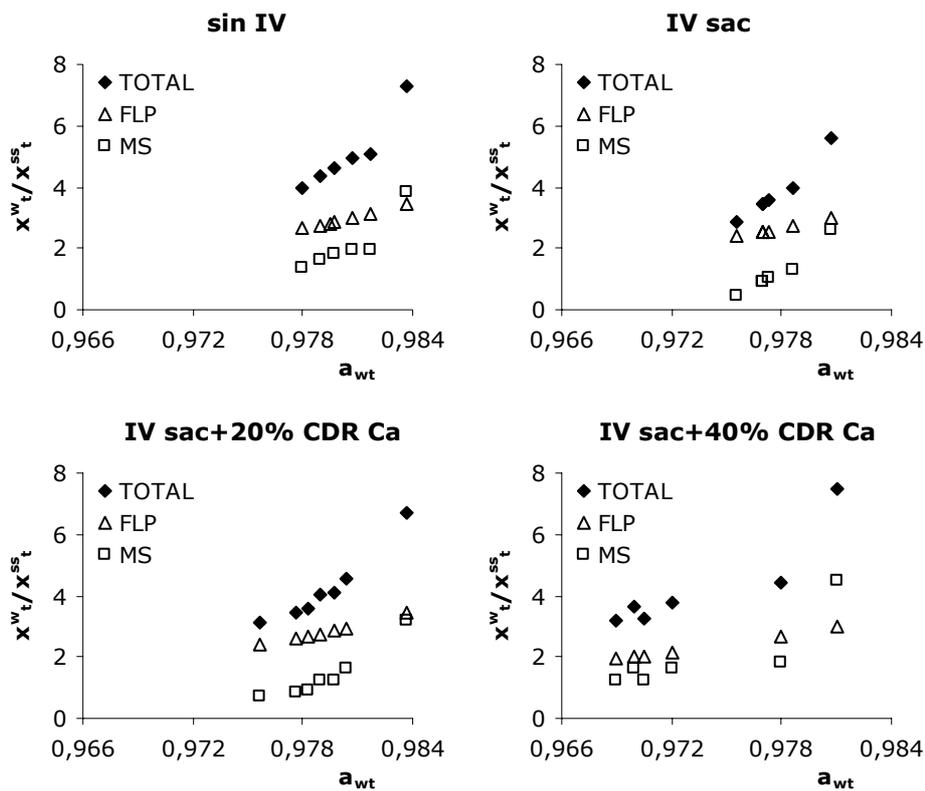


Figura IV. 10. Reparto de agua entre las diferentes fases que constituyen el tejido de manzana (series DO sac+Ca 30 °C).

Finalmente, una vez constatadas las limitaciones del empleo de la ecuación de Norrish en la predicción de la actividad del agua de alimentos estructurados, se realizó un análisis estadístico de los datos experimentales y se comprobó la existencia de una relación lineal moderadamente fuerte entre la actividad del agua real de las láminas de manzana ( $a_{wt}$ ) y el contenido en sólidos solubles presentes en su fase líquida ( $z_t^{ss}$ ), para un nivel de confianza del 99%. En concreto, la ecuación empírica ajustada para describir la relación entre  $a_{wt}$  y  $z_t^{ss}$  (ecuación IV.11) permite explicar un 69,01% de la variabilidad en  $a_w$ .

$$a_{wt} = 0,995 - 0,0865 \cdot z_t^{ss} \quad \text{ecuación IV.11}$$

#### IV.1.3. Cambios estructurales

Otro aspecto interesante a considerar en los tratamientos de deshidratación osmótica son los cambios en las propiedades estructurales (volumen, densidad, porosidad,...) experimentados por las muestras como consecuencia de los flujos netos de agua y sólidos solubles (Barat *et al.*, 2001b). En efecto, durante la deshidratación osmótica de los tejidos vegetales tiene lugar, junto a la deformación de las paredes y membranas celulares, una variación en el volumen y en la fracción porosa de las muestras, directamente relacionada con los cambios en las propiedades de transporte del alimento, así como con sus atributos sensoriales y demás propiedades físicas.

##### IV.1.3.1. Cambios de volumen

El efecto de las variables de proceso sobre los cambios de volumen experimentados por las láminas de manzana únicamente se

evaluó en los tratamientos osmóticos llevados a cabo a 40 y 50 °C (figura IV.11). Con tal objeto, a partir de las dimensiones de las muestras, caracterizadas por triplicado al comienzo y a cada tiempo a lo largo del proceso (Anexo I.C), se calculó la variación de volumen experimentada en un instante por cada una de las láminas ( $\Delta V_t$ ) (ecuación IV.12) y su valor medio se representó frente a la raíz cuadrada del tiempo (t (s)).

$$\Delta V_t = \frac{V_t - V_0}{V_0} \quad \text{ecuación IV.12}$$

donde,

$$\begin{cases} V_0 & : \text{volumen inicial de la muestra (cm}^3\text{)} \\ V_t & : \text{volumen de la muestra transcurrido un tiempo t (cm}^3\text{)} \end{cases}$$

Partiendo de la buena correlación lineal observada entre las variables representadas, se despejaron los valores de la pendiente ( $k_v$  ( $s^{-0,5}$ )) y de la ordenada en el origen ( $k_{v0}$ ), respectivamente relacionados con la velocidad a la que tienen lugar los cambios de volumen y con los cambios de volumen ocurridos a tiempos muy cortos de proceso (tabla IV.6).

En este caso, los resultados del ANOVA (Anexo I.B), realizado con el fin de analizar el efecto de la temperatura, la composición de la disolución de impregnación y la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica sobre los valores de  $k_v$  y  $k_{v0}$ , pusieron de manifiesto que, con un nivel de confianza del 95%, la temperatura del medio resultó ser, de las tres variables de proceso analizadas, la que ejerció una influencia más evidente. Así, con independencia de la composición de la disolución osmótica empleada y del contenido en calcio de las muestras al comienzo del tratamiento osmótico, el

incremento en la temperatura del medio aumentó significativamente ( $p < 0,05$ ) la velocidad a la que las muestras disminuyen su volumen, lo cual puede ser explicado en términos de las mayores pérdidas de agua experimentadas por las láminas de manzana en estos casos. Del mismo modo, como consecuencia del descenso en la viscosidad de la disolución osmótica, un incremento en la temperatura de proceso implicó un mayor aumento en el volumen de las muestras durante los primeros instantes del tratamiento osmótico.

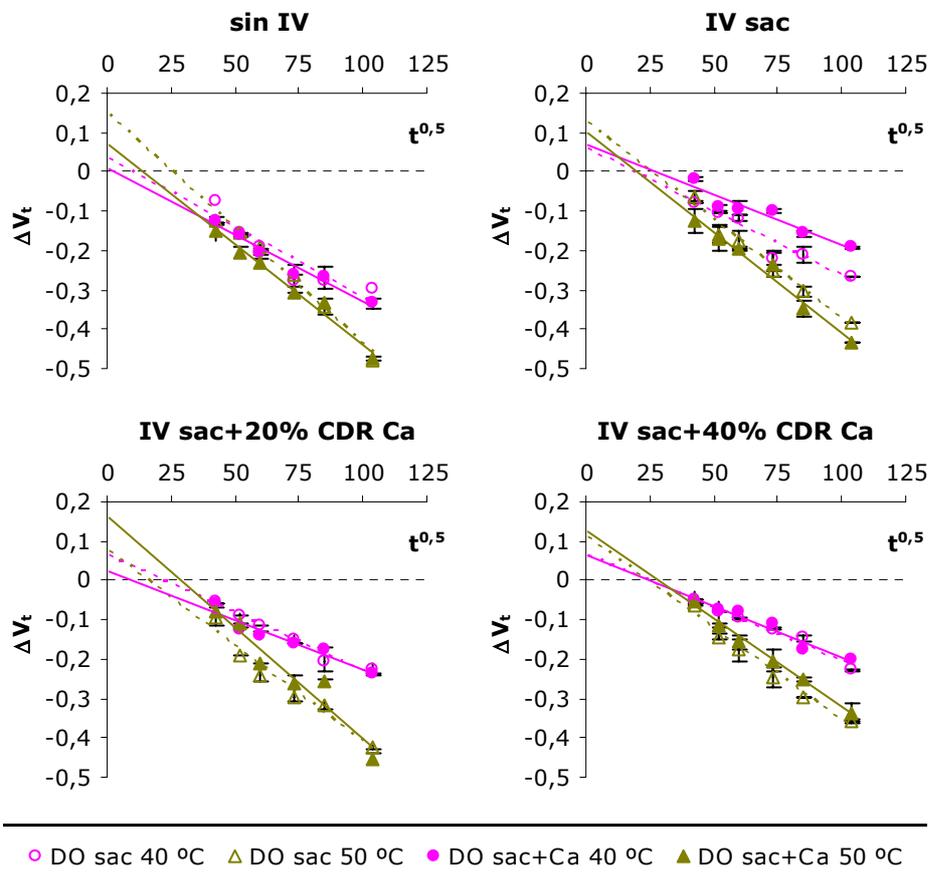


Figura IV.11. Variación de volumen en función de la raíz cuadrada del tiempo ( $s^{0,5}$ ), para las diferentes series experimentales ensayadas.

Tabla IV.6. Constantes cinéticas medias para la variación de volumen.

| <b>sin IV</b>            |   |   |   |   |
|--------------------------|---|---|---|---|
|                          | <b>DO sac</b>   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>40</b>                | 0 (4)   | -0,267 (0,102)  | 4 (3)   | -0,39 (0,05)  |
| <b>50</b>                | 10,9 (1,2)  | -0,56 (0,03)  | 4 (4)   | -0,47 (0,06)  |
| <b>IV sac</b>            |   |   |   |   |
|                          | <b>DO sac</b>   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>40</b>                | 14 (10)   | -0,4 (0,2)  | 3,9 (1,4)   | -0,27 (0,03)  |
| <b>50</b>                | 4 (0,2)   | -0,45 (0,02)  | -2 (6)  | -0,51 (0,05)  |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |   |   |   |   |
|                          | <b>DO sac</b>   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>40</b>                | 4 (5)   | -0,28 (0,08)  | 0 (3)   | -0,22 (0,05)  |
| <b>50</b>                | 9 (2)   | -0,52 (0,04)  | 12 (4)  | -0,52 (0,05)  |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |   |   |   |   |
|                          | <b>DO sac</b>   |   | <b>DO sac+Ca</b>                                      |   |
| <b>T (°C)</b>            | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_{v0}</math> (<math>\times 10^2</math>)</b> | <b><math>k_v</math> (<math>s^{-0,5}</math>, <math>\times 10^2</math>)</b> |
| <b>40</b>                | 5,42 (1,07)   | -0,26 (0,02)  | 3 (6)   | -0,23 (0,05)  |
| <b>50</b>                | 9 (2)   | -0,45 (0,02)  | 12 (7)  | -0,47 (0,12)  |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

En la mayoría de los tratamientos analizados, la impregnación a vacío previa de las muestras, con independencia de la composición de la disolución de impregnación, redujo las pérdidas de volumen. Esto pudo ser debido a los cambios en el comportamiento estructural asociados al reemplazamiento del gas ocluido en la estructura porosa del alimento por una disolución externa, los cuales dieron lugar a una menor pérdida de agua por parte de las muestras impregnadas durante el tratamiento osmótico. En relación con la composición de la disolución de impregnación, las muestras impregnadas con la disolución isotónica más concentrada en calcio (IV sac+40% CDR Ca) fueron las que mostraron menores pérdidas de volumen en todas las condiciones ensayadas. Probablemente, la mayor cantidad de calcio retenido por la matriz estructural en estos casos confirió una mayor

rigidez a las muestras y limitó los fenómenos de deformación. Siguiendo el mismo razonamiento, el hecho de añadir calcio a la disolución osmótica provocó, en la mayoría de los casos, una menor pérdida de volumen.

De acuerdo al modelo propuesto por Fito *et al.* (2002), la variación neta de volumen experimentada por las muestras en cada instante a lo largo del tratamiento osmótico ( $\Delta V_t$ ) se puede analizar en términos del cambio de volumen experimentado por cada una de las tres fases que constituyen el producto (ecuación IV.13), referido siempre al volumen total inicial: la matriz sólida ( $\Delta V_t^{SM}$ ), constituida por los componentes del alimento no solubles en agua, la fase líquida ( $\Delta V_t^{FLP}$ ), formada por el agua y los sólidos solubles disueltos en ella, y la fase gas ( $\Delta V_t^{GP}$ ), que llena la estructura porosa del alimento y determina su porosidad.

$$\Delta V_t = \Delta V_t^{SM} + \Delta V_t^{FLP} + \Delta V_t^{GP} \quad \text{ecuación IV.13}$$

En términos prácticos, debido a que representa un volumen muy pequeño en comparación con las otras dos fases (entorno al 1-5% del volumen inicial) y dado que no se producen cambios significativos en sus constituyentes a lo largo del tratamiento osmótico, es posible asumir despreciable la variación de volumen experimentada por la matriz sólida del alimento ( $\Delta V_t^{SM} = 0$ ). Según esto, la variación neta de volumen experimentada por cada muestra durante el tratamiento osmótico ( $\Delta V_t$ ) será el resultado de los cambios en los volúmenes de su fase líquida y gas, a su vez debidos a la transferencia de agua y solutos por diferentes mecanismos, así como a los cambios en su fracción porosa.

En la figura IV.12 se ha comparado, para cada instante de los diferentes tratamientos osmóticos ensayados, el valor medio de la

variación neta de volumen medida experimentalmente ( $\Delta V_t$ ) con el valor medio de la variación de volumen de la fase líquida de la fruta ( $\Delta V_t^{FLP}$ ), calculada a partir de los datos de masa y composición de la muestra inicial ( $M_0^o, x_0^w, x_0^{ss}$ ) y tratada durante un tiempo  $t$  ( $M_t^o, x_t^w, x_t^{ss}$ ), así como la densidad aparente de la muestra inicial ( $\rho_0^o$  (g/cm<sup>3</sup>)) y la densidad de la fase líquida de la fruta a tiempo 0 ( $\rho_0^{FLP}$ ) y a tiempo  $t$  de tratamiento ( $\rho_t^{FLP}$  (g/cm<sup>3</sup>)) (ecuación IV.14). A su vez, la densidad de la fase líquida de la fruta en cada instante ( $\rho_t^{FLP}$  (g/cm<sup>3</sup>)) se calculó a partir de su composición de acuerdo a la relación empírica obtenida por Lewis (1987) para disoluciones acuosas de sacarosa en el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 80 Brix (ecuación IV.15).

$$\Delta V_t^{FLP} = \frac{\frac{M_t^o(x_t^w + x_t^{ss})}{\rho_t^{FLP}} - \frac{M_0^o(x_0^w + x_0^{ss})}{\rho_0^{FLP}}}{\frac{M_0^o}{\rho_0^o}} \quad \text{ecuación IV.14}$$

$$\rho_t^{FLP} = 0,0000169 \cdot \text{Brix}^2 + 0,00384 \cdot \text{Brix} + 0,998 \quad \text{ecuación IV.15}$$

En las experiencias llevadas a cabo con láminas de manzana fresca, sin haber sido sometidas a una etapa previa de impregnación a vacío, el tratamiento osmótico produjo una variación de volumen total superior a la de la fracción líquida. Esta mayor contracción observada en la estructura de las muestras en comparación con la variación de volumen de su fase líquida puso de manifiesto la existencia de cambios importantes en el volumen de su fracción gaseosa. En estos casos, la intensa pérdida de agua experimentada por las células durante la deshidratación osmótica debió promover su encogimiento y el consiguiente aumento en el tamaño de los espacios

intercelulares, favoreciendo la expulsión del gas del interior del tejido o la compresión del mismo en determinadas zonas.

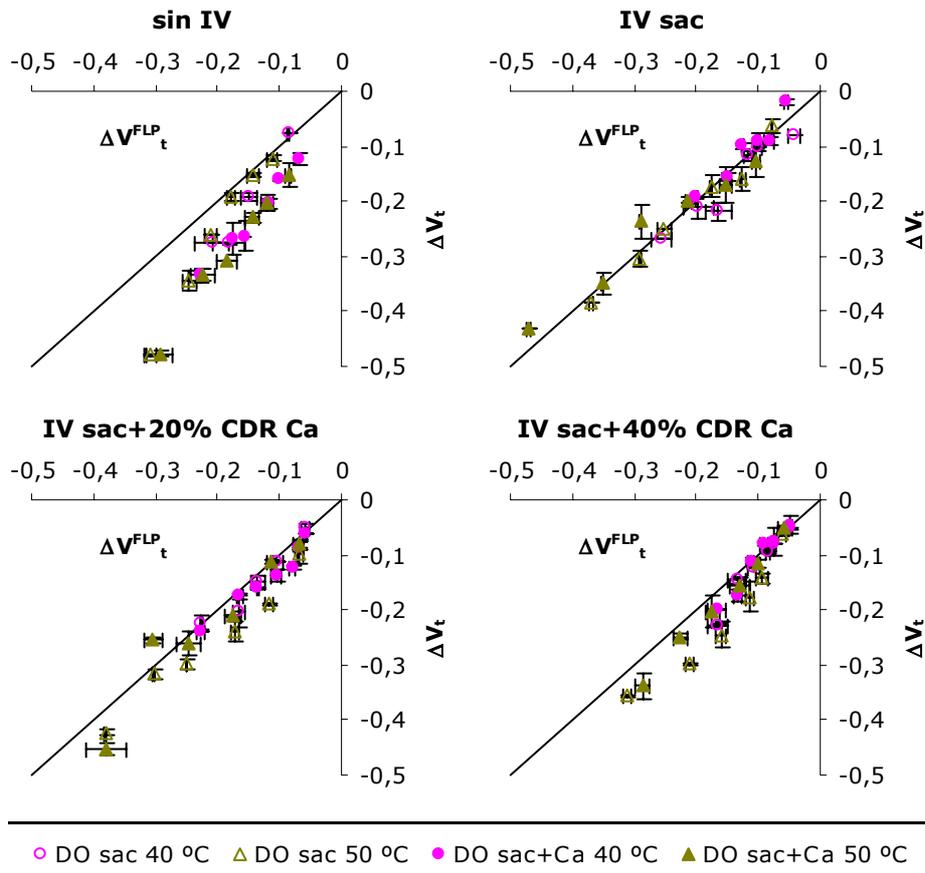


Figura IV.12. Comparación entre la variación neta de volumen ( $\Delta V_t$ ) y la variación de volumen de la fase líquida del producto ( $\Delta V^{FLP}_t$ ).

Por el contrario, en las experiencias llevadas a cabo con láminas de manzana impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa con diferentes concentraciones de lactato cálcico, la similitud observada a cada instante entre la variación de volumen total y la de la fracción líquida puso de manifiesto la ausencia de cambios relevantes en el

volumen de la fracción gaseosa de las muestras. Este fenómeno resulta lógico si tenemos en cuenta que tras la impregnación a vacío prácticamente no queda aire en el interior del producto.

A pesar de las limitaciones del método empleado en la medida del volumen total de las muestras, se puede considerar que los puntos experimentales mostrados en la figura IV.12 evolucionaron de forma prácticamente lineal, según una recta que pasaba por el origen y a partir de cuya pendiente ( $\alpha$ ) fue posible estimar la contribución relativa de la fase líquida y la fase gaseosa ( $\Delta V_t^{FLP}/\Delta V_t$  y  $\Delta V_t^{GP}/\Delta V_t$ , respectivamente) a la variación neta de volumen (ecuaciones IV.16 y IV.17) (tabla IV.7).

$$\Delta V_t = \alpha \cdot \Delta V_t^{FLP} \quad \text{ecuación IV. 16}$$

$$\frac{\Delta V_t^{GP}}{\Delta V_t} = 1 - \frac{1}{\alpha} \quad \text{ecuación IV. 17}$$

De acuerdo a los resultados obtenidos, los cambios ocurridos en el volumen de las muestras a lo largo del proceso se debieron fundamentalmente a los cambios de volumen experimentados por su fase líquida. Como cabía esperar, la contribución de la fase gaseosa a la variación neta de volumen resultó notablemente superior en las experiencias llevadas a cabo con tejido de manzana fresco (25-38%). Por el contrario, la contribución de la fase gaseosa a la variación neta de volumen resultó prácticamente despreciable en las experiencias llevadas a cabo con tejido de manzana impregnado, especialmente en los casos en que se empleó una disolución isotónica de sacarosa sin calcio como disolución de impregnación.

En ningún caso se observó un efecto evidente de la temperatura de proceso sobre la contribución de las diferentes fases a la variación

neta de volumen. Únicamente en los tratamientos llevados a cabo con muestras no impregnadas se observó un aumento importante en la contribución de la fase gaseosa a la variación neta de volumen como consecuencia de la incorporación de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica, lo que pudo estar inducido por un posible incremento en su viscosidad (Barat *et al.*, 2001b).

Tabla IV.7. Contribución de las fases líquida y gaseosa a la variación neta de volumen, para las diferentes series experimentales ensayadas.

| <b>sin IV</b>            |               |                            |                         |   |  |
|--------------------------|---------------|----------------------------|-------------------------|---|--|
|                          | <b>T (°C)</b> | <b><math>\alpha</math></b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>\Delta V^{FLP}_t/\Delta V_t</math></b> | <b><math>\Delta V^{GP}_t/\Delta V_t</math></b> |
| <b>DO sac</b>            | <b>40</b>     | 1,342                      | 0,899                   | 0,75  | 0,25   |
|                          | <b>50</b>     | 1,351                      | 0,895                   | 0,74  | 0,26   |
| <b>DO sac+Ca</b>         | <b>40</b>     | 1,576                      | 0,946                   | 0,63  | 0,37   |
|                          | <b>50</b>     | 1,609                      | 0,983                   | 0,62  | 0,38   |
| <b>IV sac</b>            |               |                            |                         |   |  |
|                          | <b>T (°C)</b> | <b><math>\alpha</math></b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>\Delta V^{FLP}_t/\Delta V_t</math></b> | <b><math>\Delta V^{GP}_t/\Delta V_t</math></b> |
| <b>DO sac</b>            | <b>40</b>     | 1,107                      | 0,899                   | 0,90  | 0,10   |
|                          | <b>50</b>     | 1,033                      | 0,978                   | 0,97  | 0,03   |
| <b>DO sac+Ca</b>         | <b>40</b>     | 0,940                      | 0,899                   | 1,00  | 0,00   |
|                          | <b>50</b>     | 0,936                      | 0,953                   | 1,00  | 0,00   |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |               |                            |                         |   |  |
|                          | <b>T (°C)</b> | <b><math>\alpha</math></b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>\Delta V^{FLP}_t/\Delta V_t</math></b> | <b><math>\Delta V^{GP}_t/\Delta V_t</math></b> |
| <b>DO sac</b>            | <b>40</b>     | 1,086                      | 0,940                   | 0,92  | 0,08   |
|                          | <b>50</b>     | 1,158                      | 0,896                   | 0,86  | 0,14   |
| <b>DO sac+Ca</b>         | <b>40</b>     | 1,127                      | 0,879                   | 0,89  | 0,11   |
|                          | <b>50</b>     | 1,066                      | 0,910                   | 0,94  | 0,06   |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |               |                            |                         |   |  |
|                          | <b>T (°C)</b> | <b><math>\alpha</math></b> | <b><math>r^2</math></b> | <b><math>\Delta V^{FLP}_t/\Delta V_t</math></b> | <b><math>\Delta V^{GP}_t/\Delta V_t</math></b> |
| <b>DO sac</b>            | <b>40</b>     | 1,207                      | 0,939                   | 0,83  | 0,17   |
|                          | <b>50</b>     | 1,300                      | 0,900                   | 0,77  | 0,23   |
| <b>DO sac+Ca</b>         | <b>40</b>     | 1,129                      | 0,907                   | 0,89  | 0,11   |
|                          | <b>50</b>     | 1,153                      | 0,990                   | 0,87  | 0,13   |

$r^2$ : coeficiente de determinación.

Es importante resaltar también la menor contribución, en general, de la fase gas a la variación neta de volumen que tuvo lugar durante el tratamiento osmótico de las láminas de manzana impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa que incluían calcio en su composición ( $\approx 13\%$ ), en comparación con la que tuvo lugar durante la deshidratación osmótica de láminas de manzana sin impregnar. En estos casos, la interacción de los cationes de calcio con las pectinas de la lámina media pudo producir un aumento en la rigidez de las paredes celulares, lo que debió implicar una menor deformación de las muestras durante la etapa de vacío y, en consecuencia, la eliminación incompleta del gas ocluido en su estructura porosa.

Para ilustrar la diferente contribución de la fase gaseosa a la variación neta de volumen experimentada por los tejidos vegetales durante el tratamiento osmótico en función de su porosidad inicial, se han representado los perfiles microestructurales obtenidos tras la deshidratación osmótica durante 3 horas con una disolución binaria de sacarosa de 55 Brix a  $50^{\circ}\text{C}$  de una rodaja de manzana fresca (figura IV.13) y una rodaja de manzana impregnada con la disolución de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca) (figura IV.14). De acuerdo a las observaciones realizadas por Bomben y King (1982), las regiones brillantes de las micrografías corresponderían a la pared celular, la membrana y la disolución crioconcentrada de agua y solutos del jugo celular que, durante la congelación ultrarrápida de las muestras, quedan en estado vítreo. Las regiones oscuras representarían los huecos dejados por los microcristales de hielo al sublimar o a los espacios intercelulares llenos de aire. Finalmente, el aspecto dendrítico observado en las regiones de tejido con fase líquida se debería al residuo vítreo de agua y solutos, más o menos crioconcentrado, que queda tras la sublimación superficial del hielo.

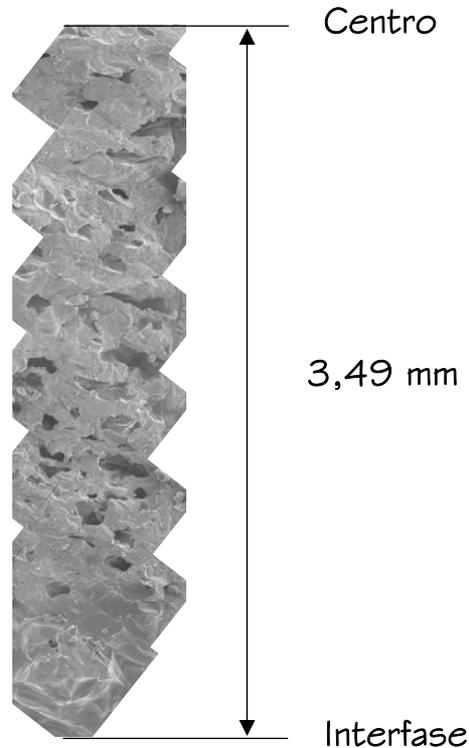


Figura IV.13. Perfil Cryo-SEM (150x) de manzana fresca (sin IV) y deshidratada osmóticamente (DO sac) a 50 °C durante 3 h.

Observando la muestra deshidratada sin impregnación a vacío previa (figura IV.13) es posible distinguir en su interior dos zonas claramente diferenciadas. Por un lado, existe una zona cercana a la interfase, de espesor reducido, en la que los espacios intercelulares aparecen llenos de líquido y las células presentan un aspecto vítreo, debido a la elevada concentración de su fase líquida. A esta primera región le sigue una zona que ocupa la mayor parte de la muestra, en la que los espacios intercelulares presentan formas irregulares y algunos aparecen todavía ocupados por gas. Por el contrario, el perfil microestructural de la muestra deshidratada tras una impregnación

previa (figura IV.14) mostró todos los espacios intercelulares repletos de líquido y no permitió diferenciar distintas zonas en el interior del tejido, presentando en general un aspecto muy similar. Debido a la mayor uniformidad del tratamiento, el colapso experimentado por el tejido próximo a la interfase pareció menos acusado.

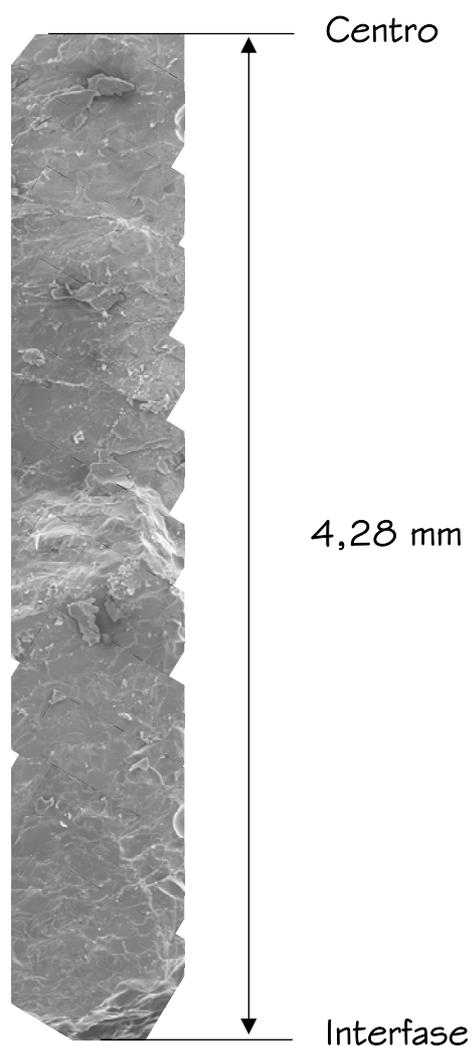


Figura IV.14. Perfil Cryo-SEM (150x) de manzana impregnada (IV sac+40% CDR Ca) y deshidratada osmóticamente (DO sac) a 50 °C durante 3 h.

#### IV.1.3.2. Cambios en las propiedades mecánicas

La textura de las frutas puede cambiar drásticamente durante el procesado debido a las alteraciones inducidas en su estructura. Las propiedades mecánicas de los tejidos vegetales son el resultado de la contribución de los diferentes niveles estructurales, así como de sus interacciones. En concreto, la presión de turgor ejercida sobre la membrana plasmática por los fluidos intracelulares, la rigidez de la pared celular, la fuerza de unión entre células contiguas a través de la lámina media y el nivel de empaquetamiento celular, directamente relacionado con la existencia de espacios intercelulares llenos de gas o de líquido, constituyen los factores estructurales más importantes que existen a nivel celular y de los que depende la textura de los alimentos de origen vegetal (Jackman y Stanley, 1992; Waldron *et al.*, 1997; Alzamora *et al.*, 2000; Anino *et al.*, 2006).

En la figura IV.15 se muestra una de las curvas típicas del ensayo de punción (ver apartado III.4.6 de Materiales y Métodos) realizado sobre tejido de manzana fresco, donde se han representado los principales parámetros considerados en la caracterización de dichas curvas: la fuerza de fractura ( $F_{F0}$ ), expresada en Newtons, la deformación relativa de fractura ( $\varepsilon_{F0}$ ), adimensional, y la pendiente del tramo inicial ( $E_{F0}$ ), expresada en Newtons. Como se puede comprobar, la rodaja de manzana fresca sometida a un ensayo de punción presentó inicialmente un aumento rápido de la fuerza con la distancia, lo que corresponde a una deformación previa a su rotura. Una vez alcanzada la fuerza máxima, la fractura de algún elemento estructural permitió la entrada del punzón en la muestra, lo que produjo un cambio brusco en la pendiente de la curva de punción. A partir de este momento, la fuerza necesaria para empujar la sonda se mantuvo prácticamente constante hasta una deformación relativa

entorno al 60-70%, cayendo bruscamente para niveles de deformación relativa superiores. Este comportamiento observado en la manzana fresca cuando se somete a un ensayo de punción es común al de los tejidos vegetales frescos y porosos, constituidos por células turgentes y fuertemente unidas entre si alrededor de grandes espacios intercelulares llenos de aire que no oponen apenas resistencia al paso de la sonda.

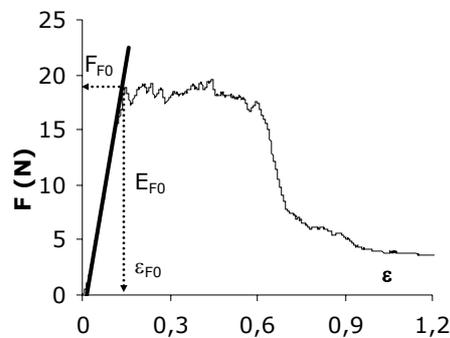


Figura IV.15. Curva típica del ensayo de punción realizado sobre tejido de manzana fresco y principales parámetros considerados.

En la figura IV.16 se muestra el valor medio de los parámetros analizados a partir de las curvas de punción correspondientes a los diferentes lotes de materia fresca empleados en el presente estudio (Anexo I.D). Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto una gran variabilidad en el comportamiento mecánico, tanto dentro de un mismo lote como entre lotes distintos. El ANOVA simple confirmó la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,001$ ) entre los diferentes lotes de tejido fresco y para cada uno de los parámetros de punción considerados. Es por esto que los cambios en el comportamiento mecánico de las láminas de manzana inducidos por la impregnación a vacío o por el tratamiento osmótico se

evaluaron en relación al comportamiento mecánico mostrado por las muestras sin tratar pertenecientes al mismo lote.

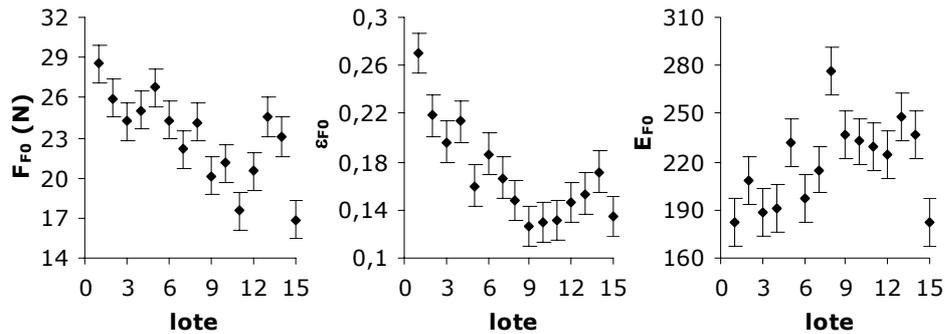
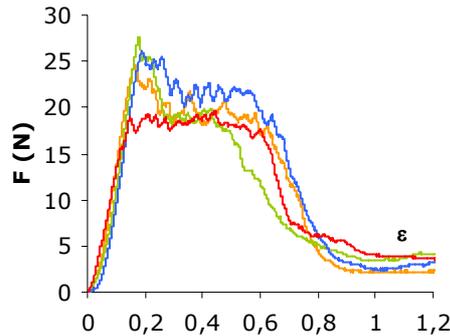


Figura IV.16. Medias e intervalos LSD al 95% para los parámetros de punción de los distintos lotes de manzana fresca empleados.

En primer lugar, se analizó el efecto de la impregnación a vacío y de la composición de la disolución de impregnación sobre las propiedades mecánicas de las láminas de manzana (Anexo I.D). Como se puede observar en la figura IV.17, la forma típica de las curvas fuerza-deformación obtenidas en los ensayos de punción realizados sobre tejido de manzana impregnado resultó similar a la correspondiente al tejido de manzana fresco, con picos de fractura abruptos. Entre los principales cambios inducidos por la impregnación a vacío sobre las propiedades mecánicas del tejido de manzana fresco cabe destacar el aumento en la fuerza y en la deformación relativa de fractura como consecuencia de la sustitución del gas ocluido en su estructura porosa por la disolución de impregnación (tabla IV.8). Sin embargo, el análisis estadístico realizado sobre el valor de cada uno de los parámetros considerado referido a su valor medio en tejido de manzana fresco perteneciente al mismo lote no mostró diferencias

significativas ( $p > 0,05$ ) entre las diferentes disoluciones isotónicas empleadas en la etapa de impregnación a vacío.



— sin IV — IV sac — IV sac+20% CDR Ca — IV sac+40% CDR Ca

Figura IV.17. Curvas típicas del ensayo de punción realizado sobre tejido de manzana fresco e impregnado con disoluciones de diferente contenido en calcio.

Tabla IV.8. Parámetros de punción en tejido de manzana impregnado.

|                          | $F_{FIV} / F_{FO}$ | $\epsilon_{FIV} / \epsilon_{FO}$ | $E_{FIV} / E_{FO}$ |
|--------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| <b>IV sac</b>            | 1,3 (0,3)          | 1,3 (0,3)                        | 0,9 (0,2)          |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> | 1,19 (0,12)        | 1,2 (0,2)                        | 0,89 (0,14)        |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> | 1,3 (0,3)          | 1,2 (0,3)                        | 1,0 (0,2)          |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

En segundo lugar, se analizó el efecto de la deshidratación osmótica y de las diferentes variables de proceso consideradas (temperatura del medio, contenido en calcio de las muestras al comienzo del tratamiento y adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica) sobre la variación en las propiedades mecánicas de las láminas de manzana (Anexo I.D).

Entre los principales cambios inducidos por los tratamientos osmóticos, con efecto sobre el comportamiento mecánico de los tejidos vegetales, cabe destacar la pérdida de turgor celular, la alteración de la lámina media, la merma de la resistencia de la pared celular, la formación de perfiles de concentración en agua y sólidos solubles, los cambios en las fracciones volumétricas de gas y líquido en las muestras, así como los cambios en el tamaño y la forma de las mismas (Chiralt *et al.*, 2001; Chiralt y Talens, 2005).

En las figuras IV.18 y IV.19 se han representado algunas de las curvas fuerza-deformación características de los ensayos de punción llevados a cabo sobre tejido de manzana al final de cada uno de los tratamientos osmóticos realizados. Con el objeto de evaluar la intensidad de los cambios causados en la estructura de las muestras durante la deshidratación osmótica, se han incluido en dicha representación las curvas de punción correspondientes a muestras pertenecientes al mismo lote al comienzo del proceso (control), es decir, las curvas de punción típicas de láminas de manzana frescas e impregnadas con las diferentes disoluciones de impregnación empleadas en este trabajo.

De forma general, puede observarse que el tratamiento osmótico produjo un aumento en la deformación relativa de fractura, lo que puede estar motivado por la pérdida de turgor celular, así como con la alteración de la lámina media y la disminución en la resistencia de la pared celular asociadas a la deshidratación osmótica. En efecto, el comportamiento a la fractura en tejidos vegetales está relacionado con la rotura de células turgentes durante la deformación o con la separación celular a través de las láminas medias, dependiendo del grado de turgor celular y del estado de las zonas de unión (Pitt, 1992; Dobraszczyk y Vincent, 1999). De acuerdo con esto, la deshidratación a nivel celular y la alteración de las láminas medias

ocurridas durante el procesado osmótico potencian el mecanismo de rotura por separación celular frente a la rotura de las células por la ausencia de turgor, haciéndolas más deformables y menos quebradizas (Chiralt *et al.*, 2001).

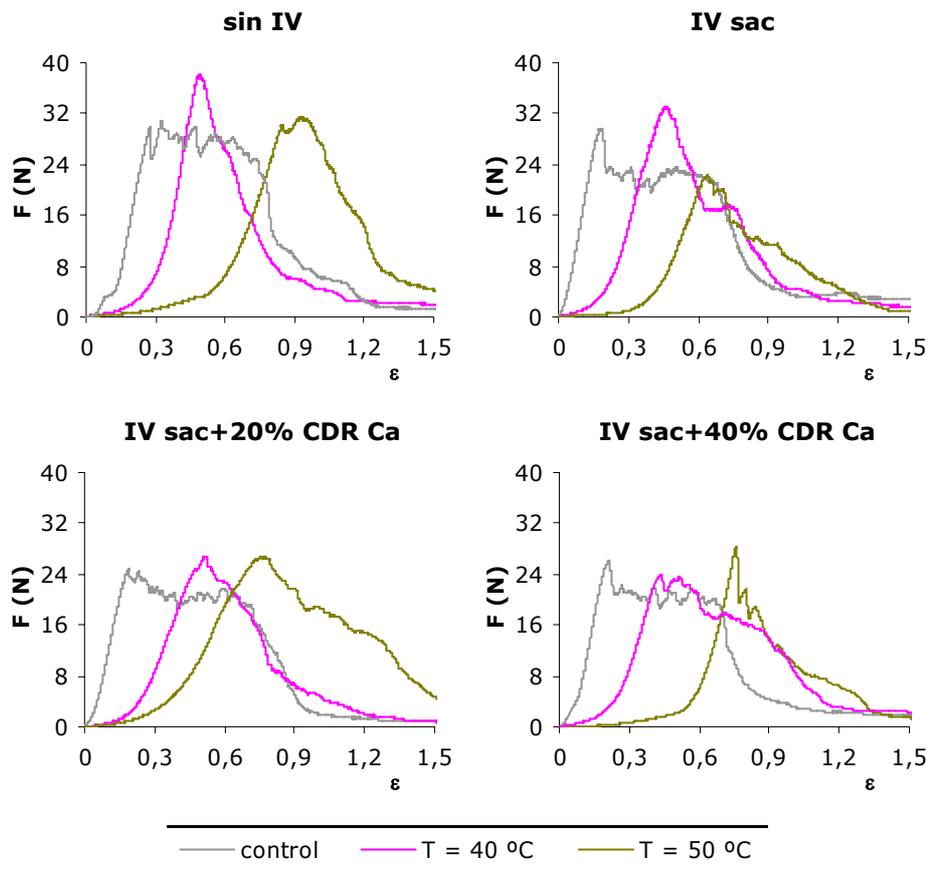


Figura IV.18. Curvas de punción en láminas de manzana antes y después de la deshidratación osmótica. Tratamientos DO sac.

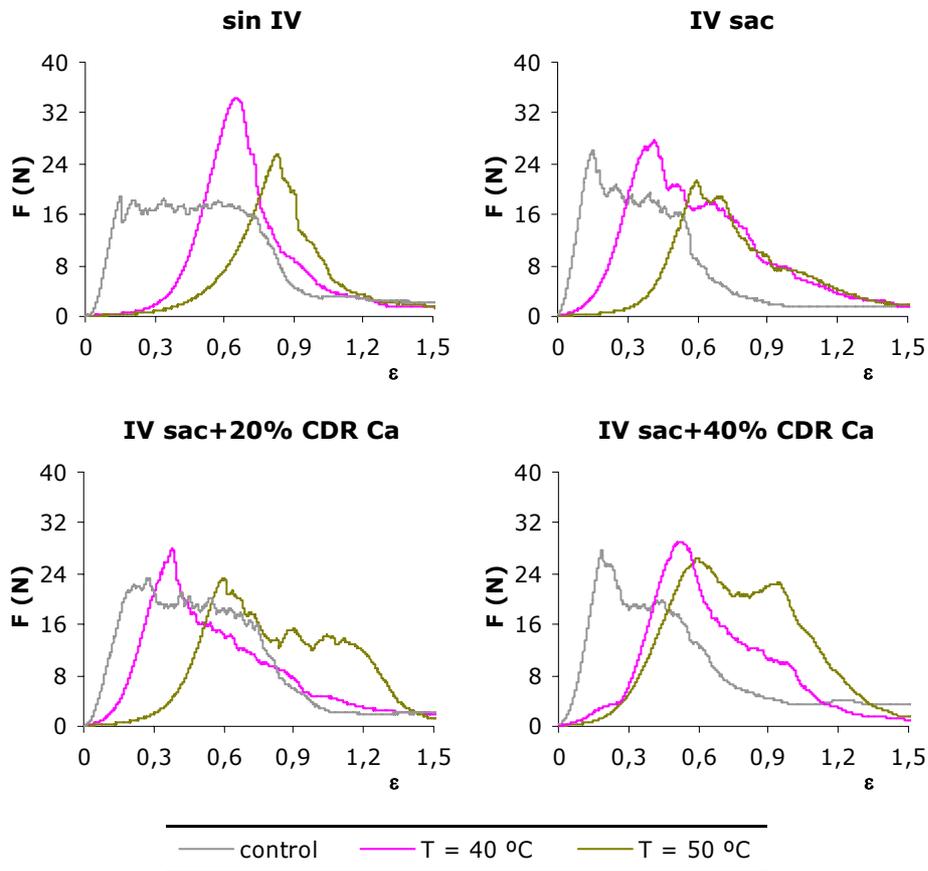


Figura IV.19. Curvas de punción en láminas de manzana antes y después de la deshidratación osmótica. Tratamientos DO sac+Ca.

En todos los casos, la forma típica de las curvas de punción de las muestras al final del tratamiento osmótico cambió de forma notable. En un primer tramo, la existencia de amplios espacios intercelulares y la degradación de las estructuras de unión entre células permitieron que éstas fluyeran y se reorganizaran conforme avanzaba el punzón, no ofreciendo apenas resistencia a su paso. Una vez comprimidos todos los espacios intercelulares, la fuerza aumentó rápidamente con la distancia hasta que se produjo la fractura de la muestra, lo que se

puso de manifiesto, en la mayoría de los casos, mediante una caída moderada de la fuerza.

Respecto al valor de la fuerza de fractura, no se observó una tendencia tan evidente como en el caso de la deformación relativa de fractura. Dependiendo de las diferentes condiciones de proceso implicadas en el tratamiento osmótico, el valor de la fuerza de fractura aumentó (como en el caso de las muestras deshidratadas frescas o tras su impregnación con la disolución enriquecida de menor contenido en calcio), disminuyó (como en el caso de las muestras deshidratadas tras su impregnación con la disolución que no incluía calcio en su composición) e incluso se mantuvo constante (como en el caso de las muestras deshidratadas tras su impregnación con la disolución enriquecida de mayor contenido en calcio). En cualquier caso, el tratamiento osmótico produjo un descenso notable en la relación fuerza-deformación y un aumento en el carácter viscoelástico de las muestras.

En la figura IV.20 se comparan los parámetros mecánicos obtenidos de los ensayos de punción realizados sobre láminas de manzana al comienzo (control) y al término de cada tratamiento osmótico. Por otra parte, el análisis estadístico de los resultados permitió evaluar el efecto de las diferentes variables de proceso consideradas sobre los cambios en las propiedades mecánicas experimentados por las muestras durante el procesado (Anexo I.E).

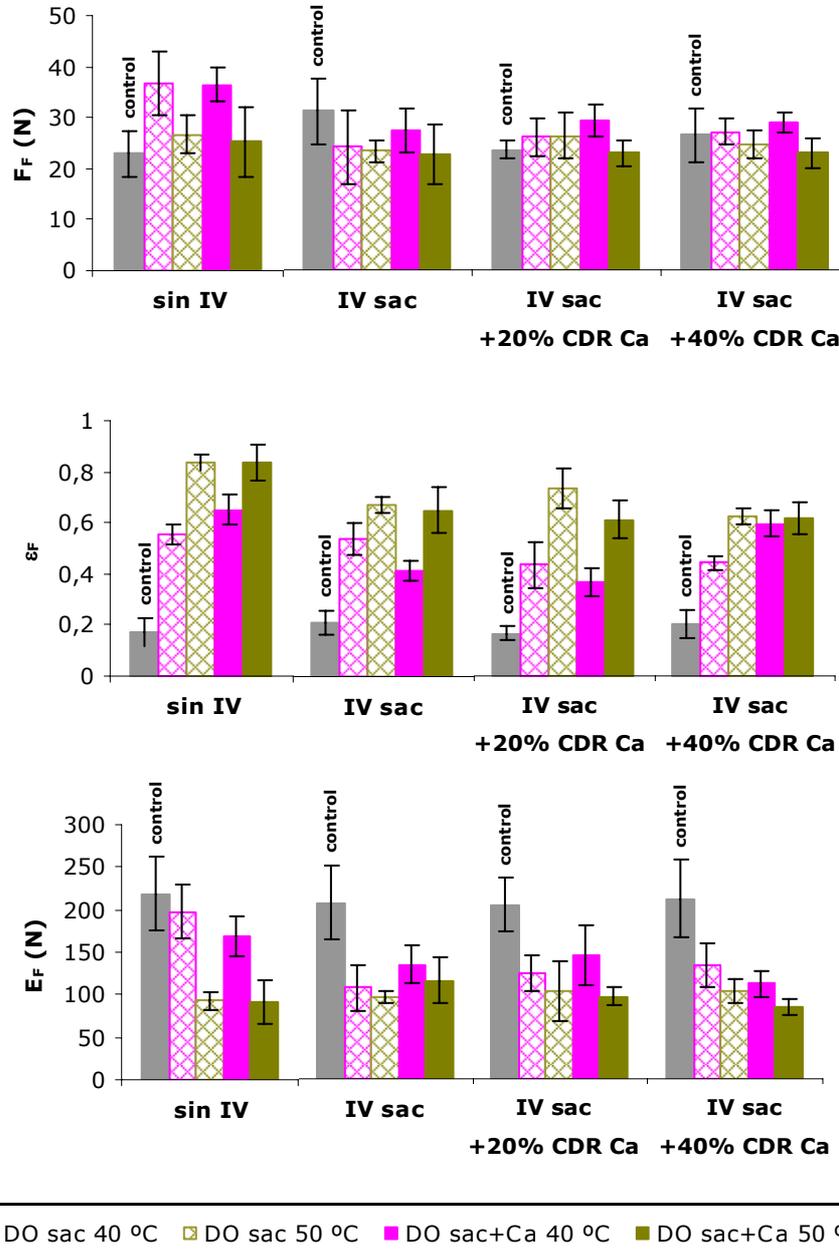


Figura IV.20. Comparación entre los parámetros de punción de láminas de manzana antes (control) y después del tratamiento osmótico.

Analizando en primer lugar la variación en la fuerza de fractura se puede concluir que la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica permitió obtener muestras más firmes que tras el tratamiento con la disolución que no incluía calcio en su composición, no observándose diferencias significativas de acuerdo a la composición de la disolución de impregnación empleada, pero si en función de la temperatura. Así, el efecto endurecedor del calcio incorporado a la disolución osmótica resultó más acusado en los tratamientos llevados a cabo a 40 °C que en los realizados a 50 °C. En general, las muestras procesadas a 50 °C se mostraron menos firmes que las procesadas a 40 °C, dependiendo este efecto tanto de la presencia de calcio en la disolución osmótica como del estado de las muestras al comienzo del proceso. Como era de esperar, el efecto de la temperatura sobre la firmeza resultó más acusado en las muestras deshidratadas frescas o tras su impregnación con la disolución que no incluía calcio en su composición que en las muestras deshidratadas tras su impregnación con las disoluciones enriquecidas en calcio.

En referencia al aumento en la deformación relativa de fractura, éste resultó máximo en las muestras deshidratadas frescas y mínimo en las muestras deshidratadas tras su impregnación con la disolución que no incluía calcio en su composición, no observándose diferencias notables en este parámetro entre las muestras impregnadas con las disoluciones enriquecidas con diferentes concentraciones de calcio. De forma general, tanto el aumento en la temperatura como la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica aumentaron la distancia recorrida por el punzón hasta la rotura de las muestras, en mayor o menor medida dependiendo del tratamiento previo aplicado sobre las mismas.

En cuanto al descenso en la relación fuerza-deformación, éste resultó más acusado en las muestras que no fueron sometidas a un tratamiento previo a la deshidratación osmótica, no observándose un efecto claro debido a la composición de la disolución de impregnación. En todos los casos, la pendiente del tramo recto de la curva de punción disminuyó al pasar de 40 a 50 °C, siendo este descenso más o menos acusado en función del tratamiento previo aplicado sobre la fruta y de la presencia o no de calcio en la disolución osmótica. En general, el descenso en la relación fuerza-deformación disminuyó al incorporar un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica durante el tratamiento de las láminas de manzana fresca, se mantuvo prácticamente constante durante el tratamiento de las láminas impregnadas con las disoluciones enriquecidas en calcio y aumentó durante el tratamiento de las láminas impregnadas con la disolución que no incluía calcio en su composición.

#### *IV.1.4. Evaluación de la apariencia externa del producto final*

El efecto de cada una de las variables de proceso consideradas sobre la apariencia externa del producto final se evaluó a partir de las fotografías tomadas al término del tratamiento osmótico.

Analizando en primer lugar el efecto de la aplicación de una operación previa de impregnación a vacío (figura IV.21) se observó que, con independencia de la composición de la disolución de impregnación empleada, la sustitución del gas ocluido en la oquedades de las rodajas de manzana por una disolución externa proporcionó más transparencia a las muestras, en comparación con aquellas en las que los poros se encontraban fundamentalmente llenos de aire (sin IV). Respecto a la composición de la disolución de impregnación empleada, el aumento en la concentración de calcio

pareció afectar de forma negativa a la capacidad de retención de clorofila por parte de las muestras, las cuales redujeron su intensidad de color verde. Esta capacidad del ión  $\text{Ca}^{2+}$  para acelerar el proceso de senescencia en los tejidos vegetales cuando se aplica por encima de un límite determinado de concentración ha sido observada anteriormente por otros autores (Cheour *et al.*, 1992; Lester, 1996; Huang *et al.*, 2005; Martín-Diana *et al.*, 2005; Manganaris *et al.*, 2007; Torres, 2007) y explicada en términos de una mayor degradación de la bicapa lipídica de la membrana plasmática y de una pérdida de la tonicidad osmótica por parte de la célula. Aunque se desconoce el mecanismo exacto por el que se dañan los lípidos en presencia de elevadas concentraciones del ión  $\text{Ca}^{2+}$ , éste podría estar relacionado con su capacidad para formar enlaces con los extremos de los grupos fosfolípido, cargados negativamente (Lester, 1996). Adicionalmente, la necesidad de regular el contenido en calcio en el citosol haría que la  $\text{Ca}^{2+}$ ATPasa correspondiente no pudiera intervenir en el control de los enzimas lipolíticos ni en la fosforilación por medio de las protein-quinasas de las  $\text{H}^{+}$ ATPasas de la membrana plasmática.

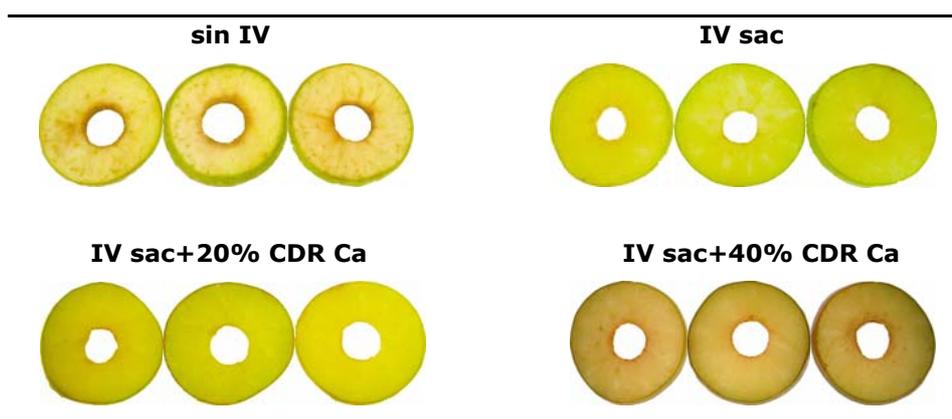


Figura IV.21. Efecto de la disolución de impregnación sobre la apariencia externa del producto final: tratamientos DO sac+Ca a 40 °C.

Como se puede observar en la figura IV.22, la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica en los tratamientos llevados a cabo a mayor temperatura (50 °C) repercutió de forma negativa sobre el aspecto externo de las muestras procesadas, acelerando en ellas la aparición de colores pardos. Aunque diversos estudios llevados a cabo con manzana (Ponting y Joslyn, 1972; Drake y Fridlund, 1986; Rocha y Morais, 2005; Xuetong *et al.*, 2005), pera (Gorny *et al.*, 2002), fresa (Rosen y Kader, 1989), lechuga (Ihl *et al.*, 2003), albaricoque y melocotón (Bolin y Huxsoll, 1989) ponen de manifiesto que la inmersión de las muestras recién cortadas en una disolución que contiene una concentración moderada de una sal de calcio reduce la incidencia del pardeamiento de origen enzimático, el método empleado en este trabajo para evaluar el aspecto externo de las muestras no permitió detectar este efecto, ni siquiera en los tratamientos llevados a cabo a menor temperatura (resultados no mostrados).

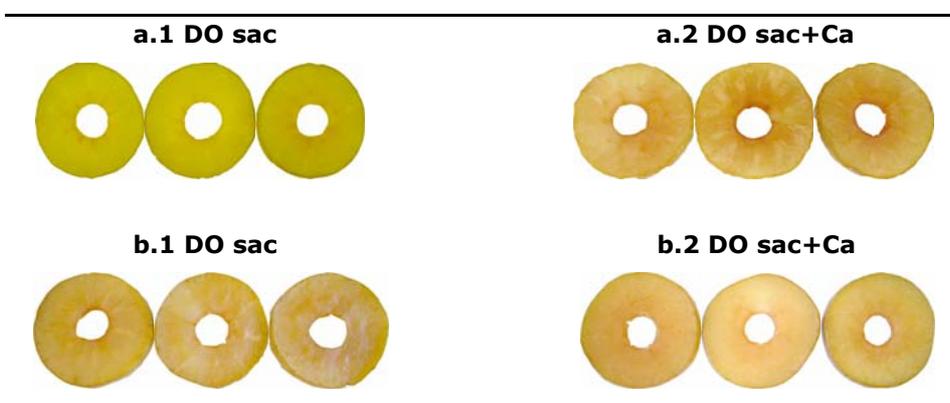


Figura IV.22. Efecto de la adición de calcio a la disolución osmótica sobre la apariencia externa del producto final: a. 1 y a.2 tratamientos IV sac a 50 °C; b. 1 y b.2 tratamientos IV sac+40% CDR Ca a 50 °C.

En general, las muestras deshidratadas a 50 °C experimentaron un mayor encogimiento durante el tratamiento osmótico y mostraron al final del mismo un color pardo más intenso (figura IV.23). Probablemente, a esta temperatura se vieron favorecidas tanto las reacciones de caramelización de los azúcares como las reacciones de Maillard o de pardeamiento no enzimático.

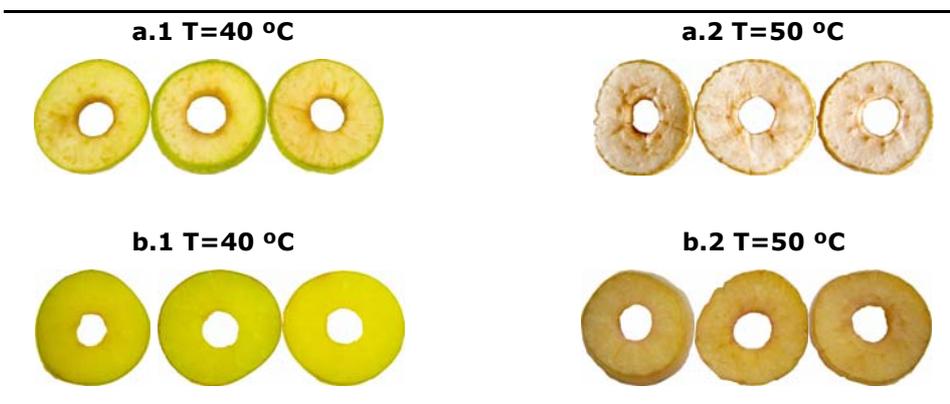


Figura IV.23. Efecto de la temperatura sobre la apariencia externa del producto final. Tratamientos DO sac+Ca: a. 1 y a.2 tratamientos sin IV; b. 1 y b.2 tratamientos IV sac+20% CDR Ca.

## IV.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE LÁMINAS DE MANZANA (var. Granny Smith) A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE LOS PERFILES DE CONCENTRACIÓN

Diversos estudios ponen de manifiesto la formación de perfiles de concentración de agua y sólidos solubles durante la deshidratación osmótica de alimentos con estructura celular (Salvatori *et al.*, 1999a, b; Albors, 2002; Mauro y Menegalli, 2003; Mavroudis *et al.*, 2004; Monnerat *et al.*, 2006), así como la necesidad de prolongar el tratamiento durante un periodo relativamente largo para conseguir un perfil de concentración completamente desarrollado, que afecte a todo el espesor de la muestra. De acuerdo con estos resultados, el coeficiente de difusión efectiva de materia ( $D_e$ ), deducido a partir de ecuaciones integradas que relacionan las concentraciones medias en el sistema con el tiempo de proceso, proporcionaría una información incompleta acerca de los cambios en la composición de las muestras durante su procesado. Ante esta situación, resulta necesario desarrollar nuevos modelos que permitan predecir la composición de las muestras en función de la posición y el tiempo de tratamiento.

### IV.2.1. Efecto de las variables de proceso en la evolución de los perfiles de concentración de agua y sólidos solubles

Para el estudio cinético de la operación de deshidratación osmótica a través del análisis de los perfiles de concentración se emplearon los valores de las fracciones másicas de agua, solutos y, en su caso, calcio, caracterizados a diferentes tiempos a lo largo del proceso desde la interfase alimento-disolución osmótica hasta el semiespesor de la muestra (ver Anexo II.A). Con este objeto, se

representó la evolución de los perfiles de concentración en función de la distancia  $d$  a la superficie de la muestra en términos de una fuerza impulsora reducida  $Y^i(d,t)$ , calculada de acuerdo a la ecuación IV.18:

$$Y^i(d,t) = \left[ \frac{x^i(d,t) - x_{\infty}^i}{x_0^i - x_{\infty}^i} \right] \quad \text{ecuación IV.18}$$

donde,

- $x_0^i$  : fracción másica inicial del componente  $i$  (g/g)
- $x^i(d,t)$  : fracción másica del componente  $i$  a una distancia  $d$  y a un tiempo de tratamiento  $t$  (g/g)
- $x_{\infty}^i$  : fracción másica del componente  $i$  en la muestra en equilibrio con la disolución osmótica empleada
- $i$  : componente transportado ( $w$ = agua,  $ss$ = sólidos solubles (incluido el calcio),  $Ca$ = calcio)

En el equilibrio se asumió que los valores de concentración eran los correspondientes a la composición de la disolución osmótica empleada en cada caso. Se supuso además la homogeneidad de la muestra fresca en cuanto a su contenido inicial en agua, calcio y sólidos solubles ( $x_0^i$ ).

En las figuras IV.24 y IV.25 se han representado los perfiles experimentales obtenidos para agua, sólidos solubles y, en su caso, calcio ( $Y^w(d,t)$ ,  $Y^{ss}(d,t)$  y  $Y^{Ca}(d,t)$ ), a los distintos tiempos de tratamiento y para cada una de las series experimentales ensayadas. De acuerdo a los resultados obtenidos, el espesor de la zona afectada por los cambios de composición ( $Y^i(d,t) < 1$ ) aumentó con la duración del tratamiento. En términos generales, solamente una pequeña porción del tejido (inferior a 5 mm), próxima a la interfase, experimentó variaciones en su contenido en agua y sólidos solubles

durante las primeras 3 horas de tratamiento, permaneciendo inalterada la composición del tejido restante. A partir de unas 9 horas de tratamiento, todo el espesor de la muestra se vio afectado por un cambio en su contenido en agua y sólidos solubles. Sin embargo, en relación con el contenido en calcio de las muestras, esta situación de perfil completamente desarrollado no se alcanzó hasta pasadas las 24 horas de tratamiento, lo que puso de manifiesto una menor velocidad de difusión de los cationes de calcio hacia el interior del tejido, en comparación con los demás componentes analizados.

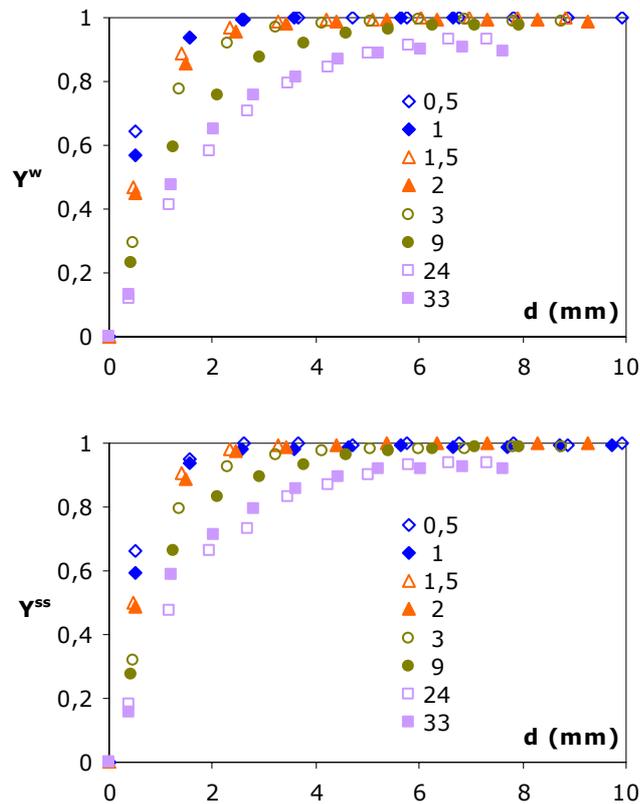


Figura IV.24. Perfiles de fuerza impulsora reducida para agua y solutos en muestras de manzana deshidratada osmóticamente con una disolución de sacarosa de 55Brix a diferentes tiempos de tratamiento.

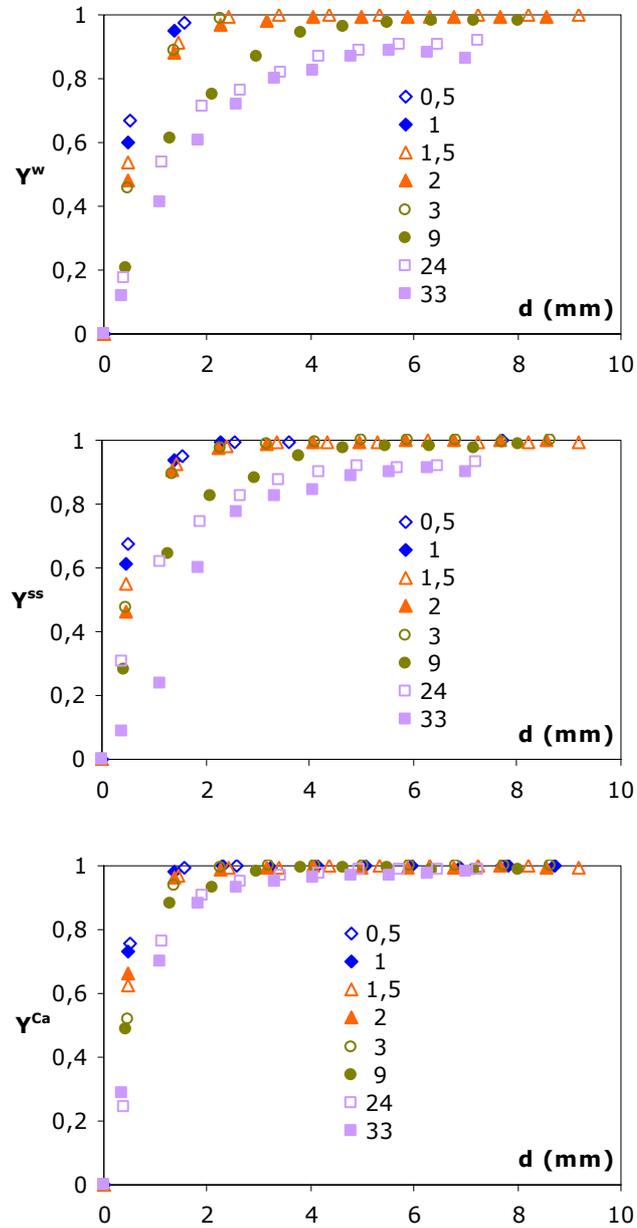


Figura IV.25. Perfiles de fuerza impulsora reducida para agua, solutos y calcio en muestras de manzana deshidratada osmóticamente con una disolución de sacarosa de 55Brix + 1% LaCa a diferentes tiempos de tratamiento.

Con el objeto de evaluar el efecto de la presencia de calcio, en las figuras IV.26 y IV.27 se han representado, para un mismo tiempo de tratamiento, los perfiles de fuerza impulsora reducida para agua y sólidos solubles ( $Y^w(d,t)$  y  $Y^{ss}(d,t)$ ) de rodajas de manzana deshidratadas osmóticamente con una disolución de sacarosa de 55 Brix, con y sin adición de un 1% de lactato cálcico.

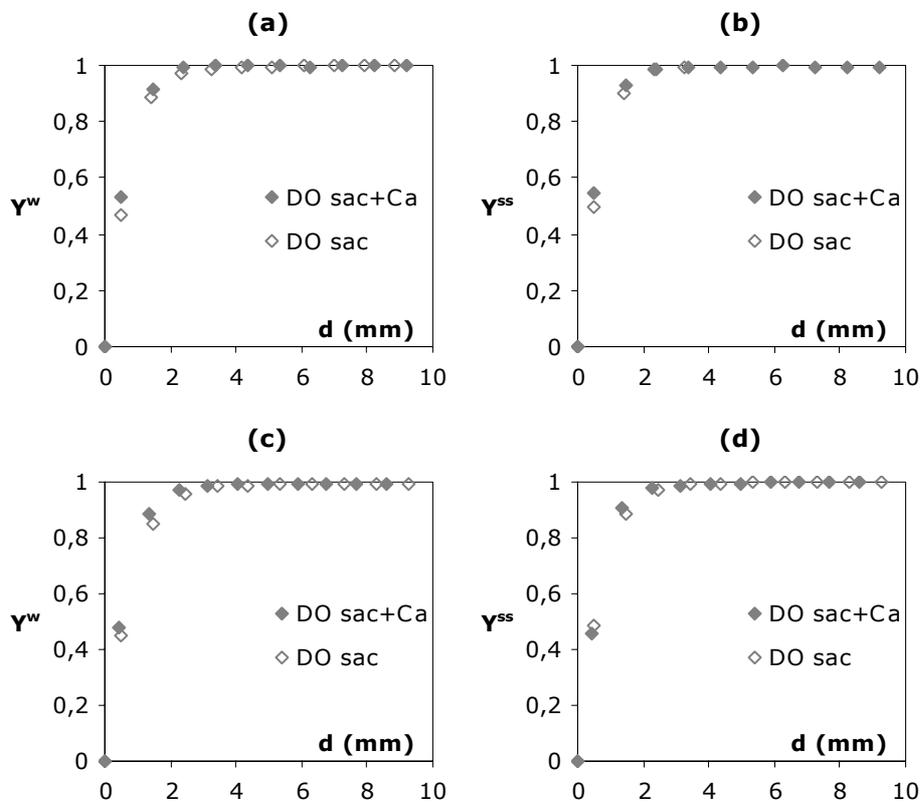


Figura IV.26. Efecto del calcio en los perfiles de fuerza impulsora reducida para agua (a,c) y solutos (b,d) en muestras de manzana deshidratadas osmóticamente durante 1.5 horas (a,b) y 2 horas (c,d).

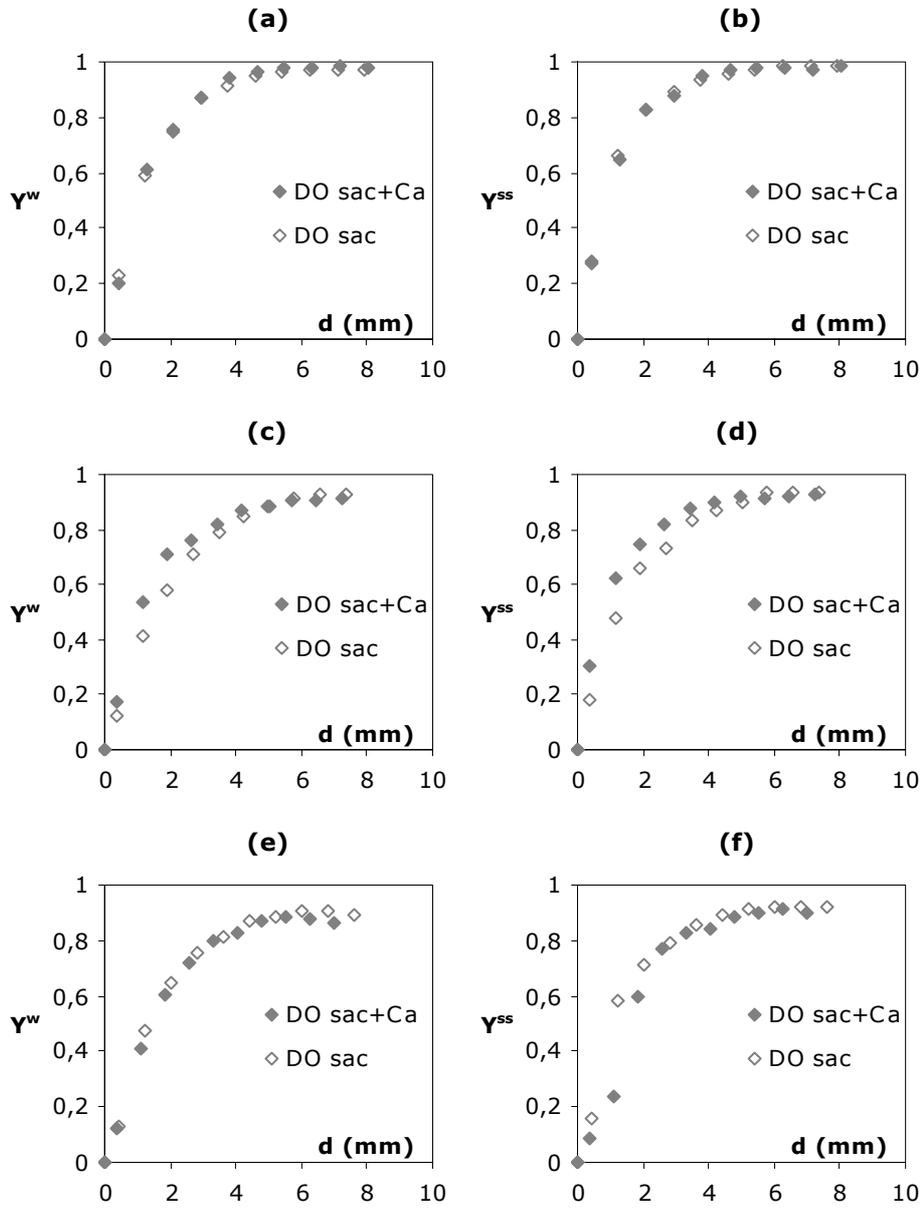


Figura IV.27. Efecto del calcio en los perfiles de fuerza impulsora reducida para agua (a,c,e) y solutos (b,d,f) en muestras de manzana deshidratadas osmóticamente durante 9 horas (a,b), 24 horas (c,d) y 33 horas (e,f).

Analizando los resultados correspondientes a un mismo tiempo de tratamiento se pudo observar que, en una porción de tejido próxima a la interfase alimento-disolución (inferior a 5 mm), las muestras deshidratadas con una disolución de sacarosa que incluía calcio en su composición experimentaron cambios ligeramente menores en su contenido en agua y sólidos solubles, siendo estas diferencias especialmente evidentes en el caso de las muestras deshidratadas durante 24 horas. Este descenso en el grado de perturbación de las muestras podría ser explicado en términos de la capacidad de los iones de calcio para interactuar con la matriz estructural, aumentando el grado de compactación celular y dificultando el intercambio de agua y sólidos solubles con la disolución exterior. Sin embargo, en la porción de tejido más próxima al centro de la lámina, así como en todo el perfil de las muestras de manzana deshidratadas osmóticamente durante 33 horas, el efecto de la adición de calcio a la disolución osmótica dejó de ser tan evidente.

De acuerdo al modelo propuesto por Salvatori *et al.* (1999a y b), a partir de los valores experimentales de fuerza impulsora reducida podemos calcular la distancia  $d_{fi}$  de la interfase a la que se encuentra el frente de avance de la perturbación (ADF), definido como un plano imaginario que avanza a medida que progresa el tratamiento y que divide la muestra tratada en dos zonas (figura IV.28):

- zona A, donde  $Y^i(d,t) < 0,99$ , es la zona próxima a la interfase que ha experimentado cambios en su estructura y composición como consecuencia de los flujos de materia asociados al tratamiento osmótico.
- zona B, donde  $Y^i(d,t) \geq 0,99$ , es la zona más interna de la muestra que apenas se ha visto afectada por el tratamiento osmótico, por lo que conserva la estructura y composición del tejido parenquimático fresco.

Esta situación en la que coexisten una zona perturbada y otra sin perturbar desaparece cuando el frente alcanza el plano central de la muestra. En este instante, se dice que se ha alcanzado la situación de perfil completamente desarrollado (FDP) y ya no existen diferencias entre las zonas A y B.

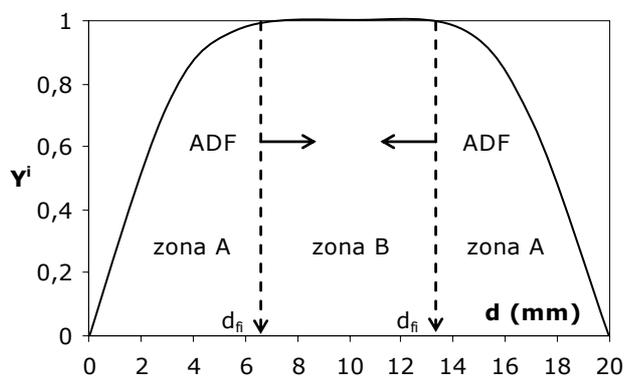


Figura IV.28. Posición del frente de avance de la perturbación ( $d_{fi}$ ).

En la tabla IV.9 se muestran los valores de  $d_{fi}$  (mm) para cada uno de los componentes analizados (agua, sólidos solubles y calcio) y para las diferentes series experimentales ensayadas. Dado que los valores de  $d_{fw}$  y  $d_{fss}$  obtenidos para un mismo tiempo de tratamiento resultaron muy similares en cada condición experimental, se decidió calcular el valor medio entre  $d_{fw}$  y  $d_{fss}$  ( $d_{f(w-ss)}$ ) y analizar su evolución con el tiempo en función de la presencia de calcio en la disolución osmótica (figura IV.29). Como se puede observar, el frente de perturbación se aproximó al centro de la lámina conforme avanzó el tratamiento osmótico, de manera que en escasas 9 horas se pudo alcanzar la situación de perfil completamente desarrollado en relación al contenido en agua y solutos. Sin embargo, fueron necesarias más de 24 horas para modificar el contenido en calcio de toda la muestra.

Tabla IV.9. Posición del frente de perturbación  $d_{fi}$  (mm).

| t (h) | DO sac   |           |               | DO sac+Ca |           |               |           |
|-------|----------|-----------|---------------|-----------|-----------|---------------|-----------|
|       | $d_{fw}$ | $d_{fss}$ | $d_{f(w-ss)}$ | $d_{fw}$  | $d_{fss}$ | $d_{f(w-ss)}$ | $d_{fCa}$ |
| 0,5   | 2,6      | 2,4       | 2,510 (0,102) | 2,1       | 2,0       | 2,01 (0,07)   | 1,5       |
| 1     | 4,8      | 4,3       | 4,5 (0,3)     | 2,1       | 2,2       | 2,153 (0,105) | 1,9       |
| 1,5   | 3,9      | 4,3       | 4,1 (0,3)     | 2,4       | 3,1       | 2,7 (0,5)     | 2,2       |
| 2     | 5,2      | 5,5       | 5,3 (0,2)     | 3,9       | 3,7       | 3,8 (0,2)     | 2,3       |
| 3     | 6,6      | 7,0       | 6,8 (0,3)     | 4,1       | 3,9       | 4,0 (0,2)     | 2,9       |
| 9     | *        | *         | *             | *         | *         | *             | 3,4       |
| 24    | *        | *         | *             | *         | *         | *             | 4,9       |
| 33    | *        | *         | *             | *         | *         | *             | *         |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

\* situación de perfil completamente desarrollado.

El efecto de la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica sobre la velocidad de avance del frente de perturbación se evaluó de acuerdo a la relación lineal observada entre los valores de  $d_{fi}$  y el tiempo de tratamiento, para las distintas condiciones experimentales ensayadas (ecuación IV.19):

$$d_{fi} = d_{fi0} + V_{fi}t \quad \text{ecuación IV.19}$$

donde la pendiente ( $V_{fi}$ ) equivale a la velocidad de avance del frente de perturbación para el componente  $i$  (mm/s) y la ordenada en el origen ( $d_{fi0}$ ) representa el espesor de una zona próxima a la interfase alimento-disolución osmótica (mm) donde el valor de la fuerza impulsora reducida ( $Y^i(d,t)$ ) se anula rápidamente debido a la entrada de la disolución osmótica exterior, fundamentalmente por capilaridad (Salvatori *et al.*, 1999a). Analizando en primer lugar el perfil experimental de fuerza impulsora reducida para agua y sólidos solubles, se puede concluir que la adición de un 1% de lactato cálcico

a la disolución osmótica redujo notablemente el valor de las constantes cinéticas  $V_{fi}$  y  $d_{fi0}$  (figura IV.29).

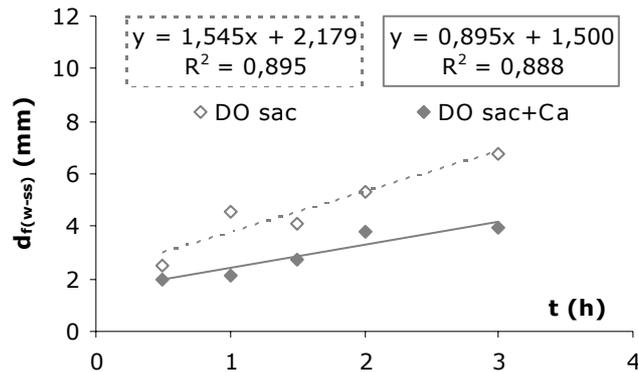


Figura IV.29. Efecto del calcio sobre la evolución de la posición del frente medio de perturbación ( $d_{f(w-ss)}$ ) en función del tiempo.

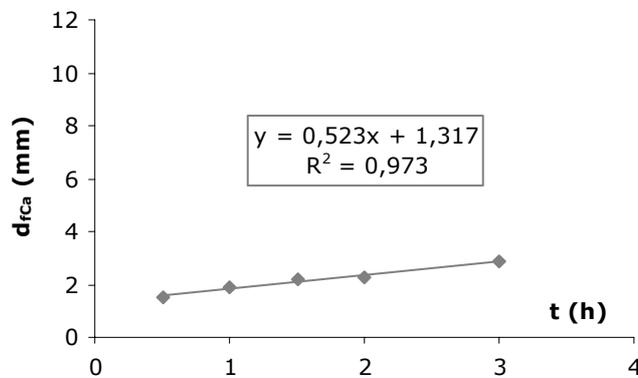


Figura IV.30. Evolución de la posición del frente de perturbación para el calcio ( $d_{tCa}$ ) en función del tiempo.

Como cabía esperar teniendo en cuenta el contenido en calcio de las muestras, la velocidad a la que avanzó el frente de perturbación durante las 3 primeras horas de duración del tratamiento osmótico

resultó considerablemente inferior, así como el espesor de la zona próxima a la interfase donde se concentran los mecanismos de transporte de materia por capilaridad (figura IV.30).

#### IV.2.2. Análisis de los perfiles de concentración basado en el modelo de avance del frente de perturbación

Basándonos en estudios previos (Salvatori *et al.*, 1999b; Albors, 2002), resulta lógico pensar que, mientras coexistan dos zonas diferenciadas en el tejido, la velocidad de transferencia de materia en cualquier punto dentro de la zona perturbada (zona A) dependerá de su posición relativa a la interfase y al frente de perturbación, así como del valor de la fuerza impulsora reducida en dicho punto. En concreto, la velocidad de transferencia de materia a tiempo  $t$  en un punto del sistema será mayor cuanto más próximo se encuentre de la interfase ( $d$ ) y menor cuanto más cercano esté de la posición del frente de perturbación ( $d_f$ ). Según este criterio, la velocidad de transferencia de materia en un punto sería proporcional a su distancia reducida a la interfase (ecuación IV.20) y no a su posición relativa al plano central de la muestra, lo que se asume cuando se emplean las ecuaciones derivadas del modelo difusional de Fick:

$$z(d, t) = \frac{d}{d_f(t)} \quad \text{ecuación IV.20}$$

donde,

- z (d,t) : distancia reducida a la interfase (mm)
- d : distancia a la interfase (mm)
- d<sub>f</sub> : distancia del frente de perturbación (mm)

Tal y como se ha definido la distancia reducida a la interfase, el valor de  $z(d,t) = 1$  divide el semiespesor de la muestra en una zona afectada por el tratamiento osmótico (zona A, donde  $Y^i(d,t) < 0,99$ ) y otra zona sin perturbar (zona B, donde  $Y^i(d,t) \geq 0,99$ ). Además, de acuerdo a su sentido físico es posible obtener una ecuación general (ecuación IV.21) que permita predecir los valores de la fuerza impulsora reducida ( $Y^i(d,t)$ ) en la zona afectada por el tratamiento osmótico (Salvatori *et al.*, 1999b):

$$Y^i(d,t) = \frac{K(z - z^0)}{(z - z^0) + (1 - z^0)(K - 1)} \quad \text{ecuación IV.21}$$

donde los parámetros del modelo  $K$  y  $z^0$ , característicos del tejido  $y$ , en cierta medida, independientes de la temperatura de proceso y del componente transferido, representan respectivamente la resistencia ofrecida por el sistema al transporte de materia y la distancia reducida correspondiente a una sección que se equilibra rápidamente con la disolución osmótica exterior. Evidentemente, esta ecuación generalizada del modelo de avance del frente de perturbación satisface las siguientes condiciones:

- $Y^i(d,t) = 0$  para todo  $z \leq z^0$
- $0 < Y^i(d,t) < 1$  cuando  $z^0 < z < 1$
- $Y^i(d,t) = 1$  para todo  $z \geq 1$

En la tabla IV.10 se muestran los valores de los parámetros  $K$  y  $z^0$  calculados por medio de una regresión no lineal, minimizando la suma de cuadrados residuales. Como se puede observar, los resultados obtenidos para cada una de las dos disoluciones ensayadas fueron muy similares entre si y del orden de los obtenidos por otros autores para este mismo producto (Albors, 2002; Salvatori *et al.*, 1999b). Además, a partir de los valores de  $z^0$  fue posible

calcular, para cada uno de los ensayos realizados, la distancia a la interfase (mm) a la que se encuentra una sección que se equilibra rápidamente con la disolución osmótica exterior ( $d^0$ ) (ecuación IV.20), observándose que el valor obtenido ( $175 \pm 65 \mu\text{m}$ ) se corresponde con el espesor de una o dos capas de células ya que, según Mata (1993), el diámetro de las células del parénquima de manzana oscila entre 97 y 126  $\mu\text{m}$ . Probablemente, estas células se rompieron durante el procesado de la muestra, equilibrándose rápidamente con la disolución osmótica mediante la actuación del mecanismo de capilaridad.

Tabla IV.10. Efecto del calcio sobre los valores de  $K$  y  $z^0$ .

|                  | <b>K</b> | <b><math>z^0</math></b> | <b>SE (*)</b> |
|------------------|----------|-------------------------|---------------|
| <b>DO sac</b>    | 1,065    | 0,044                   | 0,0013        |
| <b>DO sac+Ca</b> | 1,108    | 0,049                   | 0,0028        |

$$(*) SE = \frac{\sqrt{\sum (Y^i_{\text{experimental}} - Y^i_{\text{calculada}})^2}}{N}, \text{ siendo } N \text{ el número de observaciones.}$$

En la figura IV.31 se ha representado, para las dos disoluciones osmóticas ensayadas, los valores de fuerza impulsora reducida obtenidos experimentalmente para el agua, el calcio y los sólidos solubles ( $Y^i(d,t)$ ) a los distintos tiempos de tratamiento previos a la situación de perfil completamente desarrollado, en función de los correspondientes valores de distancia relativa a la interfase ( $z$ ). Además, mediante una línea continua se han incluido los valores de  $Y^i(d,t)$  predichos por aplicación de la ecuación general del modelo de avance del frente de perturbación (ecuación IV.21). Como se puede comprobar, el modelo de avance del frente de perturbación propuesto por Salvatori *et al.* (1999a y b) resultó ser una herramienta adecuada para predecir los perfiles de concentración de agua y sólidos solubles

originados en la sección transversal de las muestras de manzana sometidas a un proceso de deshidratación osmótica.

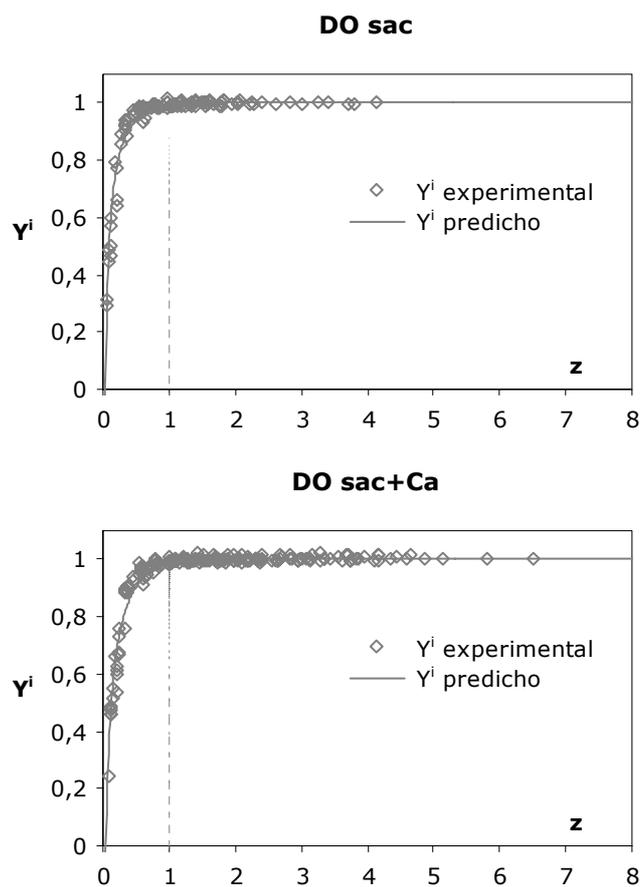


Figura IV.31. Valores experimentales y predichos de fuerza impulsora reducida ( $Y^i$ ) en función de la distancia reducida ( $z$ ), para cada una de las dos disoluciones osmóticas ensayadas.

### IV.2.3. Análisis de los perfiles de concentración basado en el modelo difusional de Fick

En un primer lugar se calculó el coeficiente de difusividad efectiva para cada uno de los componentes transportados ( $D_{ei}$ ) a partir de los valores medios de concentración en la muestra. Para ello se aplicó la solución simplificada de la ecuación general de difusión propuesta por Cranck (1975) para geometría plana y tiempos cortos de tratamiento (ecuación IV.22):

$$1 - Y^i = \frac{x_t^i - x_0^i}{x_\infty^i - x_0^i} = 2\sqrt{\frac{D_{ei}t}{\pi l^2}} \quad \text{ecuación IV.22}$$

donde,

- $x_0^i$  : fracción másica inicial del componente i en la muestra (g/g)
- $x_t^i$  : fracción másica del componente i en la muestra transcurrido un tiempo t (g/g)
- $x_\infty^i$  : fracción másica del componente i en la muestra en equilibrio con la disolución osmótica empleada (g/g)
- $D_{ei}$  : pseudodifusividad o difusividad efectiva del componente i en la muestra ( $m^2/s$ )
- i : componente transportado (w= agua; ss= sólidos solubles; Ca= calcio)
- t : tiempo de tratamiento (s)
- l : semiespesor de la muestra (m)

En segundo lugar se calculó el coeficiente de difusividad efectiva para cada uno de los componentes transportados ( $D_{ei}$ ) a partir de los datos puntuales de concentración obtenidos experimentalmente para los diferentes tiempos considerados ( $x^i(d,t)$ ). En este caso se empleó

la ecuación sin integrar propuesta por Crank (1975) para geometría plana y tiempos largos de tratamiento (ecuaciones IV.23 y IV.24):

$$Y^i(y, t) = \frac{x^i(y, t) - x_\infty^i}{x_0^i - x_\infty^i} \quad \text{ecuación IV.23}$$

$$Y^i(y, t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{D_{ei}t(2n+1)^2\pi^2}{4l_t^2}\right] \cos\frac{(2n+1)\pi y}{2l_t} \quad \text{ecuación IV.24}$$

donde,

- $x_0^i$  : fracción másica inicial del componente i a una distancia d y a un tiempo de tratamiento t (g/g)
- $x^i(y,t)$  : fracción másica de cada componente i a una distancia d y a un tiempo de tratamiento t (g/g)
- $x_\infty^i$  : fracción másica del componente i a una distancia d y a un tiempo de tratamiento t en la muestra en equilibrio con la disolución osmótica empleada (g/g)
- $D_{ei}$  : pseudodifusividad o difusividad efectiva del componente i en la muestra ( $m^2/s$ )
- i : componente transportado (w= agua; ss= sólidos solubles; Ca= calcio)
- t : tiempo de tratamiento (s)
- l : semiespesor de la muestra a un tiempo t (m)
- y : distancia al centro de la muestra (mm) ( $y = l_t - d_t$ )

Para ello fue necesario considerar un número de términos lo suficientemente grande como para satisfacer la ecuación IV.25:

$$\frac{Y^i(y, t)|_0^n - Y^i(y, t)|_0^{n-1}}{Y^i(y, t)|_0^n} \leq 0,01 \quad \text{ecuación IV.25}$$

El procedimiento consistió en buscar el valor del coeficiente de difusión efectiva para cada uno de los componentes transportados ( $D_{ei}$ ) que minimizara la función dada por la ecuación IV.26:

$$F_i = \sum_t \sum_l (x_{\text{calc}}^i - x_{\text{exp}}^i)_{t,l}^2 \quad \text{ecuación IV.26}$$

En la tabla IV.11 aparecen recogidos tanto los valores de  $D_{ei}$  obtenidos a partir de los valores medios de concentración en la muestra (método 1), como los valores de  $D_{ei}$  calculados a partir de los datos puntuales de concentración obtenidos experimentalmente para los diferentes tiempos considerados (método 2).

Tabla IV.11. Difusividades efectivas ( $m^2/s$ ,  $\times 10^{11}$ ) calculadas a partir de concentraciones medias (método 1) y a partir de los perfiles (método 2).

|                  | <b>método 1</b>            |               |                             |               |                             |               |
|------------------|----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
|                  | <b><math>D_{ew}</math></b> | <b>SE (*)</b> | <b><math>D_{ess}</math></b> | <b>SE (*)</b> | <b><math>D_{eCa}</math></b> | <b>SE (*)</b> |
| <b>DO sac</b>    | 7,02                       | 0,0048        | 5,75                        | 0,0058        | -                           | -             |
| <b>DO sac+Ca</b> | 5,66                       | 0,0048        | 4,90                        | 0,0052        | 1,42                        | 0,0032        |
|                  | <b>método 2</b>            |               |                             |               |                             |               |
|                  | <b><math>D_{ew}</math></b> | <b>SE (*)</b> | <b><math>D_{ess}</math></b> | <b>SE (*)</b> | <b><math>D_{eCa}</math></b> | <b>SE (*)</b> |
| <b>DO sac</b>    | 5,00                       | 0,0026        | 5,30                        | 0,0050        | -                           | -             |
| <b>DO sac+Ca</b> | 3,50                       | 0,0024        | 3,01                        | 0,0027        | 0,84                        | 0,0020        |

(\*)  $SE = \frac{\sqrt{\sum (Y^i_{\text{experimental}} - Y^i_{\text{calculada}})^2}}{N}$ , siendo N el número de observaciones.

Para todos los componentes transportados, los valores de  $D_{ei}$  obtenidos a partir de los valores medios de concentración en la

muestra resultaron superiores a los calculados a partir de los perfiles experimentales de concentración, pero del mismo orden de magnitud. Además, con independencia del método de cálculo empleado, el coeficiente de difusión efectiva de los sólidos solubles resultó inferior al del agua, pero considerablemente superior al de los iones de calcio. Respecto al efecto del calcio, los dos métodos de cálculo empleados mostraron un notable descenso en los valores de  $D_{ei}$  para cada uno de los componentes transportados como consecuencia de la adición de un 1% de lactato cálcico a la disolución osmótica. En cualquier caso, los valores de error estándar obtenidos al analizar los perfiles mediante el modelo difusional de Fick resultaron superiores a los obtenidos por medio de la ecuación general del modelo de avance del frente de perturbación.

### IV.3. ESTUDIO DEL SECADO POR AIRE CALIENTE COMO OPERACIÓN DE ESTABILIZACIÓN DE LÁMINAS DE MANZANA (var. Granny Smith) ENRIQUECIDAS EN CALCIO

#### IV.3.1. Condiciones de secado

De acuerdo a los resultados obtenidos en estudios anteriores, la impregnación a vacío de frutas y hortalizas con una disolución acuosa isotónica previa a su secado por aire caliente produce un aumento en los tiempos de deshidratación (Fito *et al.*, 2001a; Martín, 2002; Bilbao, 2002; Andrés *et al.*, 2004; Contreras, 2006), debido fundamentalmente al incremento en el contenido en agua que experimentan las muestras, sin cambios notables en la superficie de transferencia de materia. Adicionalmente, si mediante la operación de impregnación a vacío se introducen en la estructura porosa del alimento compuestos capaces de modificar las propiedades mecánicas de la matriz estructural vegetal, como es el caso de los cationes de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), es muy probable que la cinética del proceso de secado por aire caliente, debido al ya mencionado acoplamiento existente entre los fenómenos de deformación-relajación de la estructura y el transporte de materia, se vea afectada por la concentración de dichos compuestos en el alimento. Por este motivo se ha considerado interesante estudiar la cinética del proceso de secado por aire caliente a 30, 40 y 50 °C de láminas de manzana de 10 mm de espesor impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa y diferentes concentraciones de calcio (ver apartado III.2.1 de Materiales y Métodos). Como en estudios anteriores, el efecto de la impregnación a vacío se evaluó mediante el secado de láminas de manzana fresca en las mismas condiciones.

### IV.3.2. Curvas de secado

Las curvas de secado se construyeron a partir del contenido inicial promedio de agua de las muestras ( $x^w_0$ ) y de las pérdidas de peso experimentadas por las mismas durante el secado por aire caliente hasta alcanzar un peso constante. Asumiendo que esta disminución en el peso de las muestras era debida únicamente a la pérdida de agua, se pudo calcular la humedad de las mismas en cada instante del proceso ( $x^w_t$ ) mediante un balance de materia (ecuación IV.27). Con este valor de humedad y el contenido en agua inicial (Anexo III.A), expresados ambos en base seca (g agua/g materia seca), se obtuvo la relación  $X^w_t/X^w_0$ , cuya representación frente al tiempo de proceso dio lugar a las curvas de secado reducidas correspondientes a cada una de las condiciones de proceso estudiadas. Cada tratamiento de secado fue realizado sobre dos rodajas procedentes de dos manzanas distintas de un mismo lote, obteniéndose en todos los casos resultados bastante reproducibles (Anexo III.B)

$$x^w_t = \frac{x^w_0 \cdot M_t^o + (M_t^o - M_0^o)}{M_t^o} \quad \text{ecuación IV.27}$$

donde,

- $M_0^o$  : masa inicial de la muestra (g)
- $M_t^o$  : masa de la muestra transcurrido un tiempo t (g)
- $x^w_0$  : fracción másica inicial de agua en la muestra (g/g)
- $x^w_t$  : fracción másica de agua en la muestra transcurrido un tiempo t (g/g)

En la figura IV.32 aparecen representadas las curvas de secado reducidas de muestras sometidas a un mismo tratamiento previo, pero deshidratadas con aire a diferentes temperaturas. De este modo se pone de manifiesto el efecto de la temperatura del aire y se observa que, tanto en las muestras deshidratadas frescas como en las impregnadas con diferentes disoluciones, el tiempo necesario para reducir el contenido en agua hasta un nivel determinado disminuyó conforme aumentó la temperatura del aire de secado.

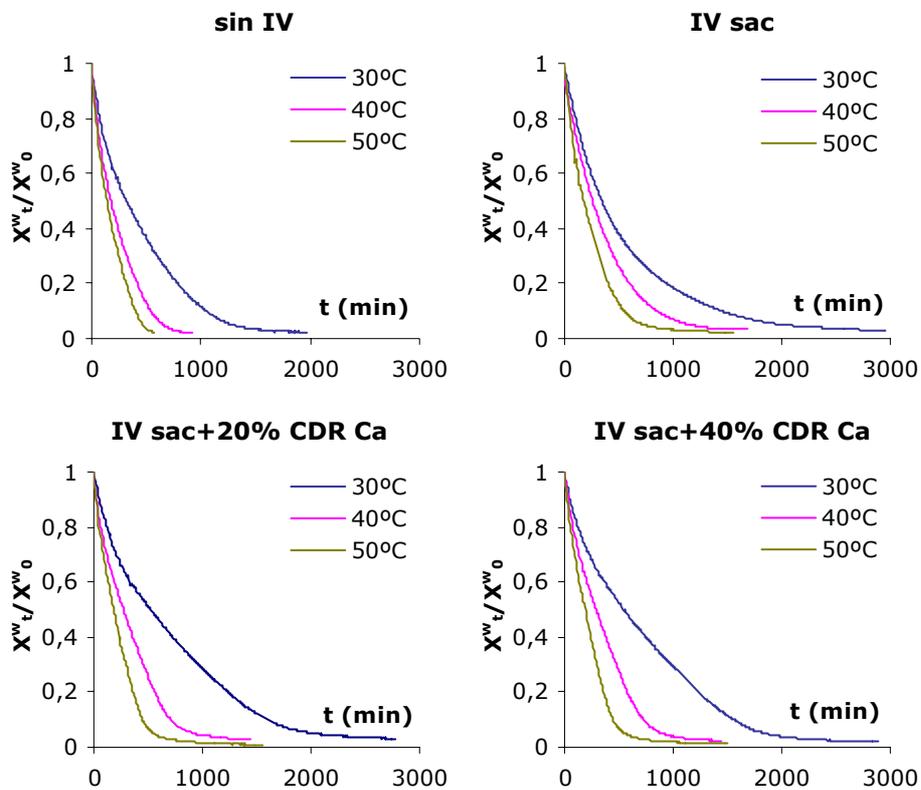


Figura IV.32. Influencia de la temperatura del aire en las curvas de secado convectivo de láminas de manzana fresca e impregnada con disoluciones de diferente contenido en calcio.

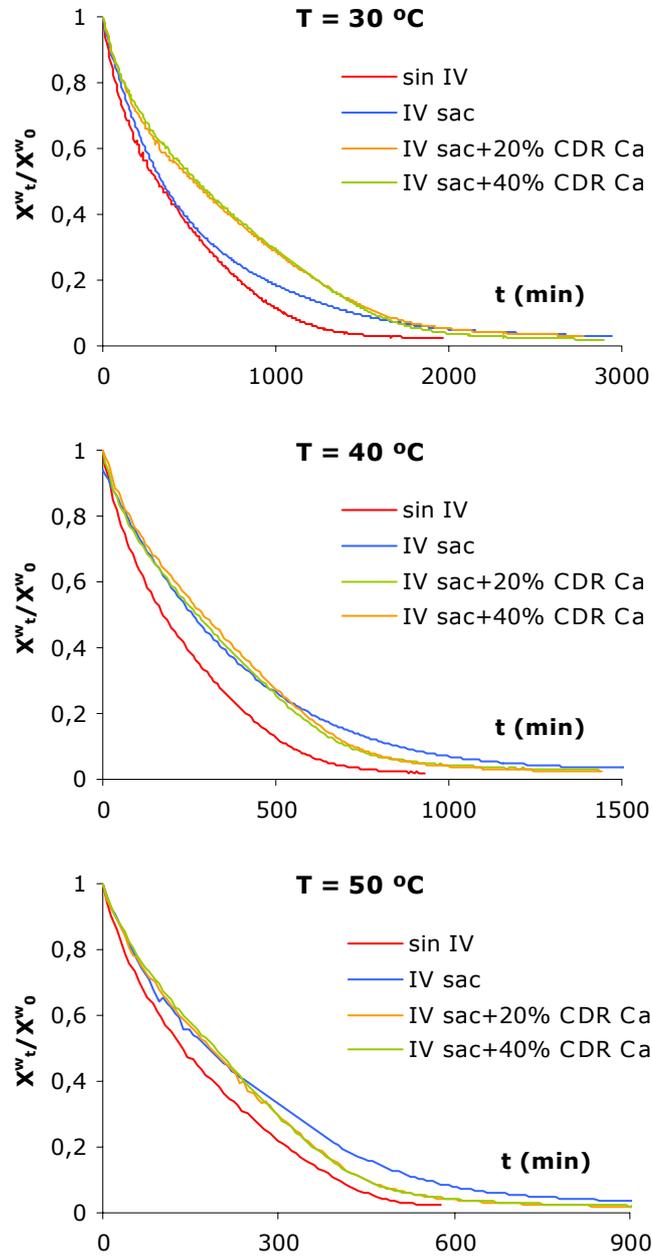


Figura IV.33. Influencia de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en las curvas de secado convectivo obtenidas a diferentes temperaturas.

En la figura IV.33 aparecen representadas las curvas de secado reducidas de muestras deshidratadas con una corriente de aire a la misma temperatura, pero sometidas a diferentes tratamientos previos. De este modo se pone de manifiesto el efecto de la impregnación a vacío y de la composición de la disolución de impregnación y se observa que, para las tres temperaturas del aire de secado ensayadas, la previa impregnación a vacío de las muestras implicó un aumento en el tiempo necesario para reducir el contenido en agua hasta un determinado nivel. Esta ralentización observada en el proceso de secado por aire caliente de muestras impregnadas podría explicarse teniendo en cuenta que, como se ha comentado anteriormente, la aplicación de este tratamiento aumenta la cantidad de agua presente en la fruta como consecuencia del reemplazamiento del gas ocluido en su estructura porosa por la disolución isotónica de impregnación. Sin embargo, la impregnación a vacío no provoca cambios importantes en la superficie por la que tiene lugar la transferencia de materia durante el secado por aire caliente (interfase aire-alimento) de manera que, incluso con flujos de agua similares, la variación en la fracción másica de agua presente en la muestra impregnada puede llegar a ser más lenta. Respecto a la composición de la disolución de impregnación se observó que, para las tres temperaturas del aire de secado ensayadas, las muestras impregnadas con las disoluciones isotónicas que incluían calcio en su composición (IV sac+20% CDR Ca y IV sac+40% CDR Ca) presentaron un comportamiento muy similar entre si, pero diferente del mostrado por las muestras impregnadas con la disolución isotónica que no incluía calcio en su composición (IV sac). No obstante, estas diferencias en las curvas de secado debidas a la composición de la disolución de impregnación se atenuaron conforme aumentó la temperatura del aire de secado. Así, mientras que a 30

°C la incorporación de calcio a la matriz estructural del alimento pareció dificultar la disminución en la fracción másica de agua, a 40 y 50 °C no pareció afectarla hasta un determinado nivel de humedad, a partir del cual la disminución en la fracción másica de agua resultó mayor en las muestras impregnadas con alguna de las disoluciones que incluían una sal de calcio en su composición.

#### IV.3.3. *Curvas de velocidad de secado*

Las curvas de velocidad de secado se construyeron a partir de las curvas de secado cuya pendiente, calculada entre dos tiempos de control de peso consecutivos como la relación entre el incremento de humedad expresada en base seca y el incremento de tiempo, se representó en función de la humedad media correspondiente a dicho intervalo referida a la humedad media inicial, expresadas ambas en base seca (figuras IV.34 y IV.35). Al igual que en trabajos anteriores (Bilbao, 2002; Contreras, 2006), las curvas de velocidad de secado obtenidas en láminas de manzana de 10 mm de espesor secadas por aire caliente presentaron un breve periodo de inducción o de adaptación de las muestras a las condiciones de secado al inicio del proceso, y posteriormente todo el secado transcurrió a velocidad de secado decreciente. En ningún caso las curvas de velocidad de secado mostraron un periodo de velocidad de secado constante. De esta forma se pone de manifiesto que la transferencia de materia durante el proceso de secado estuvo gobernada por las características intrínsecas del producto y la resistencia que éste ofreció al transporte interno del agua hacia la interfase aire-alimento, desde donde fue finalmente evaporada. Además, dentro del periodo de velocidad de secado decreciente sería posible distinguir dos etapas, de acuerdo al cambio de pendiente observado en la curva de velocidad de secado.

Según un estudio realizado por Betoret (2006), la primera etapa se correspondería con la deshidratación previa a la saturación de la fase líquida del alimento, durante la cual las muestras pierden la mayor parte del agua al mismo tiempo que experimentan importantes fenómenos de deformación estructural. A partir del instante en que la fase líquida del alimento alcanza la concentración de saturación, la elevada resistencia que opone el sistema al transporte de agua, junto con la drástica disminución del gradiente de potencial químico entre el aire y el alimento, darían lugar a un proceso de secado muy lento, caracterizado fundamentalmente por los cambios de fase de los componentes presentes en el sistema.

En la figura IV.34 se muestra el efecto de la temperatura del aire sobre la velocidad de secado convectivo (g agua/min g materia seca) de láminas de manzana frescas e impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa y diferentes concentraciones de calcio. Como era de esperar, un aumento en la temperatura del aire de secado desde 30 hasta 50 °C supuso, en todos los casos analizados, un incremento en el gradiente de potencial químico existente entre la corriente de aire y el alimento y, por tanto, un incremento en la velocidad de secado. En términos generales se puede decir que el efecto de la temperatura del aire sobre la velocidad de secado resultó más evidente al pasar de 30 a 40 °C que al pasar de 40 a 50 °C, lo que confirma que la temperatura de 40 °C resulta crítica en los sistemas celulares (Lazárides *et al.*, 1999). Efectivamente, durante el secado conectivo a temperatura moderada (30 °C) es muy probable que las membranas celulares permanecieran intactas y conservaran su permeabilidad, siendo posible en este caso la intervención de mecanismos osmóticos de regulación. Por el contrario, es fácil que estos mecanismos aparecieran inhibidos en los tratamientos llevados a cabo con una corriente de aire a temperatura elevada (40-50 °C).

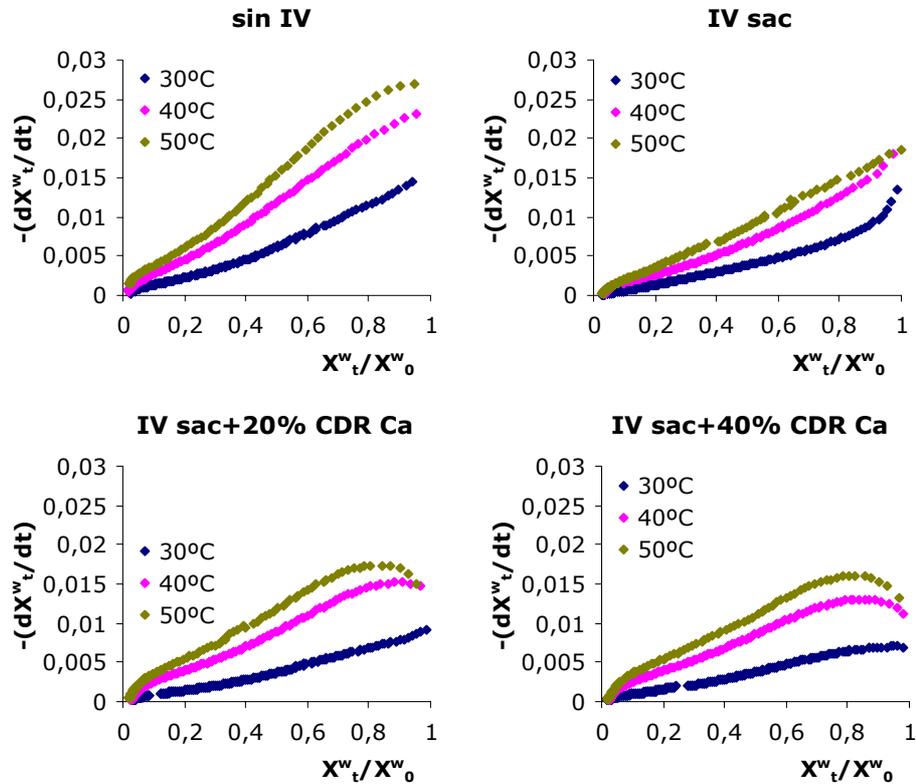


Figura IV.34. Influencia de la temperatura del aire en las curvas de velocidad de secado de muestras frescas e impregnadas con diferentes disoluciones.

Por otra parte, en la figura IV.35 se han representado las mismas curvas de velocidad de secado pero agrupadas de manera que pueda apreciarse el efecto de la impregnación a vacío y de la cantidad de calcio presente en la disolución de impregnación. Tal y como se ha comentado anteriormente, las láminas de manzana no impregnadas alcanzaron una mayor velocidad de evaporación durante la mayor parte del proceso de secado con corriente de aire. En cuanto a la composición de la disolución de impregnación, su efecto sobre la velocidad de secado se vio claramente afectado por la temperatura del aire y por el contenido en agua del alimento. Por un lado, en los

tratamientos llevados a cabo a 30 °C solo se observaron diferencias en el comportamiento de las muestras impregnadas al comienzo del secado (reducción entorno a un 20-25% del contenido en humedad inicial). En estos casos, al igual que en los tratamientos osmóticos analizados anteriormente (ver apartado IV.1 de Resultados y Discusión), el aumento en la cantidad de calcio incorporado en la estructura porosa de las láminas de manzana se tradujo en una disminución en la velocidad de secado. Similares resultados se obtuvieron durante los primeros instantes en los tratamientos llevados a cabo a 40 y 50 °C. Sin embargo, a partir de un determinado nivel de humedad, variable con la temperatura, las láminas impregnadas con la disolución acuosa de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac) empezaron a mostrar una cinética de secado más lenta, manteniéndose esta tendencia hasta el final del proceso. De esta forma se puso de manifiesto el importante papel que desempeñan la estructura y las modificaciones estructurales experimentadas por el alimento sobre los mecanismos implicados en el transporte de agua a lo largo de la operación de deshidratación. De acuerdo con el comportamiento observado, es posible que al aumentar la temperatura del aire de secado se estuviera promoviendo la activación del enzima pectin esterasa (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barret, 2000) y, en consecuencia, la capacidad de los iones calcio para interaccionar con la lámina media y las paredes celulares, formando estructuras más rígidas y subsiguientemente más frágiles (Gras *et al.*, 2003). Por este motivo, la energía libre empleada en deformar la estructura, ya sea de forma elástica y reversible o en forma de roturas y deformaciones irreversibles, podría ser menor, con lo que la cantidad de energía libre disponible para el transporte espontáneo de agua entre dos puntos del sistema sería mayor (Betoret, 2006).

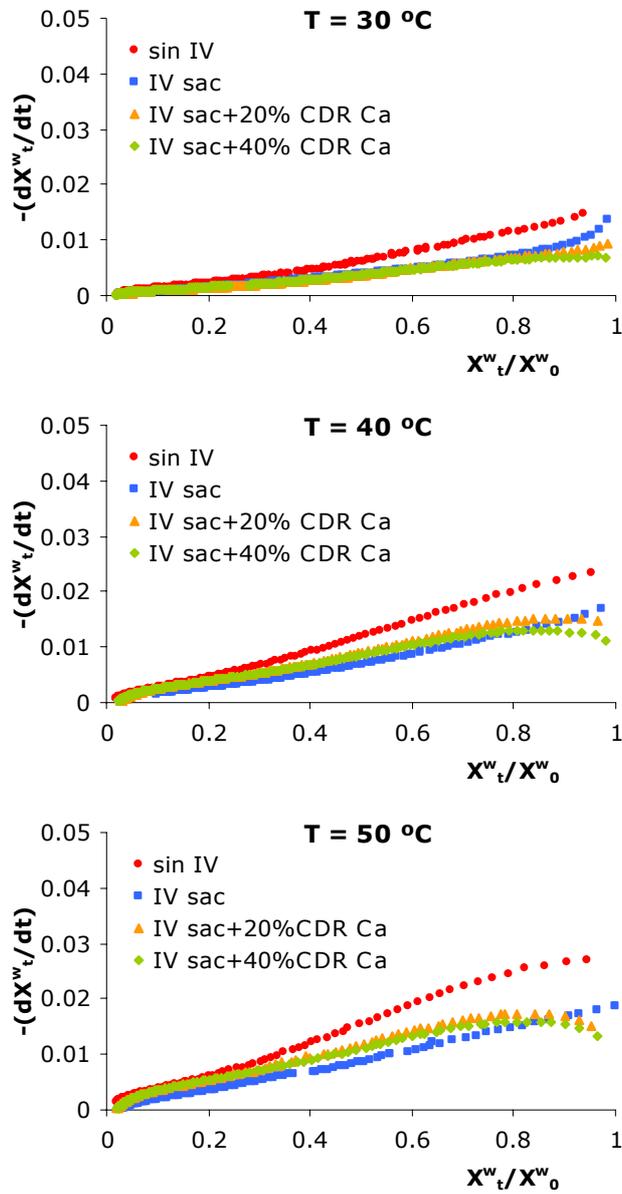


Figura IV.35. Influencia de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en las curvas de velocidad de secado obtenidas a diferentes temperaturas.

#### IV.3.4. Análisis de la cinética de secado

##### IV.3.4.1. Aplicación de modelos semiempíricos (fickianos)

Como primera aproximación se ha considerado que la velocidad de secado de láminas de manzana depende fundamentalmente de la velocidad de difusión del agua líquida o vapor a través de las muestras, por lo que se han calculado los coeficientes de difusión efectiva del agua ( $D_e$ ) a partir del primer término de la solución analítica a la segunda Ley de Fick de la difusión propuesta por Cranck (1975) para una geometría de lámina infinita y tiempos largos de tratamiento (ecuación IV.28).

$$Y_t = \frac{X_t^w - X_\infty^w}{X_0^w - X_\infty^w} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2}{4l^2} D_e t\right) \quad \text{ecuación IV.28}$$

donde,

|              |   |
|--------------|---|
| $X_0^w$      | : humedad inicial de la muestra, expresada en base seca (g/g materia seca)                                |
| $X_t^w$      | : humedad de la muestra a tiempo t, expresada en base seca (g/g materia seca)                             |
| $X_\infty^w$ | : humedad de la muestra en equilibrio con la corriente de aire, expresada en base seca (g/g materia seca) |
| $D_e$        | : pseudodifusividad o difusividad efectiva ( $m^2/s$ )  |
| t            | : tiempo de tratamiento (s)   |
| l            | : semiespesor de la muestra (m)   |

Para poder aplicar esta ecuación se asumió que la humedad inicial de las muestras se distribuía uniformemente, que las muestras eran

simétricas y que se deshidrataban del mismo modo a uno y otro lado de los ejes de simetría y que la difusividad permanecía invariable en el intervalo de humedades estudiado. Además, con el objeto de simplificar los cálculos se consideró despreciable el valor de humedad de las muestras en el equilibrio.

Partiendo de los datos experimentales se calcularon los valores de  $\ln Y_t$  y se representaron frente al tiempo (Anexo III.C). A partir de los valores de la pendiente obtenidos de los ajustes lineales se obtuvieron, para cada una de las condiciones de secado ensayadas, los coeficientes medios de difusión efectiva ( $D_e$ ) (tabla IV. 12).

Como se puede observar, los valores de  $D_e$  resultaron similares a los obtenidos por otros autores para el mismo producto y similares condiciones de proceso (Bilbao, 2002; Contreras, 2006). Además, mediante un análisis multifactorial de la varianza se estudió el efecto de las condiciones de proceso sobre el valor del coeficiente de difusión efectiva ( $D_e$ ) y se observó que tanto la temperatura del aire de secado como la cantidad de calcio presente en la disolución de impregnación influyeron de forma significativa ( $p < 0,05$ ) en la cinética de secado de las rodajas de manzana. Como ya se ha mencionado anteriormente, con independencia del tratamiento previo aplicado sobre las láminas de manzana, el valor de  $D_e$  aumentó con el incremento en la temperatura de proceso desde 30 hasta 50 °C. Respecto a la aplicación de un tratamiento previo de impregnación a vacío, éste redujo significativamente ( $p < 0,05$ ) el valor de la constante cinética  $D_e$ . Por otro lado, el análisis estadístico no reveló diferencias notables entre los valores de  $D_e$  calculados, para una temperatura determinada, a partir de las curvas de secado de muestras impregnadas con las disoluciones isotónicas de sacarosa que incluían una sal de calcio en su composición (IV sac+20% CDR Ca y IV sac+40% CDR Ca). Además, con independencia de la

temperatura de proceso, la cinética de secado convectivo en estos casos resultó significativamente más elevada ( $p < 0,05$ ) que en los tratamientos llevados a cabo con láminas de manzana impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac).

Tabla IV.12. Valores medios de los coeficientes de difusión efectiva ( $D_e$ ) obtenidos mediante el modelo difusional de Fick en el intervalo de aplicación.

| sin IV            |                                   |           |                 |                 |        |
|-------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|--------|
| T (°C)            | $D_e$ ( $m^2/s, \times 10^{10}$ ) | $r^2$ (1) | $x^w_0$ (g/g)   | $x^w_F$ (g/g)   | SE (2) |
| 30                | 4,436 (0,004)                     | 0,987     | 0,856 (0,002)   | 0,1733 (0,0007) | 0,024  |
| 40                | 8,2 (0,7)                         | 0,978     | 0,864 (0,003)   | 0,154 (0,002)   | 0,041  |
| 50                | 11,0 (0,3)                        | 0,969     | 0,851 (0,008)   | 0,14 (0,02)     | 0,049  |
| IV sac            |                                   |           |                 |                 |        |
| T (°C)            | $D_e$ ( $m^2/s, \times 10^{10}$ ) | $r^2$ (1) | $x^w_0$ (g/g)   | $x^w_F$ (g/g)   | SE (2) |
| 30                | 2,5                               | 0,995     | 0,8282          | 0,22            | 0,010  |
| 40                | 4,57 (0,12)                       | 0,996     | 0,842 (0,004)   | 0,23 (0,04)     | 0,012  |
| 50                | 6,2 (1,3)                         | 0,992     | 0,836 (0,006)   | 0,17 (0,06)     | 0,018  |
| IV sac+20% CDR Ca |                                   |           |                 |                 |        |
| T (°C)            | $D_e$ ( $m^2/s, \times 10^{10}$ ) | $r^2$ (1) | $x^w_0$ (g/g)   | $x^w_F$ (g/g)   | SE (2) |
| 30                | 2,6 (0,2)                         | 0,986     | 0,848 (0,012)   | 0,23 (0,02)     | 0,014  |
| 40                | 5,2 (0,5)                         | 0,977     | 0,8614 (0,0106) | 0,25 (0,06)     | 0,037  |
| 50                | 8,4 (1,2)                         | 0,975     | 0,8489 (0,0012) | 0,21 (0,03)     | 0,048  |
| IV sac+40% CDR Ca |                                   |           |                 |                 |        |
| T (°C)            | $D_e$ ( $m^2/s, \times 10^{10}$ ) | $r^2$ (1) | $x^w_0$ (g/g)   | $x^w_F$ (g/g)   | SE (2) |
| 30                | 2,8 (0,2)                         | 0,969     | 0,8604 (0,0008) | 0,21 (0,02)     | 0,027  |
| 40                | 5,4 (0,4)                         | 0,976     | 0,86 (0,02)     | 0,2270 (0,0113) | 0,040  |
| 50                | 9,9 (0,8)                         | 0,964     | 0,849 (0,008)   | 0,20 (0,02)     | 0,057  |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

(1) corresponde al valor del coeficiente de determinación ( $r^2$ ) más bajo.

(2) corresponde al valor de error estándar (SE) más alto.

$$SE = \frac{\sqrt{\sum (X^w_{t \text{ experimental}} - X^w_{t \text{ calculada}})^2}}{N}, \text{ siendo } N \text{ el número de observaciones.}$$

Con el fin de comprobar la bondad del modelo difusional de Fick, se obtuvieron las curvas de secado teóricas empleando los valores de  $D_e$  calculados y se representaron junto con las curvas de secado experimentales, para cada uno de los tratamientos ensayados (figura IV.36) y en el intervalo de aplicación establecido.

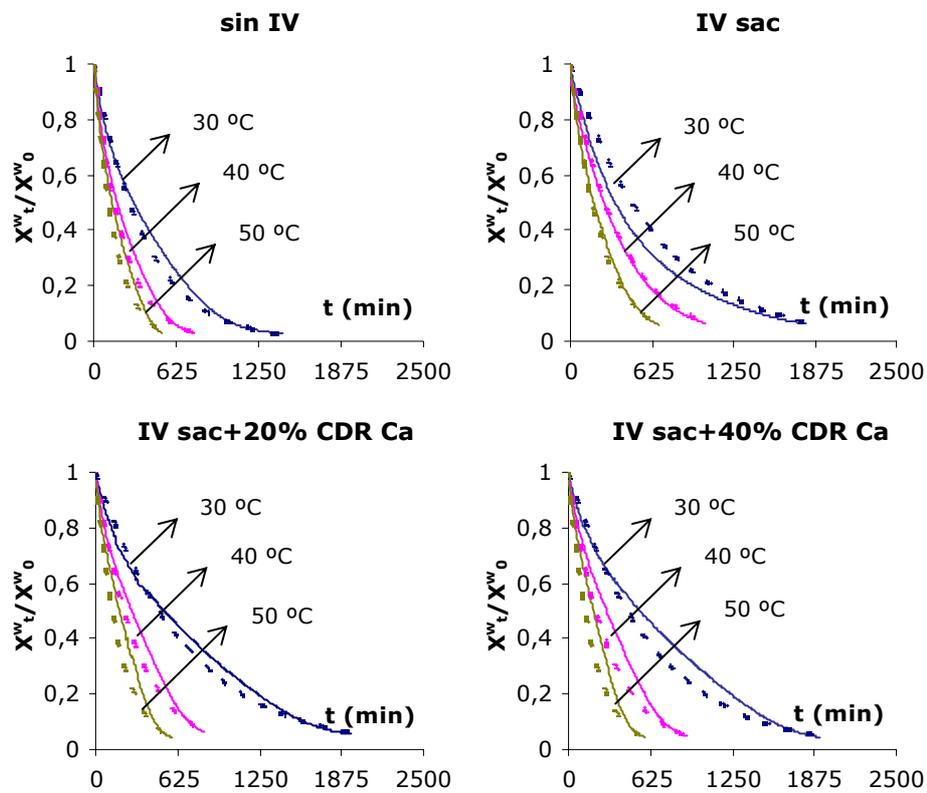


Figura IV.36. Comparación entre las curvas de secado experimentales (líneas continuas) y las curvas de secado teóricas obtenidas por aplicación del modelo difusional de Fick (líneas discontinuas).

Como puede observarse, la evaluación de la cinética de secado a partir del primer término de la solución analítica propuesta por Cranck (1975) a la segunda Ley de Fick de la difusión para una

geometría de lámina infinita y tiempos largos de tratamiento (ecuación IV.28) resultó en una desviación importante en la predicción de la variación de la humedad de las muestras con respecto a los valores experimentales obtenidos. Esta discordancia resulta lógica y podría ser justificada teniendo en cuenta que Fick desarrolló la ecuación general de difusión para explicar los fenómenos de transporte difusional que tienen lugar en sistemas gaseosos ideales o sistemas líquidos que se encuentran en una situación próxima al equilibrio (Bird *et al.*, 2002), condiciones que obviamente no se cumplen al deshidratar un alimento con una corriente de aire caliente. Adicionalmente, la representación de los valores de  $\ln Y_t$  frente al tiempo (Anexo III.C) permitió identificar dos tramos de pendiente diferente, correspondientes a los dos periodos de velocidad de secado identificados en las curvas de velocidad, con lo que se pone de manifiesto que el valor de la difusividad eficaz del agua en el interior de las muestras (tabla IV.12) no permaneció constante a lo largo de todo el proceso.

Ante esta situación, se decidió analizar la cinética de secado de láminas de manzana en el mismo intervalo de humedades en términos de dos coeficientes cinéticos ( $K_1$  y  $K_2$ ), directamente relacionados con la difusión eficaz del agua en el tejido de manzana en las diferentes etapas del proceso. Para ello fue necesario, en primer lugar, identificar los dos tramos en que se divide el periodo de velocidad de secado decreciente, así como el valor de la humedad crítica ( $X^w_c$ ) alcanzada por el producto al final del primer tramo ( $t_c$ ). A continuación, los datos experimentales correspondientes a cada uno de los dos periodos cinéticos se ajustaron de acuerdo al modelo empírico de tipo exponencial propuesto por Henderson y Pabis (Panchariya *et al.*, 2002; Azzouz *et al.*, 2002; Babalis y Belessiotis, 2004; Doymaz, 2004; Mwithiga y Olwal, 2005; Goyal *et al.*, 2006),

semejante al primer término de la solución general a la segunda Ley de Fick de la difusión empleado inicialmente (ecuación IV.29).

$$\frac{X_t^w - X_\infty^w}{X_0^t - X_\infty^w} = A \cdot \exp(-K \cdot t) \quad \text{ecuación IV.29}$$

La linealización de esta ecuación para cada uno de los dos tramos identificados en el periodo de velocidad de secado decreciente (Anexo III.D) (ecuaciones IV.30 y IV.31) permitió obtener los valores de los parámetros cinéticos  $K_1$  y  $K_2$  (tabla IV.13).

$$\text{para } t \leq t_c \quad \text{Ln}\left(\frac{X_t^w}{X_0^w}\right) = \text{Ln}a_1 - K_1 \cdot t \quad \text{ecuación IV.30}$$

$$\text{para } t > t_c \quad \text{Ln}\left(\frac{X_t^w}{X_c^w}\right) = \text{Ln}a_2 - K_2(t - t_c) \quad \text{ecuación IV.31}$$

La influencia de las condiciones de proceso (temperatura del aire de secado y cantidad de calcio presente en la disolución de impregnación) sobre los valores de los parámetros cinéticos  $K_1$  y  $K_2$ , así como sobre los valores de humedad y tiempo críticos se evaluó mediante un análisis multifactorial de la varianza (ANOVA), para un nivel de confianza del 95% ( $p < 0,05$ ) (Anexo III.E).

Como se puede observar, en todos los tratamientos llevados a cabo se obtuvieron valores superiores para  $K_2$  que para  $K_1$ . Además, los parámetros cinéticos  $K_1$  y  $K_2$  resultaron significativamente menores en las muestras sometidas a una operación previa de impregnación a vacío. Como ya se comentó anteriormente, la mayor concentración de sólidos solubles en la fase líquida de las muestras impregnadas pudo favorecer un mayor aumento en la viscosidad de

las mismas durante el proceso de deshidratación, dificultando así el desplazamiento de las moléculas de agua hacia la interfase aire-alimento. Igualmente, las menores cinéticas de secado observadas en las muestras sometidas a una operación previa de impregnación a vacío podrían explicarse en términos de su mayor contenido en agua por unidad de superficie de intercambio útil. En cuanto a la composición de la disolución de impregnación, ésta no afectó de forma significativa a la cinética de secado durante el primer tramo de velocidad decreciente. Sin embargo, para valores de humedad por debajo de la crítica, las muestras impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac) fueron las que presentaron cinéticas de secado más lentas, no observándose diferencias significativas en el valor de  $K_2$  en los casos en que se incorporó una determinada cantidad de lactato cálcico en la disolución de impregnación (IV sac+20% CDR Ca y IV sac+40% CDR Ca). Este resultado coincide con el observado durante el análisis de las curvas de velocidad de secado  $y$ , como en el caso anterior, pondría de manifiesto la capacidad de los iones calcio para influir sobre el gasto energético empleado en deformar estructuras  $y$ , en consecuencia, sobre la cantidad de energía disponible para el transporte de agua.

Con respecto a la temperatura del aire, ésta también afectó de forma significativa a los valores de los parámetros cinéticos  $K_1$  y  $K_2$ , obteniéndose cinéticas de secado más rápidas en los tratamientos llevados a cabo a temperatura más elevada. Por una parte, al aumentar la temperatura del aire de secado se consigue un mayor descenso en su humedad relativa. De esta forma, el gradiente de actividad de agua entre el alimento y el fluido que lo rodea aumenta  $y$ , con ello, la fuerza impulsora que promueve el transporte de agua entre ambas fases. Por otra parte, una mayor temperatura del aire de

secado está relacionada con un aumento en la movilidad de las moléculas de agua, las cuales alcanzarían más rápidamente la interfase aire-alimento, desde donde se incorporarían a la corriente de aire en forma de vapor de agua. Además, en los tratamientos llevados a cabo a 50 °C pudo tener lugar la desnaturalización de las membranas celulares, contribuyendo a la mayor capacidad de las moléculas de agua para desplazarse por el interior del tejido vegetal.

Tabla IV.13. Valores medios de humedad crítica ( $x_c^w$ ), tiempo crítico ( $t_c$ ) y los parámetros cinéticos ( $K_1$  y  $K_2$ ) obtenidos mediante el modelo exponencial de Henderson y Pabis en el intervalo de aplicación.

| <b>sin IV</b>            |                                       |                                       |   |                          |                          |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| <b>T (°C)</b>            | <b>K<sub>1</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>K<sub>2</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>x<sub>c</sub><sup>w</sup> (b.h.)</b> | <b>t<sub>c</sub> (h)</b> | <b>SE <sup>(1)</sup></b> |
| <b>30</b>                | 0,1189 (0,0005)                       | 0,17 (0,02)                           | 0,64 (0,02)                             | 9,6 (0,4)                | 0,0082                   |
| <b>40</b>                | 0,229 (0,013)                         | 0,38 (0,07)                           | 0,540 (0,006)                           | 6,7 (0,3)                | 0,0051                   |
| <b>50</b>                | 0,2923 (0,0102)                       | 0,55 (0,02)                           | 0,54 (0,05)                             | 4,93 (0,09)              | 0,0064                   |
| <b>IV sac</b>            |                                       |                                       |   |                          |                          |
| <b>T (°C)</b>            | <b>K<sub>1</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>K<sub>2</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>x<sub>c</sub><sup>w</sup> (g/g)</b>  | <b>t<sub>c</sub> (h)</b> | <b>SE <sup>(1)</sup></b> |
| <b>30</b>                | 0,12                                  | 0,1                                   | 0,70                                    | 5,485                    | 0,0021                   |
| <b>40</b>                | 0,149 (0,003)                         | 0,171 (0,014)                         | 0,639 (0,007)                           | 6,90 (0,002)             | 0,0107                   |
| <b>50</b>                | 0,19 (0,05)                           | 0,24 (0,05)                           | 0,54 (0,03)                             | 8 (2)                    | 0,0079                   |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |                                       |                                       |   |                          |                          |
| <b>T (°C)</b>            | <b>K<sub>1</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>K<sub>2</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>x<sub>c</sub><sup>w</sup> (g/g)</b>  | <b>t<sub>c</sub> (h)</b> | <b>SE <sup>(1)</sup></b> |
| <b>30</b>                | 0,076 (0,009)                         | 0,114 (0,006)                         | 0,60 (0,03)                             | 16 (1)                   | 0,0051                   |
| <b>40</b>                | 0,140 (0,014)                         | 0,24 (0,04)                           | 0,631 (0,009)                           | 8,4 (0,2)                | 0,0064                   |
| <b>50</b>                | 0,21 (0,03)                           | 0,40 (0,06)                           | 0,64 (0,02)                             | 4,9 (0,3)                | 0,0042                   |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |                                       |                                       |   |                          |                          |
| <b>T (°C)</b>            | <b>K<sub>1</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>K<sub>2</sub> (h<sup>-1</sup>)</b> | <b>x<sub>c</sub><sup>w</sup> (g/g)</b>  | <b>t<sub>c</sub> (h)</b> | <b>SE <sup>(1)</sup></b> |
| <b>30</b>                | 0,073 (0,006)                         | 0,141 (0,013)                         | 0,620 (0,009)                           | 16,3 (1,5)               | 0,0045                   |
| <b>40</b>                | 0,138 (0,002)                         | 0,256 (0,012)                         | 0,64 (0,06)                             | 7,8 (0,8)                | 0,0042                   |
| <b>50</b>                | 0,23 (0,03)                           | 0,48 (0,09)                           | 0,67 (0,04)                             | 3,8 (0,4)                | 0,0062                   |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

(1) corresponde al valor de error estándar (SE) más alto.

$$SE = \frac{\sqrt{\sum (X_{t \text{ experimental}}^w - X_{t \text{ calculada}}^w)^2}}{N}, \text{ siendo N el número de observaciones.}$$

En términos generales, el efecto de cada una de las dos variables de proceso consideradas sobre los valores de humedad y tiempo críticos que definen los dos tramos en que se divide el periodo de velocidad de secado decreciente se vio afectado por el nivel en que se presentó la otra variable. En el caso concreto del tiempo necesario para alcanzar el límite crítico ( $t_c$ ), el ANOVA mostró un descenso significativo en su valor conforme aumentó la temperatura del aire de secado, lo que resulta previsible de acuerdo al incremento en la rapidez del proceso reportada anteriormente. Este efecto resultó especialmente notable en los tratamientos llevados a cabo con muestras impregnadas con las disoluciones isotónicas de sacarosa que incluían una sal de calcio en su composición. Respecto a la aplicación de una operación previa de impregnación a vacío, ni ésta ni la composición de las diferentes disoluciones empleadas afectaron de forma significativa el valor de  $t_c$  en los tratamientos llevados a cabo a 40 y 50 °C. Sin embargo, cuando se empleó una corriente de aire a 30 °C se observó un aumento importante en el valor de  $t_c$  como consecuencia de la impregnación con disoluciones isotónicas de sacarosa que incluían una sal de calcio en su composición, no observándose diferencias significativas entre las diferentes concentraciones del mineral ensayadas.

Al analizar la influencia de las condiciones de tratamiento en los valores de humedad alcanzados por las muestras en el punto crítico se puso de manifiesto un aumento significativo de  $X_c^w$  como consecuencia de la aplicación de una operación de impregnación a vacío previa, lo que resulta lógico de acuerdo al mayor contenido en sólidos solubles en la fase líquida de las muestras impregnadas. Ni la temperatura de la corriente de aire, ni la composición de la disolución de impregnación afectaron de forma evidente el valor de  $X_c^w$ .

Con el fin de comprobar la bondad del modelo exponencial propuesto por Henderson y Pabis, se obtuvieron las curvas de secado teóricas empleando los valores de los parámetros obtenidos a partir de las ecuaciones ajustadas y se representaron junto con las curvas de secado experimentales, para cada uno de los tratamientos ensayados (figura IV.37) y en el intervalo de aplicación establecido.

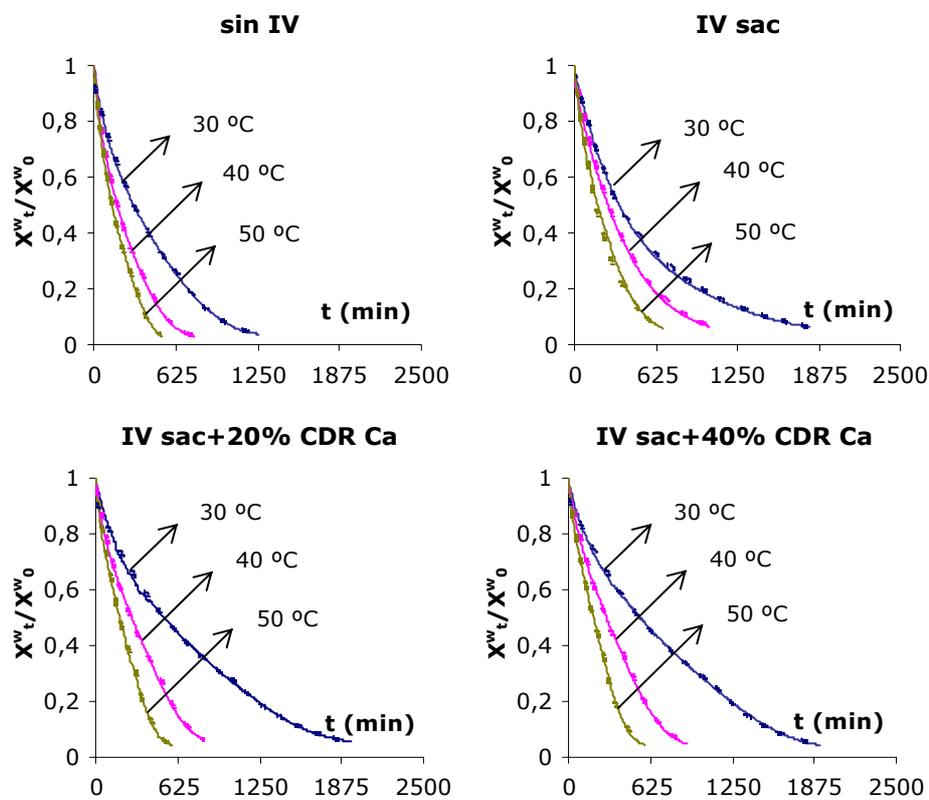


Figura IV.37. Comparación entre las curvas de secado experimentales (líneas continuas) y las curvas de secado teóricas obtenidas por aplicación del modelo exponencial de Henderson y Pabis (líneas discontinuas).

En este caso, el modelo exponencial de Henderson y Pabis reprodujo con bastante precisión la evolución de la humedad reducida

del producto con el tiempo de secado. Además, los valores obtenidos para el error estándar en estos casos (tabla IV.13) resultaron de menor orden que los obtenidos mediante el modelo difusional de Fick.

#### IV.3.4.2. Aplicación de modelos termodinámicos

Desde un punto de vista termodinámico, la fuerza impulsora del flujo de agua durante la operación de secado convectivo ( $J_w$ ) sería la diferencia de potencial químico de agua existente entre el alimento y el aire de secado ( $\Delta\mu_w$ ) (ecuación IV.32):

$$J_w = -L_w \cdot \Delta\mu_w \quad \text{ecuación IV.32}$$

siendo  $L_w$  ( $\text{mol}^2/\text{W}\cdot\text{m}^2$ ) el coeficiente fenomenológico correspondiente al transporte de agua a través del sistema.

Para el caso del transporte espontáneo de agua en condiciones de presión y temperatura constantes, la energía libre consumida ( $\text{J/mol}$ ) se calcularía a partir de la diferencia de actividad del agua entre el alimento y la fase externa en contacto con él (ecuación IV.33):

$$\Delta\mu_w = RT \ln \left( \frac{a_{w\text{INT}}}{a_{w\text{EXT}}} \right) = RT \ln \left( \frac{a_w}{\phi} \right) \quad \text{ecuación IV.33}$$

donde,

- R : constante universal de los gases (8,31 J/mol K)
- T : temperatura absoluta del sistema (K)
- $\phi$  : humedad relativa del aire de secado
- $a_w$  : actividad de agua del alimento

La presencia de membranas (sistemas celulares) se asocia frecuentemente con un acoplamiento entre el transporte de agua y la generación de gradientes de presión en el sistema. En estos casos, la energía libre parcial molar disponible para el transporte espontáneo de agua entre dos puntos del sistema (J/mol) se podría calcular de acuerdo a la ecuación IV.34:

$$\Delta\mu_w = RT\ln\left(\frac{a_w}{\phi}\right) + V_w(P_{INT} - P_{EXT}) \quad \text{ecuación IV.34}$$

donde  $V_w$  representa el volumen parcial molar del agua, siendo  $P_{INT}$  y  $P_{EXT}$  los valores de la presión en el interior y en el exterior del sistema, respectivamente.

Finalmente si, como en la mayoría de los casos, el transporte de agua estuviera condicionado por la necesidad de modificar o generar estructuras, con el consiguiente consumo adicional de una cierta cantidad de energía libre disponible para el transporte (J/mol), la ecuación IV.35 se transformaría en:

$$\Delta\mu_w = RT\ln\left(\frac{a_w}{\phi}\right) + V_w(P_{INT} - P_{EXT}) - V_w(\Delta P_D + \Delta P_R) \quad \text{ecuación IV.35}$$

donde  $V_w \cdot \Delta P_R$  representa la energía disipada en roturas y/o deformaciones irreversibles, mientras que  $V_w \cdot \Delta P_D$  representa la energía molar empleada en deformar estructuras de forma elástica y reversible. En este último caso, la posible relajación de las nuevas estructuras formadas por deformación de las antiguas permitiría, en otras condiciones, liberar la energía molar almacenada, la cual pasaría a estar disponible para el transporte de masa por mecanismos hidrodinámicos, debidos a los gradientes de presión

generados. De esta forma se pone de manifiesto la importancia de mecanismos no difusionales en la generación de flujos como respuesta a fuerzas impulsoras diferentes al gradiente de concentración.

En la práctica no resulta sencillo disponer de información acerca de los diferentes términos que integran el gradiente de potencial químico, por lo que a menudo se asume despreciable la contribución de los gradientes de presión debidos a la turgencia celular o a la existencia de fenómenos de deformación y/o relajación de las estructuras. Sin embargo, es posible intuir que el gradiente de presión debido a la turgencia celular tomará valores positivos (y aumentará el valor de fuerza impulsora) durante los primeros instantes del secado, anulándose tan pronto como tenga lugar la pérdida de una pequeña cantidad de agua. Por el contrario, el gradiente de presión debido a la modificación y/o generación de estructuras tomará valores negativos. Como consecuencia, el valor del coeficiente fenomenológico calculado para un determinado flujo de agua ( $L_w^{CAL}$ ) resultará mayor o menor que el real ( $L_w^{REAL}$ ) (ecuaciones IV.36 y IV.37), dependiendo de la existencia de turgor y de fenómenos de deformación y/o relajación asociados al transporte de agua.

$$L_w^{CAL} = \frac{-J_w}{RT \ln\left(\frac{a_w}{\phi}\right)} \quad \text{ecuación IV.36}$$

$$L_w^{REAL} = \frac{-J_w}{RT \ln\left(\frac{a_w}{\phi}\right) + V_w(P_{INT} - p_{EXT}) - V_w(\Delta P_D + \Delta P_R)} \quad \text{ecuación IV.37}$$

En una primera aproximación, el gradiente de potencial químico en el presente trabajo fue calculado teniendo en cuenta únicamente la diferencia entre la actividad del agua del alimento y del aire de secado en contacto con él (ecuación IV.36). Para ello se consideró despreciable la variación de humedad relativa experimentada por el aire de secado durante el proceso ( $\varphi_{\text{sec}}$ ), deduciéndose su valor para las diferentes temperaturas de secado estudiadas ( $T_{\text{sec}}$ ) a partir de los valores experimentales de temperatura y humedad relativa del aire ambiente (respectivamente  $T_{\text{amb}}$  y  $\varphi_{\text{amb}}$ ) (ecuación IV.38).

$$\frac{\varphi_{\text{amb}} \cdot P_{\text{Samb}}}{P - \varphi_{\text{amb}} \cdot P_{\text{Samb}}} = \frac{\varphi_{\text{sec}} \cdot P_{\text{Ssec}}}{P - \varphi_{\text{sec}} \cdot P_{\text{Ssec}}} \quad \text{ecuación IV.38}$$

donde,

- $P_{\text{Samb}}$  : presión de saturación del aire a la temperatura  $T_{\text{amb}}$  (atm)
- $P_{\text{Ssec}}$  : presión de saturación del aire a la temperatura  $T_{\text{sec}}$  (atm)
- $P$  : presión atmosférica (atm)

Tabla IV.14. Isotermas de desorción de manzana fresca a diferente temperatura.

| sal                                   | T = 30 °C |             | T = 40 °C |             | T = 50 °C |              |
|---------------------------------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|--------------|
|                                       | $a_w$     | $X^w$ (%)   | $a_w$     | $X^w$ (%)   | $a_w$     | $X^w$ (%)    |
| <b>LiCl</b>                           | 0,113     | 3,8 (0,2)   | 0,112     | 2,6 (0,6)   | 0,111     | 2,6 (0,3)    |
| <b>CH<sub>3</sub>COOK</b>             | 0,216     | 5,51 (0,05) | 0,198     | 3,63 (0,12) | 0,217     | 4,0 (0,3)    |
| <b>MgCl<sub>2</sub></b>               | 0,324     | 8,45 (0,13) | 0,316     | 6,8 (0,4)   | 0,305     | 7,3 (0,3)    |
| <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>    | 0,432     | 12,3 (0,6)  | 0,433     | 10,7 (0,6)  | 0,427     | 10,8 (0,4)   |
| <b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> | 0,514     | 14,8 (0,4)  | 0,484     | 13,0 (0,9)  | 0,454     | 11,1 (0,3)   |
| <b>NaBr</b>                           | 0,560     | 19 (0,3)    | 0,532     | 14,7 (0,5)  | 0,509     | 21,12 (0,12) |
| <b>SrCl<sub>2</sub></b>               | 0,691     | 30,9 (1,2)  | 0,622     | 22,0 (0,6)  | 0,569     | 21,0 (0,8)   |
| <b>NaCl</b>                           | 0,751     | 39,1 (0,6)  | 0,747     | 35,7 (0,7)  | 0,744     | 36,0 (0,6)   |
| <b>KCl</b>                            | 0,836     | 58,7 (0,7)  | 0,823     | 51,4 (0,2)  | 0,812     | 48 (2)       |
| <b>BaCl<sub>2</sub></b>               | 0,900     | 82,7 (0,4)  | 0,882     | 80,0 (0,4)  | 0,896     | 85 (3)       |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Para el cálculo de la actividad del agua del alimento en cada instante del proceso se obtuvieron las isotermas de desorción del tejido de manzana fresco a las tres temperaturas de secado ensayadas (30, 40 y 50 °C) y se asumió que esta relación entre su actividad del agua ( $a_w$ ) y su humedad en base seca ( $X^w$ ) no se vio afectada por la impregnación a vacío con las diferentes disoluciones empleadas. En la tabla IV.14 se recogen los valores medios de la humedad del tejido de manzana fresco (g agua/100 g materia seca) en equilibrio con disoluciones salinas saturadas a 30, 40 y 50 °C. Con el fin de ajustar los datos obtenidos experimentalmente se emplearon cinco modelos (ecuaciones IV.39 a IV.43), seleccionados por su amplia utilización en diversos materiales biológicos (Chirife e Iglesias, 1978; Martínez-Navarrete *et al.*, 2000; Blahovec, 2004; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004; Lahsasni *et al.*, 2004):

– modelo de BET (Brunauer *et al.*, 1938)

$$\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X^w} = \frac{1}{X^{w0} \cdot C} + \frac{C - 1}{X^{w0} \cdot C} \cdot a_w \quad \text{ecuación IV.39}$$

donde  $X^{w0}$  es la humedad del producto (g agua/g materia seca) correspondiente a una capa monomolecular de agua adsorbida y C es una constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.

– modelo de GAB (Van den Berg y Bruin, 1981)

$$\frac{a_w}{X^w} = \frac{1}{X^{w0} \cdot K \cdot C} + \frac{C - 2}{X^{w0} \cdot C} \cdot a_w + \frac{K \cdot (1 - C)}{X^{w0} \cdot C} \cdot a_w^2 \quad \text{ecuación IV.40}$$

donde  $X^{w0}$  es la humedad del producto (g agua/g materia seca) correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción

primarios están saturados por moléculas de agua, C es una constante característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa y K es un factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa.

– modelo de Henderson (Henderson, 1952)

$$1 - a_w = \exp(-K \cdot (X^w)^n) \quad \text{ecuación IV.41}$$

donde K y n son parámetros característicos del producto.

– modelo de Caurie (Caurie, 1970)

$$\ln \frac{1}{X^w} = \frac{1}{4,5 \cdot X^{ws}} - K \cdot a_w \quad \text{ecuación IV.42}$$

donde r es una constante característica del material y  $X^{ws}$  es el contenido en humedad de seguridad (g agua/g materia seca) que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento.

– modelo de Oswin (Oswin, 1946)

$$X^w = K \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n \quad \text{ecuación IV.43}$$

donde K y n son constantes empíricas características del material.

En la tabla IV.15 se muestran los valores de los parámetros resultantes del ajuste de los datos experimentales de desorción de acuerdo a los cinco modelos de isothermas propuestos (ecuaciones IV.39 a IV.43). Además, con la intención de evaluar la capacidad de cada uno de los modelos para predecir el contenido en humedad de equilibrio, también se ha calculado el error estándar correspondiente

a cada uno de ellos. Como se puede comprobar, los cinco modelos propuestos mostraron una buena correspondencia entre los valores experimentales y los teóricos, siendo el modelo de Oswin el que proporcionó resultados más precisos (figura IV.38).

Tabla IV.15. Parámetros y error estándar de los modelos empleados para describir las isotermas de desorción de manzana a diferente temperatura.

| Modelo           |                         | T = 30 °C | T = 40 °C | T = 50 °C |
|------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>BET</b>       | <b>C</b>                | 3,5341    | 1,8931    | 2,1538    |
|                  | <b>X<sup>w0</sup></b>   | 0,0971    | 0,1158    | 0,0899    |
|                  | <b>SE<sub>(1)</sub></b> | 0,0016    | 0,0001    | 0,0014    |
| <b>GAB</b>       | <b>C</b>                | 3,7772    | 2,1586    | 1,5755    |
|                  | <b>K</b>                | 1,0171    | 1,0208    | 0,9731    |
|                  | <b>X<sup>w0</sup></b>   | 0,0919    | 0,0937    | 0,1264    |
|                  | <b>SE<sub>(1)</sub></b> | 0,0057    | 0,0009    | 0,0007    |
| <b>HENDERSON</b> | <b>n</b>                | 0,9003    | 0,8106    | 0,8086    |
|                  | <b>K</b>                | 3,2479    | 3,1130    | 2,9574    |
|                  | <b>SE<sub>(1)</sub></b> | 0,0028    | 0,0036    | 0,0021    |
| <b>CAURIE</b>    | <b>K</b>                | 3,8021    | 4,2722    | 4,249     |
|                  | <b>X<sup>ws</sup></b>   | 0,0594    | 0,0538    | 0,0550    |
|                  | <b>SE<sub>(1)</sub></b> | 0,0012    | 0,0015    | 0,0014    |
| <b>OSWIN</b>     | <b>K</b>                | 0,1586    | 0,1372    | 0,1454    |
|                  | <b>n</b>                | 0,7626    | 0,8669    | 0,8532    |
|                  | <b>SE<sub>(1)</sub></b> | 0,0003    | 0,0001    | 0,0008    |

$$(1) \quad SE = \frac{\sqrt{\sum (X_{t \text{ experimental}}^w - X_{t \text{ calculada}}^w)^2}}{N}, \text{ siendo N el número de observaciones.}$$

Respecto a la forma de las isotermas de desorción de manzana, éstas presentaron el comportamiento típico de las frutas ricas en azúcares (tipo III según la clasificación de Brunauer, correspondiente a una interacción débil entre la fase sólida y el agua absorbida) (Martínez-Navarrete *et al.*, 2000; Konopacka *et al.*, 2002; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004).

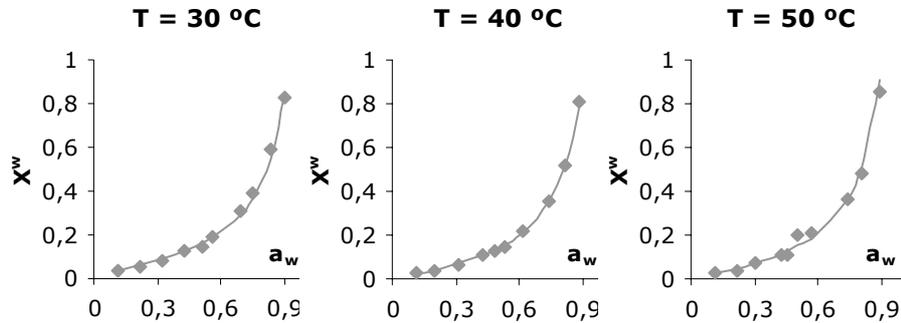


Figura IV.38. Humedad de equilibrio ( $X^w$ , g agua/g materia seca) experimental (puntos) y predicha (líneas) por el modelo de Oswin a diferentes temperaturas.

En relación a la previsible disminución de la humedad de equilibrio conforme aumenta la temperatura del medio (los productos que se almacenan refrigerados requieren niveles de deshidratación menos intensos para garantizar su estabilidad), se puede decir que los resultados obtenidos a 30 y 40 °C confirmaron esta tendencia para valores de actividad del agua inferiores al 82%. Sin embargo, para valores de actividad del agua más elevados se observó un efecto contrario, aumentando con la temperatura del medio la humedad de equilibrio correspondiente a un determinado valor de actividad del agua. De acuerdo a Saltmarch y Labuza (1980), este fenómeno sería el resultado de la disolución de los azúcares presentes en el alimento y el consiguiente cambio en su estado de agregación, desde un estado cristalino a un estado amorfo. Como consecuencia de la pérdida de la estructura cristalina de las moléculas de azúcar, el número de puntos de unión aumentaría y, con ello, la cantidad de agua absorbida por el producto. Por otra parte, debido al carácter endotérmico de esta transición de fase, un aumento en la temperatura del medio favorecería la disolución de las moléculas de azúcar y aumentaría la cantidad de agua retenida por el alimento. Este incremento en la solubilidad de las moléculas de azúcar

conforme aumenta la temperatura del medio permitiría también explicar el hecho de que el cruce entre las isoterma de desorción de manzana obtenidas a 30 y 50 °C se produzca para un valor de actividad del agua inferior al 82% (entorno al 68%).

Así pues, la actividad del agua de las rodajas de manzana en el intervalo de valores comprendidos entre 0,1 y 0,9 se calculó a partir de su humedad absoluta y los parámetros característicos del modelo de Oswin mediante la aplicación de la ecuación IV.43. En los primeros instantes del proceso de secado, cuando la actividad del agua de las muestras tomó valores superiores a 0,9, esta propiedad se calculó empleando la ecuación propuesta por Norrish (1966) para una disolución binaria de agua y fructosa (ecuación IV.44), por tratarse del soluto más abundante en el tejido de manzana fresco.

$$a_w = (1 - c^{\text{fruc}}) \cdot \exp(-2,25 \cdot (c^{\text{fruc}})^2) \quad \text{ecuación IV.44}$$

donde,

$c^{\text{fruc}}$  : fracción molar de fructosa (mol fructosa/mol total)

Para poder calcular la evolución en el contenido en fructosa de las rodajas a lo largo del proceso de secado se partió del contenido inicial en sólidos solubles medidos en su fase líquida ( $z_0^{\text{ss}}$ ) y de la variación de masa experimentada por las mismas (ecuaciones IV.45 y IV.46):

$$x_0^{\text{ss}} = \frac{z_0^{\text{ss}} \cdot X_0^{\text{w}}}{(1 - z_0^{\text{ss}})} \quad \text{ecuación IV.45}$$

$$M_0^{\text{o}} \cdot x_0^{\text{ss}} = M_t^{\text{o}} \cdot x_t^{\text{ss}} \quad \text{ecuación IV.46}$$

donde,

- $M_0^o$  : masa inicial de la muestra (g)
- $M_t^o$  : masa de la muestra transcurrido un tiempo t (g)
- $x_0^{ss}$  : fracción másica inicial de sólidos solubles (g/g)
- $x_t^{ss}$  : fracción másica de sólidos solubles a un tiempo t (g/g)

De acuerdo a esta forma de calcular la actividad del agua de las muestras con un contenido en agua elevado se asumió despreciable la cantidad de agua retenida por la matriz sólida insoluble de la fruta la cual, como se ha demostrado en apartados anteriores, afecta ligeramente a la estabilidad del producto final. Además, ante la dificultad para cuantificar la cantidad de calcio que no es retenido por la fase sólida y queda en disolución en la fase líquida, se consideró despreciable el efecto de este catión sobre el valor de la actividad del agua de las muestras impregnadas con las disoluciones isotónicas que incluían lactato cálcico en su composición.

En la figura IV.39 se ha representado la evolución con el tiempo del coeficiente fenomenológico calculado, para un flujo de agua determinado, sin tener en cuenta la contribución de la presión asociada a la turgencia celular y de los fenómenos de deformación y/o relajación en el valor de la fuerza impulsora ( $L_w^{CAL}$ ) (ecuación IV.36). Asumiendo despreciable la masa de los compuestos volátiles arrastrados por la corriente de aire durante la operación de secado, el flujo molar de agua en cada instante se calculó en función de la variación de masa experimentada por las muestras (ecuación IV.47):

$$J_w = - \frac{M_{n-1}^o - M_n^o}{S \cdot Mr_w (t_n - t_{n-1})} \quad \text{ecuación IV.47}$$

donde,

|             |   |  |
|-------------|---|--|
| $J_w$       | : | flujo molar de agua ( $\text{mol agua/m}^2\cdot\text{s}$ )         |
| $M_{n-1}^o$ | : | masa de la muestra en el instante $t_{n-1}$ (g)                    |
| $M_n^o$     | : | masa de la muestra en el instante $t_n$ (g)                        |
| $S$         | : | superficie perpendicular a la dirección del flujo ( $\text{m}^2$ ) |
| $Mr_w$      | : | peso molecular del agua (18 g/mol)                                 |

Dadas las diferencias observadas entre los valores de humedad relativa correspondientes al aire ambiente en días de trabajo distintos, los resultados obtenidos para rodajas de manzana sometidas a un mismo tratamiento previo y secadas a una misma temperatura mostraron una notable dispersión. En cualquier caso, el valor del coeficiente fenomenológico, calculado teniendo en cuenta únicamente la diferencia entre la actividad del agua del alimento y del aire de secado en contacto con él ( $L_w^{\text{CAL}}$ ), pareció disminuir con el tiempo de procesado, así como con la temperatura del aire de secado. Respecto a la aplicación de una operación previa de impregnación a vacío, ésta produjo un aumento en el valor de  $L_w^{\text{CAL}}$ , especialmente en los tratamientos llevados a cabo a menor temperatura, no existiendo un efecto claro asociado a la composición de la disolución de impregnación. Sin embargo, lo más destacable de la forma de estas curvas fue que el valor del coeficiente fenomenológico  $L_w^{\text{CAL}}$  permaneció prácticamente constante durante los primeros instantes del proceso de secado, cuando se puede considerar despreciable la contribución de los fenómenos de deformación y/o relajación al transporte de agua (Betoret, 2006; Oliver *et al.*, 2006). Según esto, el coeficiente fenomenológico real ( $L_w^{\text{REAL}}$ ), asumido invariable a lo largo de todo el proceso, será el valor inicial del coeficiente fenomenológico calculado.

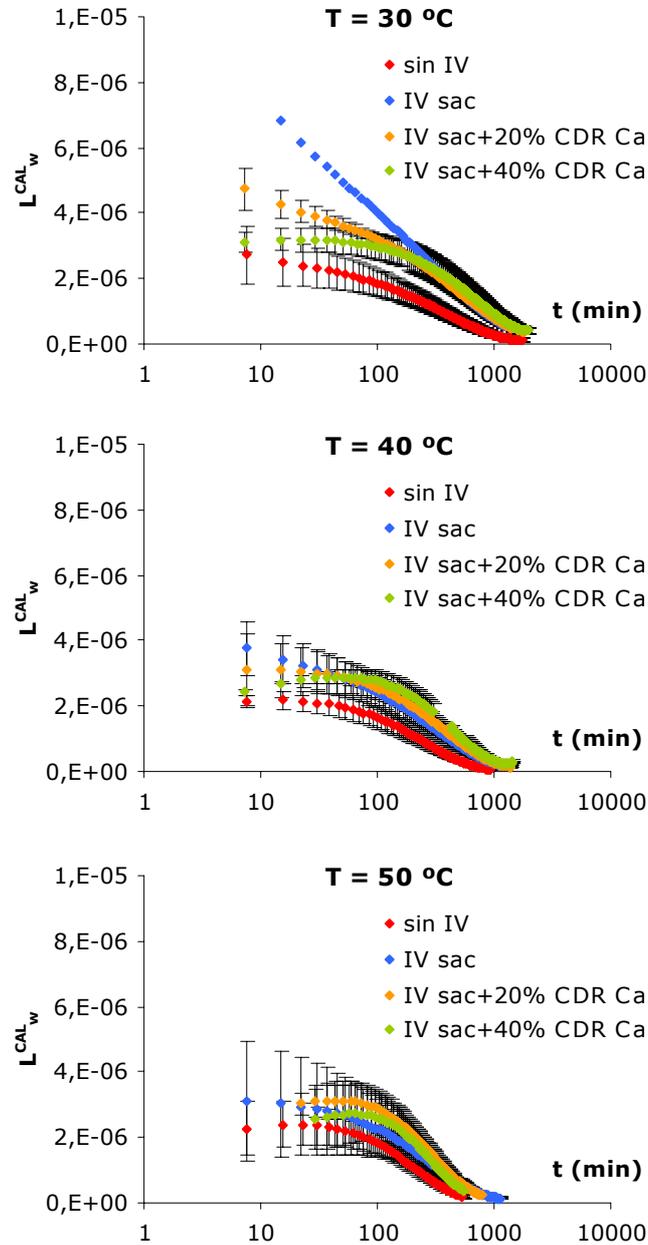


Figura IV.39. Efecto de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en los valores del coeficiente fenomenológico calculado a diferente temperatura.

En la tabla IV.16 se muestran los valores medios del coeficiente fenomenológico  $L_w^{REAL}$ , calculado para cada una de las condiciones de trabajo ensayadas. Mediante un análisis multifactorial de la varianza se pudo comprobar que tanto la temperatura del aire de secado como el tratamiento previo de impregnación a vacío con disoluciones de diferente contenido en calcio ejercieron un efecto significativo sobre el valor del coeficiente fenomenológico real ( $p < 0,05$ ), no viéndose afectado el efecto de cada una de estas variables por el distinto nivel presentado por la otra variable analizada. En general, el valor de  $L_w^{REAL}$  disminuyó al aumentar la temperatura de proceso desde 30 hasta 40 °C, pero permaneció prácticamente invariable al variar la temperatura del aire de secado desde 40 hasta 50 °C. En cuanto a la impregnación a vacío previa de las muestras, esta operación aumentó de forma notable el valor del coeficiente fenomenológico analizado. Sin embargo, el aumento en el contenido en calcio presente en la disolución de impregnación provocó un descenso en el valor de  $L_w^{REAL}$ , de manera que los valores de este coeficiente correspondientes a los tratamientos llevados a cabo con rodajas de manzana fresca y rodajas de manzana impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca) no mostraron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla IV.16. Valor medio del coeficiente fenomenológico real ( $\text{mol}^2/\text{W}\cdot\text{m}^2$ ,  $\times 10^6$ ).

| T (°C)    | sin IV    | IV sac    | IV sac+20% CDR Ca | IV sac+40% CDR Ca |
|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|
| <b>30</b> | 2,6 (0,8) | 6,8 (1,4) | 4,5 (0,5)         | 3,1 (0,4)         |
| <b>40</b> | 2,2 (0,2) | 3,6 (0,8) | 3,1 (0,8)         | 2,9 (0,2)         |
| <b>50</b> | 2,4 (0,7) | 3 (2)     | 3,1 (0,6)         | 2,6 (0,7)         |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Una vez determinados los valores de los coeficientes fenomenológicos real y calculado ( $L_w^{\text{REAL}}$  y  $L_w^{\text{CAL}}$ ), es posible calcular el término del potencial químico correspondiente a la energía molar empleada por el sistema en los fenómenos de deformación y/o relajación asociados al transporte de agua que tiene lugar durante el proceso de secado por aire caliente (ecuación IV.48).

$$\frac{1}{L_w^{\text{REAL}}} - \frac{1}{L_w^{\text{CAL}}} = \frac{-V_w(P_{\text{INT}} - P_{\text{EXT}}) + V_w(\Delta P_D + \Delta P_R)}{J_w} \quad \text{ecuación IV.48}$$

Teniendo en cuenta únicamente el periodo a partir del cual las células han perdido completamente su turgor, podemos considerar que las diferencias de presión existentes entre las distintas fases que integran el sistema son despreciables ( $V_w(P_{\text{INT}} - P_{\text{EXT}}) = 0$ ). De este modo, la ecuación IV.49 se transformaría en:

$$V_w(\Delta P_D + \Delta P_R) = J_w \left( \frac{1}{L_w^{\text{REAL}}} - \frac{1}{L_w^{\text{CAL}}} \right) \quad \text{ecuación IV.49}$$

En la figura IV.40 se ha representado, para cada uno de los tratamientos ensayados, la evolución de la energía molar media (Anexo III.F) empleada tanto en deformar estructuras de forma elástica y reversible como en romper y/o deformar estructuras de forma irreversible. De acuerdo a la forma de las curvas, la cantidad de energía consumida por parte del sistema en deformar la estructura aumenta conforme avanza el proceso de secado hasta alcanzar un valor máximo, transcurrido el cual, la energía molar empleada en deformar la estructura comienza a disminuir. Este comportamiento, similar al observado durante el estudio del equilibrio en procesos de deshidratación osmótica (Barat *et al.*, 1998), ha sido explicado en

términos de la relajación de la estructura con la consiguiente liberación de la energía libre acumulada como consecuencia de la deformación de las paredes celulares durante la salida de agua.

En relación a la aplicación de un tratamiento de impregnación a vacío previo al secado por aire caliente, esta operación redujo considerablemente el valor de la energía consumida por el sistema en deformar la estructura. Como en el caso anterior, este fenómeno coincide con el descenso en la velocidad de secado experimentado por las muestras impregnadas con disoluciones isotónicas de diferente contenido en calcio y secadas con una corriente de aire caliente a distintas temperaturas. Por otra parte, los resultados obtenidos pusieron de manifiesto un notable descenso en la cantidad de energía consumida por el sistema en deformar la estructura conforme aumentó la cantidad de calcio incorporado en la misma por medio de la operación de impregnación a vacío. Este resultado confirma la capacidad de este mineral para interaccionar con las moléculas de pectina de la lámina media y la pared celular, aumentando de esta forma la firmeza del tejido tratado. De acuerdo con esto, las muestras impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa y secadas con una corriente de aire caliente a la misma temperatura experimentarán una menor contracción en su estructura conforme aumente la cantidad de calcio presente en la disolución de impregnación y, en consecuencia, la cantidad de energía empleada en deformar la estructura será menor.

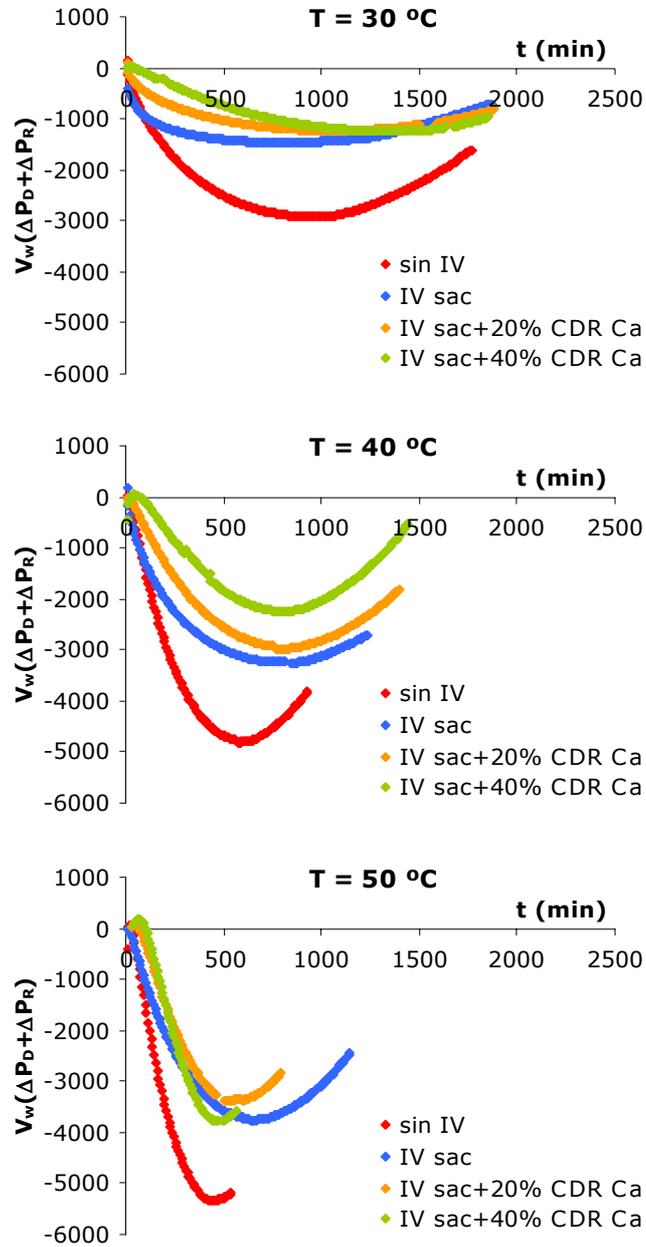


Figura IV.40. Efecto de la impregnación a vacío con diferentes disoluciones en la evolución de la energía empleada por el sistema en deformar la estructura.

Respecto al efecto de la temperatura del aire de secado, los resultados obtenidos ponen de manifiesto un notable incremento en la cantidad de energía consumida por el sistema en deformar la estructura conforme aumenta la temperatura del aire de secado, especialmente desde 30 hasta 40 °C. Este comportamiento coincide con el mayor aumento en la velocidad de secado observado al aumentar la temperatura del aire de secado desde 30 hasta 40 °C, lo que pone de manifiesto la estrecha relación que existe entre el flujo de agua y la energía empleada en deformar el tejido celular.

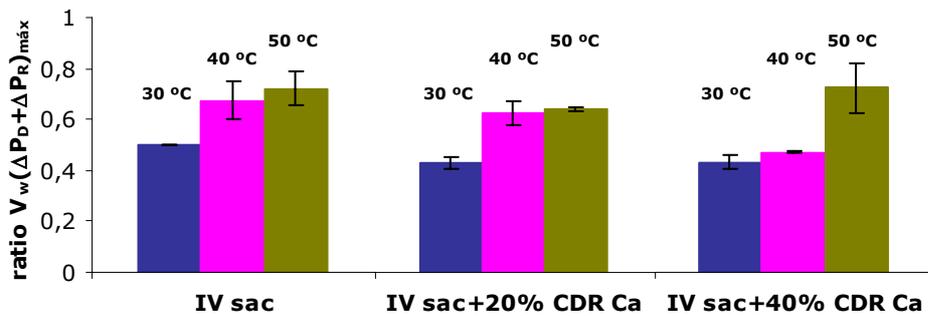


Figura IV.41. Relación entre los valores máximos de energía empleados en deformar una lámina impregnada y una lámina secada fresca.

En la figura IV.41 se ha representado, para cada una de las diferentes disoluciones de impregnación ensayadas, la máxima cantidad de energía empleada por el tejido en deformar su estructura referida a la misma cantidad consumida por el tejido de manzana fresco durante su secado a la misma temperatura. Como se ha comentado anteriormente, la impregnación a vacío redujo el consumo máximo de energía empleada en deformar la estructura (valores del ratio  $V_w(\Delta P_D + \Delta P_R)_{máx} < 1$ ), especialmente en los tratamientos llevados a cabo con una corriente de aire a 30 °C. Respecto a la composición de la disolución de impregnación, no se ha observado en

este caso una relación entre la cantidad de lactato cálcico incorporado a la disolución de impregnación y la disminución experimentada por el valor máximo de energía empleado en deformar la estructura de las muestras procesadas durante su secado.

Dado que las muestras sometidas a diferentes tratamientos de impregnación se contraen de distinta forma durante su secado con aire caliente a una misma temperatura, en la figura IV.42 se ha representado la energía molar media empleada por el sistema en deformar la estructura en función del volumen de la fase líquida del producto en cada instante ( $V^{FLP}_t$ ), referido al volumen de la fase líquida del producto en el instante inicial ( $V^{FLP}_0$ ). Aunque, como se comentó en apartados anteriores, la variación neta de volumen experimentada por una muestra durante su procesado es el resultado de los cambios de volumen experimentados por cada una de las tres fases que la integran (ecuación IV.13), diversos estudios permiten despreciar la contribución de la matriz sólida y de la fase gas en la variación de volumen total experimentada por muestras de manzana durante su secado en diferentes condiciones (Bilbao, 2002; Betoret, 2006). De acuerdo con esto, la relación entre el volumen de la fase líquida del producto en cada instante y el volumen de la fase líquida inicial ( $V^{FLP}_t/V^{FLP}_0$ ) nos proporciona una idea acerca de la deformación volumétrica experimentada por el producto durante la operación de secado. Analizando los gráficos obtenidos se pudo observar un rápido descenso en el valor de la energía a partir del instante en que el volumen de la fase líquida se redujo en un 80%. Este fenómeno, como se comentó anteriormente, resulta de la relajación de la estructura y la consecuente liberación del exceso de energía libre en ella acumulada. De hecho, el volumen de la fase líquida del producto permaneció prácticamente invariable a partir de dicho instante.

De forma general, las muestras sometidas a un tratamiento previo de impregnación a vacío emplearon menos energía en deformar la estructura hasta un mismo nivel, disminuyendo dicho consumo de energía conforme aumentó la concentración de calcio presente en la disolución de impregnación. Estos resultados, sobretodo evidentes cuando el volumen de la fase líquida de las muestras se redujo en un 40%, sugieren que las muestras impregnadas resultaron menos firmes (lo que contradeciría el efecto fortalecedor atribuido al calcio) o que las deformaciones experimentadas por éstas fueron menos irreversibles (lo que indicaría un comportamiento más viscoelástico). No obstante, durante los primeros instantes del proceso, las muestras impregnadas con la disolución isotónica que no incluía calcio en su composición (IV sac) fueron las que consumieron más energía en la deformación de su estructura.

Respecto a la temperatura del aire, su efecto sobre la cantidad de energía empleada en deformar la estructura resultó diferente en el transcurso de la operación de secado. Así, mientras que en los primeros instantes del proceso el consumo de energía por parte de las muestras disminuyó conforme aumentó la temperatura del aire de secado, a partir de un determinado grado de deformación volumétrica (entorno al 40%) el incremento en la temperatura del aire de secado implicó un mayor consumo de energía por parte de las muestras en deformar su estructura. Por lo general, las curvas de las muestras sometidas a un mismo tratamiento previo y deshidratadas con una corriente de aire caliente a 40 ó 50 °C resultaron muy parecidas entre sí, pero bastante diferentes con respecto a las de las muestras deshidratadas con aire a 30 °C.

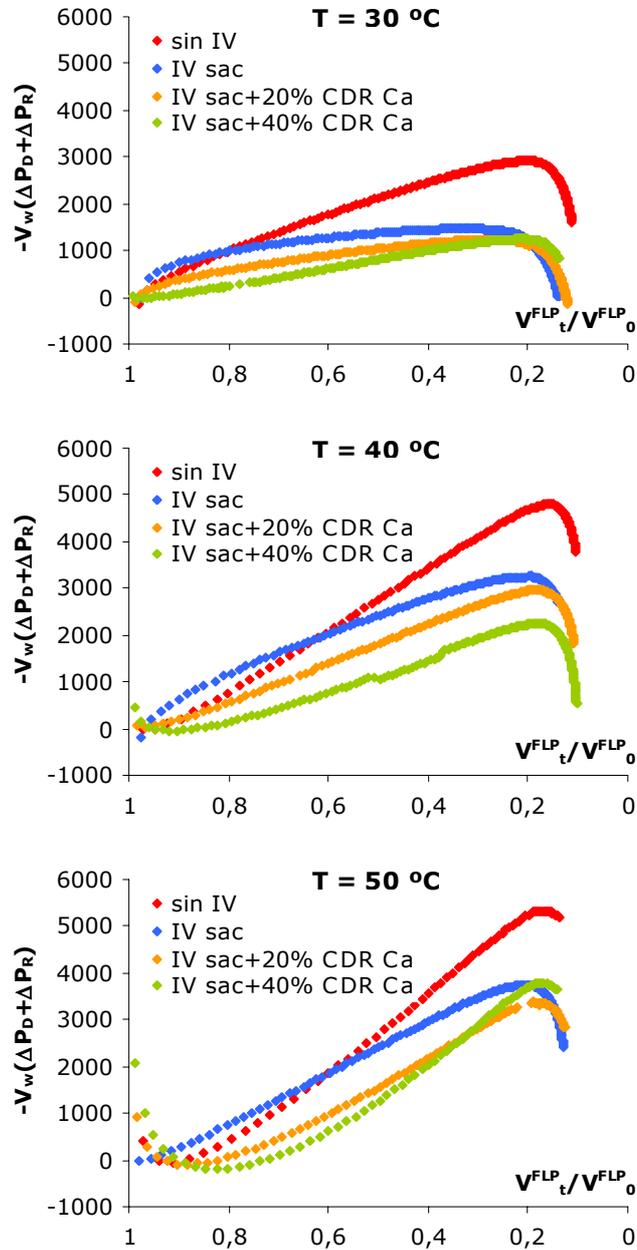


Figura IV.42. Relación entre la energía empleada por el sistema en deformar la estructura y el volumen de la fase líquida.

#### IV.3.5. Propiedades mecánicas de la manzana deshidratada

Las propiedades mecánicas de los productos deshidratados dependen fundamentalmente del estado de agregación de sus moléculas (gomoso o vítreo), así como de los cambios inducidos en la estructura como consecuencia de la deformación (encogimiento y/o hinchamiento) de las células y los espacios intercelulares, además de la ruptura de las uniones celulares, que tienen lugar durante el procesado (Contreras *et al.*, 2005). En términos generales, los tejidos vegetales pierden su carácter viscoelástico y se vuelven frágiles conforme reducen su contenido en agua (Lewicki y Jakubczyk, 2004), estando sus propiedades mecánicas estrechamente relacionadas con el nivel de humedad y el valor de actividad del agua alcanzados por éstas al final del secado convectivo.

En la figura IV.43 se han representado algunas de las curvas fuerza-deformación obtenidas del ensayo de punción realizado sobre las muestras de manzana secadas con aire caliente a diferente temperatura hasta un mismo nivel de humedad final (entorno al 11,7%). Como se puede observar, la forma típica de las curvas de punción de las muestras al final del secado convectivo difirió notablemente de la forma correspondiente a las curvas de punción de las muestras al comienzo del proceso (control). En primer lugar, cabe resaltar la gran deformación experimentada por las muestras deshidratadas previamente a su fractura, lo que pondría de manifiesto el estado gomoso alcanzado por éstas al final del proceso de secado. Por otra parte, las curvas de punción de las muestras deshidratadas no mostraron las múltiples fracturas características de las muestras frescas o impregnadas con las distintas disoluciones ensayadas, sino que presentaron una abrupta reducción en la fuerza tras una única fractura.

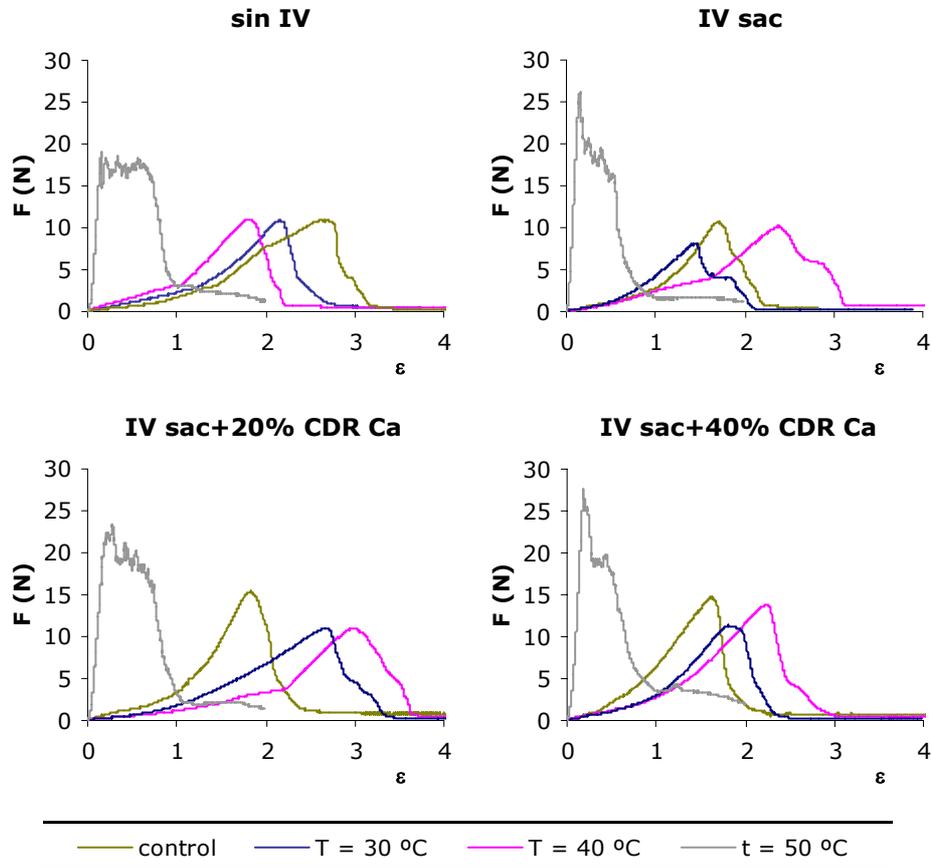


Figura IV.43. Curvas de punción en láminas de manzana antes y después del secado con aire caliente a diferente temperatura.

Para evaluar el efecto de las variables de proceso (temperatura del aire de secado y composición de la disolución de impregnación) sobre las propiedades mecánicas de las muestras deshidratadas hasta un mismo nivel de humedad se han obtenido, a partir de las curvas esfuerzo-deformación, los correspondientes parámetros mecánicos. En la figura IV.44 se recogen, para cada uno de los tratamientos ensayados, los valores medios y la desviación estándar de la fuerza máxima requerida por el punzón para atravesar completamente la muestra ( $F_F$  (N)), la deformación relativa de fractura ( $\epsilon_F$ ), la

pendiente de la curva en el tramo lineal previo a la rotura ( $E_F$  (N)) y el cociente entre la fuerza máxima y la distancia recorrida por el punzón hasta atravesar completamente la muestra ( $F_F/d_F$  (N/mm)). Las diferencias entre estos parámetros mecánicos fueron evaluadas, con un nivel de confianza del 95%, mediante un análisis multifactorial de la varianza (Statgraphics Plus, versión 5.1).

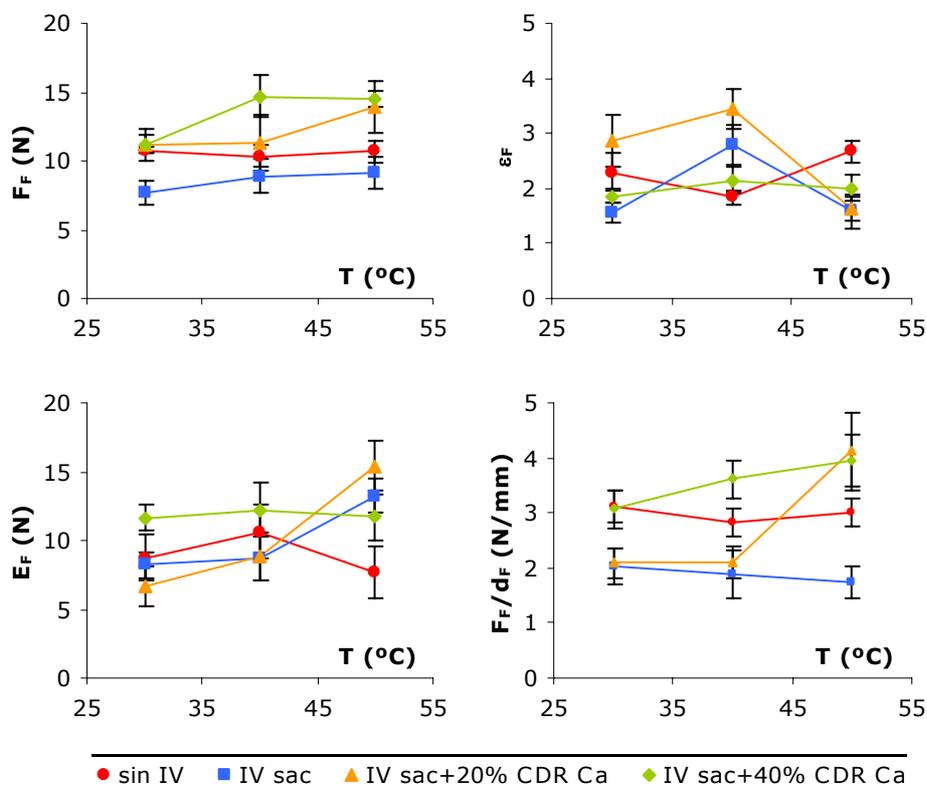


Figura IV.44. Parámetros mecánicos de las láminas de manzana secadas con aire caliente en diferentes condiciones.

De acuerdo a los resultados obtenidos, tanto la temperatura del aire de secado como la composición de la disolución de impregnación afectaron de forma significativa el valor de cada uno de los parámetros mecánicos evaluados. Sin embargo, el efecto de cada una de las variables consideradas

resultó, desde un punto de vista estadístico, dependiente del nivel mostrado por las otras variables.

De forma general, el valor de la fuerza de fractura ( $F_F$ ) aumentó con la temperatura del aire de secado, lo que podría ser consecuencia de un cierto encostramiento superficial de las muestras. Por otra parte, el notable descenso observado en la resistencia a la rotura de las muestras como consecuencia de su impregnación con una disolución isotónica de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac) pudo estar relacionado con la mayor solubilización de la fracción péctica reportada por otros autores en estos casos (Contreras *et al.*, 2005). En efecto, el mayor contacto existente entre la fracción líquida y la lámina media en las muestras impregnadas pareció contribuir en gran medida al fenómeno de solubilización péctica. Sin embargo, la incorporación de lactato cálcico a la disolución de impregnación dio lugar a muestras más firmes incluso que las deshidratadas sin previa impregnación, especialmente en los tratamientos llevados a cabo con aire a una temperatura próxima a la óptima a la que tiene lugar la activación del enzima pectin metil esterasa (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barret, 2000).

En cuanto a la deformación relativa experimentada por las muestras en el punto de fractura ( $\varepsilon_F$ ), ésta no experimentó cambios significativos con la temperatura del aire de secado en el caso de las muestras impregnadas con la disolución isotónica de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca). En los demás tratamientos de impregnación a vacío ensayados, el valor de este parámetro fue significativamente más elevado en las muestras secadas con una corriente de aire a 40 °C. En cambio, las muestras deshidratadas sin la aplicación de un tratamiento previo de impregnación a vacío (sin IV) presentaron valores mínimos del parámetro  $\varepsilon_F$  tras su secado a 40 °C. Al igual que sucede con la temperatura, tampoco se pudieron extraer conclusiones claras acerca del efecto de la composición de la disolución de impregnación sobre el valor de  $\varepsilon_F$ . Únicamente resaltar que las muestras impregnadas con la disolución isotónica de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca) fueron las que experimentaron en el punto de fractura una deformación relativa significativamente más elevada tras su secado con

una corriente de aire a 30 ó 40 °C. Por el contrario, el máximo valor de  $\epsilon_F$  tras el secado con una corriente de aire a 50 °C fue alcanzado por las muestras frescas, lo que podría ser debido al mayor encogimiento experimentado por las rodajas de manzana procesadas en estas condiciones.

En relación al cociente entre la fuerza y la deformación en el punto de fractura ( $F_F/d_F$ ), la temperatura del aire de secado no pareció afectar de forma significativa su valor. Únicamente las muestras impregnadas con las disoluciones isotónicas que incluían calcio en su composición experimentaron un notable aumento en el valor del citado ratio. Respecto al efecto del tratamiento de impregnación aplicado sobre las muestras previamente a su secado convectivo cabe resaltar que, como en el caso de la fuerza de fractura, el cociente entre la fuerza y la deformación en el punto de fractura disminuyó significativamente como consecuencia de la aplicación de una operación previa de impregnación a vacío. En este caso, el aumento en el valor de este cociente con el contenido en calcio presente en la disolución de impregnación sólo resultó evidente en las muestras impregnadas con la disolución de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca), así como en los tratamientos de secado llevados a cabo con una corriente de aire a 50 °C.

Finalmente, se ha analizado el efecto que las variables del proceso consideradas ejercen sobre el valor de la pendiente de la curva de punción en el tramo recto previo a la fractura, directamente relacionado con la resistencia a la deformación por parte de la muestra. Como en los otros parámetros mecánicos analizados, el efecto de la temperatura sólo resultó evidente en los tratamientos llevados a cabo con aire a 50 °C. En estas condiciones, el valor del parámetro  $E_F$  aumentó de forma significativa en aquellas muestras sometidas a un proceso de secado convectivo tras su impregnación con las disoluciones de menor contenido en calcio (IV sac y IV sac+20% CDR Ca). En las muestras deshidratadas frescas (sin IV), la resistencia a la fractura disminuyó notablemente tras el secado a 50 °C como consecuencia del mayor daño causado sobre la estructura en estas condiciones. Como se comentó anteriormente, la impregnación a vacío con las

disoluciones de menor contenido en calcio (IV sac y IV sac+20% CDR Ca) redujo la resistencia a la fractura de las muestras deshidratadas a 30 y 40 °C, pero la aumentó significativamente en el caso de las muestras secadas con una corriente de aire a 50 °C. A temperaturas de secado moderadas (30 y 40 °C), las muestras impregnadas con la disolución de mayor contenido en calcio (IV sac+40% CDR Ca) fueron las que mostraron una mayor resistencia a la rotura.

#### IV.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS MUESTRAS DESHIDRATADAS DURANTE SU POSTERIOR REHIDRATACIÓN

La rehidratación puede ser considerada como una medida de los daños causados al tejido celular durante la deshidratación y los tratamientos de acondicionamiento previos (Lewicki, 1998). En este caso concreto, el estudio del comportamiento de las rodajas de manzana deshidratadas durante la rehidratación tiene por objeto evaluar el efecto de la impregnación a vacío y de la presencia de calcio en la disolución de impregnación, así como el efecto de la temperatura del aire de secado, sobre la integridad del tejido celular. Para ello, rodajas de manzana de 10 mm de espesor, frescas e impregnadas con disoluciones isotónicas de sacarosa con diferente contenido en calcio, fueron deshidratadas con una corriente de aire a diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C) hasta un nivel de humedad del 10%. Posteriormente, las muestras deshidratadas fueron sometidas a un proceso de rehidratación durante 9 horas con agua destilada (1/70 w/v) a 30 °C.

##### IV.4.1. Cinética de rehidratación

El índice más comúnmente empleado para expresar los resultados obtenidos en los experimentos de rehidratación de diversos tejidos vegetales deshidratados es la capacidad de rehidratación (ecuación IV.50), definida como el cociente entre la masa de una muestra rehidratada durante un tiempo  $t$  ( $M_t^0$ ) y la masa de la misma muestra al comienzo de la operación de rehidratación ( $M_0^0$ ) (Levi *et al.*, 1988):

$$CR = \frac{M_t^0}{M_0^0} \quad \text{ecuación IV.50}$$

En la figura IV.45 se han representado las curvas de rehidratación de muestras sometidas al mismo proceso de impregnación pero deshidratadas con aire a diferentes temperaturas.

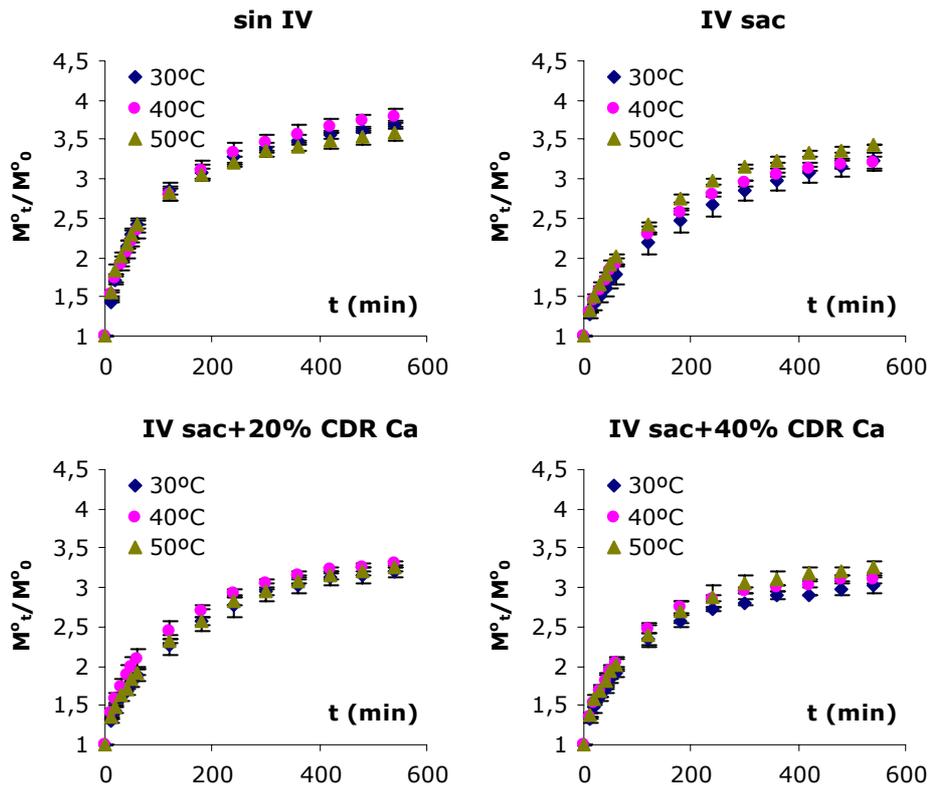


Figura IV.45. Efecto de la temperatura del aire de secado sobre la capacidad de rehidratación de rodajas de manzana sometidas a diferentes tratamientos previos.

Como se puede observar, las curvas obtenidas presentaron la forma típica de los procesos de rehidratación. Al principio, la absorción fue muy rápida, probablemente debido a la ganancia de agua por capilaridad. Conforme avanzó la rehidratación, la velocidad de ganancia de agua se atenuó, posiblemente debido al llenado de los

capilares y los espacios intercelulares con fase líquida. Al final de la rehidratación la ganancia de agua fue mínima hasta que se alcanzó el equilibrio, es decir, hasta que la muestra alcanzó su máxima capacidad de absorción de agua (Abu-Ghannam y McKenna, 1997; Bilbao, 2002).

Respecto al efecto de la temperatura del aire de secado sobre la cinética de rehidratación de las rodajas de manzana, se pudo comprobar que, de forma general, las muestras deshidratadas a mayor temperatura presentaron una capacidad de rehidratación más elevada. Excepcionalmente, las muestras deshidratadas frescas (sin IV) o tras su impregnación con la disolución isotónica de sacarosa de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca) presentaron valores de la capacidad de rehidratación mínimos tras su secado con aire caliente a 50 °C, lo que sería indicativo del mayor daño ejercido sobre la estructura en estos casos. En cualquier caso, la variación de la temperatura del aire de secado en el rango de temperaturas ensayado (30-50 °C) produjo un efecto poco acusado sobre la cinética de rehidratación de las rodajas de manzana.

En cuanto al efecto de la impregnación a vacío, se observa en la figura IV.46 que las muestras que fueron impregnadas recuperan menos masa en el proceso de rehidratación, disminuyendo esta diferencia conforme aumenta la temperatura del aire de secado. Este fenómeno ha sido explicado por otros autores (Bilbao, 2002) en términos del mayor grado de compactación del tejido celular experimentado por las muestras impregnadas al final del secado. Las diferentes concentraciones de calcio presentes en la disolución de impregnación no afectaron de forma notable el comportamiento de las muestras durante la operación de rehidratación.

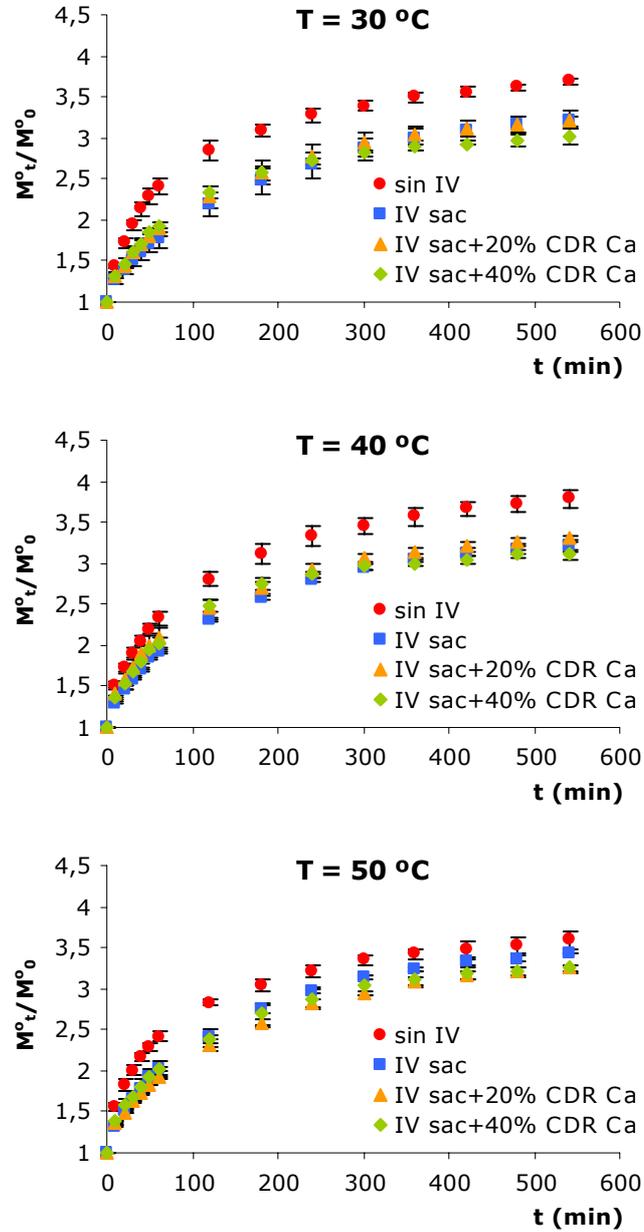


Figura IV.46. Efecto de la concentración de calcio presente en la disolución de impregnación sobre la capacidad de rehidratación de rodajas de manzana deshidratadas con aire caliente a 30, 40 y 50 °C.

Con el objeto de poder comparar cuantitativamente la velocidad de rehidratación de las diferentes muestras, se planteó la aplicación del modelo empírico propuesto por Peleg (Peleg, 1988) para la descripción de las curvas de sorción de agua (ecuación IV.51):

$$\frac{t}{M_t^o - M_0^o} = k_1 + k_2 \cdot t \quad \text{ecuación IV.51}$$

donde  $M_t^o$  (g) es la masa del producto transcurrido un tiempo  $t$  (min),  $M_0^o$  (g) es la masa del producto al comienzo del proceso de rehidratación y  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas del modelo. En concreto, la ordenada en el origen  $k_1$  (min/g) está inversamente relacionada con la velocidad de transferencia de masa total (agua y solutos), mientras que la pendiente  $k_2$  ( $g^{-1}$ ) está inversamente relacionada con la máxima capacidad de variación de masa total (agua y solutos) experimentada por el tejido durante la rehidratación. De acuerdo con este modelo, la masa del producto que se está rehidratando en el instante en que éste alcanza la situación de equilibrio ( $M_\infty^o$ ) podría calcularse en función de su masa inicial ( $M_0^o$ ) y de la constante cinética  $k_2$  según la ecuación IV.52:

$$M_\infty^o = M_0^o + \frac{1}{k_2} \quad \text{ecuación IV.52}$$

En la figura IV.47 se han representado, para cada una de las series experimentales ensayadas, los valores medios del término  $t/(M_t^o - M_0^o)$  de la ecuación de Peleg en función del tiempo. La evolución prácticamente lineal observada en todos los casos puso de manifiesto la bondad del modelo empírico empleado.

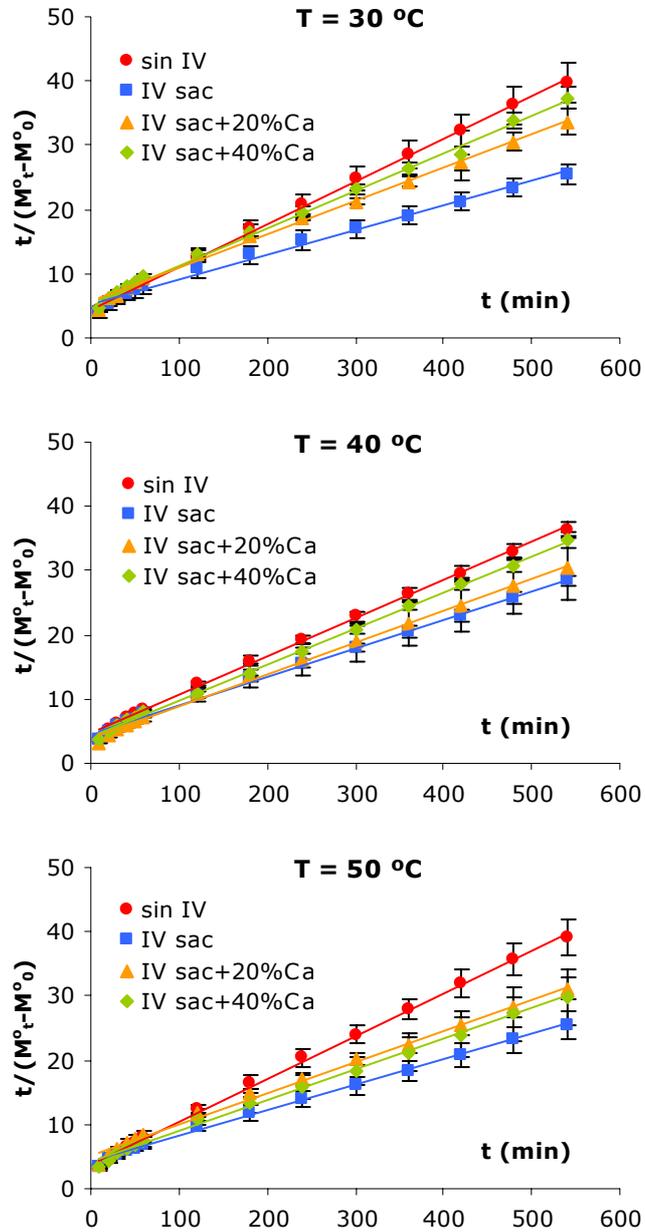


Figura IV.47. Ajuste lineal de las curvas de rehidratación de rodajas de manzana de acuerdo al modelo empírico propuesto por Peleg (ecuación IV.51).

Una vez comprobada la aplicabilidad del modelo a los datos experimentales de rehidratación, se calcularon los parámetros del modelo por medio de una regresión lineal. En la tabla IV.17 se muestran los valores medios y la desviación estándar de cada uno de los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste lineal de los datos experimentales de acuerdo al modelo empírico propuesto por Peleg (ecuación IV.51).

Tabla IV.17. Constantes cinéticas del modelo de Peleg.

| <b>sin IV</b>            |                              |                                       |                          |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| <b>T (°C)</b>            | <b>k<sub>1</sub> (min/g)</b> | <b>k<sub>2</sub> (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>M<sup>∞</sup> (g)</b> |
| <b>30</b>                | 4,5 (0,6)                    | 0,066 (0,005)                         | 20 (2)                   |
| <b>40</b>                | 4,5 (0,2)                    | 0,060 (0,002)                         | 22,04 (0,98)             |
| <b>50</b>                | 3,8 (0,4)                    | 0,067 (0,005)                         | 20,3 (1,2)               |
| <b>IV sac</b>            |                              |                                       |                          |
| <b>T (°C)</b>            | <b>k<sub>1</sub> (min/g)</b> | <b>k<sub>2</sub> (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>M<sup>∞</sup> (g)</b> |
| <b>30</b>                | 5,28 (1,12)                  | 0,038 (0,002)                         | 35,63 (0,91)             |
| <b>40</b>                | 4,6 (0,2)                    | 0,044 (0,002)                         | 31,2 (1,2)               |
| <b>50</b>                | 4,1 (0,3)                    | 0,040 (0,004)                         | 34 (3)                   |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |                              |                                       |                          |
| <b>T (°C)</b>            | <b>k<sub>1</sub> (min/g)</b> | <b>k<sub>2</sub> (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>M<sup>∞</sup> (g)</b> |
| <b>30</b>                | 5,6 (0,2)                    | 0,052 (0,003)                         | 26 (2)                   |
| <b>40</b>                | 3,87 (0,08)                  | 0,050 (0,009)                         | 28 (5)                   |
| <b>50</b>                | 5,0 (0,3)                    | 0,049 (0,003)                         | 28,1 (1,4)               |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |                              |                                       |                          |
| <b>T (°C)</b>            | <b>k<sub>1</sub> (min/g)</b> | <b>k<sub>2</sub> (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>M<sup>∞</sup> (g)</b> |
| <b>30</b>                | 5,42 (0,14)                  | 0,058 (0,004)                         | 24 (2)                   |
| <b>40</b>                | 4,1 (0,4)                    | 0,056 (0,002)                         | 25,1 (0,4)               |
| <b>50</b>                | 4,1 (0,3)                    | 0,048 (0,008)                         | 29 (4)                   |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Mediante un análisis estadístico multifactorial de la varianza se ha evaluado, con un nivel de confianza del 95%, el efecto de la composición de la disolución de impregnación y de la temperatura del

aire de secado sobre el valor de cada una de las constantes cinéticas definidas anteriormente (Anexo IV.A). Dicho análisis confirmó que el valor de la constante cinética  $k_1$  sólo era dependiente de la temperatura del aire de secado, aunque la forma en que esta variable afectaba a su valor dependía significativamente del tratamiento de impregnación a vacío al que habían sido sometidas las muestras previamente a su secado por aire caliente. Así, con independencia de la composición de la disolución de impregnación, la velocidad de transferencia de masa total en las muestras impregnadas resultó significativamente menor cuando el secado se realizó con una corriente de aire a 30 °C, no observándose diferencias notables en este parámetro entre las muestras secadas con aire a 40 ó 50 °C. En el caso de las muestras secadas sin la aplicación previa de un pulso de vacío (sin IV), la temperatura del aire no afectó de forma significativa el valor de  $k_1$ .

Respecto a la constante cinética  $k_2$ , el análisis estadístico realizado puso de manifiesto que su valor dependía únicamente del tratamiento de impregnación a vacío aplicado sobre las muestras previamente a su secado convectivo. En concreto, la máxima variación de masa total experimentada por el tejido durante la rehidratación resultó, con independencia de la temperatura del aire, significativamente menor en las muestras que no habían sido sometidas a un tratamiento previo de impregnación a vacío (sin IV). Aunque la impregnación a vacío aumentó notablemente el valor de  $k_2$ , la incorporación de calcio a la disolución de impregnación resultó en un ligero descenso en la máxima variación de masa total experimentada por parte de las muestras, sin que las diferentes concentraciones de calcio ensayadas ejercieran un efecto significativo sobre el valor de dicho parámetro.

Como era de esperar, las variables de proceso consideradas ejercieron sobre la masa de equilibrio ( $M^\infty$ ) un efecto muy similar al

comentado anteriormente para la constante cinética  $k_2$ . Así, con independencia de la temperatura de proceso, el valor mínimo de  $M^\infty$  se obtuvo durante la rehidratación de aquellas muestras que no habían sido sometidas a un proceso de impregnación a vacío previo a su secado por aire caliente (sin IV). Al igual que para la constante cinética  $k_2$ , la impregnación a vacío aumentó significativamente el valor máximo de la masa alcanzada por las muestras durante el proceso de rehidratación. Sin embargo, la incorporación de calcio a la disolución de impregnación disminuyó ligeramente el valor de  $M^\infty$ , no observándose diferencias significativas entre las dos concentraciones de calcio ensayadas.

Con el mismo objeto de poder comparar cuantitativamente la cinética de rehidratación de láminas de manzana sometidas a diferentes tratamientos de deshidratación, se decidió aplicar también el modelo propuesto por Peleg (Peleg, 1980) para estudiar la relajación de las estructuras viscoelásticas (ecuación IV.53):

$$\frac{t}{Y_F} = \frac{F_0 \cdot t}{F_0 - F_t} = \frac{1}{A \cdot B} + \frac{1}{A} \cdot t \quad \text{ecuación IV.53}$$

donde  $F_0$  representa la fuerza que inicialmente se ha de ejercer sobre la muestra para producir en ella una deformación dada,  $F_t$  es la fuerza que actúa sobre la muestra cuando ha transcurrido un tiempo de relajación  $t$ , la constante  $A$  representa el nivel de relajación total y la constante  $B$  se corresponde con la velocidad de relajación. De acuerdo a algunos autores (Sopade *et al.*, 1992), el término  $1/AB$  estaría relacionado con un coeficiente de difusión, mientras que el término  $1/A$  estaría inversamente relacionado con la capacidad de absorción de agua por parte del material.

Para poder ajustar los datos experimentales de acuerdo a la ecuación propuesta por Peleg (ecuación IV.53) fue necesario asumir como hipótesis que toda la energía liberada por la matriz al relajarse se empleó en compensar las pérdidas de carga debidas al flujo del medio de rehidratación a través de la estructura porosa del tejido. Considerando un fluido newtoniano (como es el caso del agua) que circula en régimen laminar y estacionario por el interior de un poro cilíndrico de longitud  $L$  y diámetro constante  $D_p$ , dicha pérdida de carga ( $\Delta P$ ) se calcularía mediante la ley de Hagen-Poiseuille (ecuación IV.54) en función de la velocidad media del fluido a lo largo del eje longitudinal del poro ( $V$ ) y de su viscosidad dinámica ( $\mu$ ):

$$\Delta P = \frac{32 \cdot \mu \cdot V \cdot L}{D_p^2} \quad \text{ecuación IV.54}$$

donde  $V$  puede ser calculada a partir de la masa de líquido que circula en la unidad de tiempo  $t$  ( $M^0$ ) y su densidad ( $\rho$ ) (ecuación IV.55):

$$V = \frac{1}{\rho \cdot S} \cdot \frac{dM^0}{dt} = \frac{4}{\rho \cdot \pi \cdot D_p^2} \cdot \frac{dM^0}{dt} \quad \text{ecuación IV.55}$$

Pero al mismo tiempo, el gradiente de presión existente entre dos puntos de un poro cilíndrico de longitud  $L$  y diámetro constante  $D_p$  actúa como fuerza que impulsa la circulación de un fluido (agua) en régimen laminar y estacionario por su interior (ecuación IV.56):

$$\Delta P = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot D_p^2} \quad \text{ecuación IV.56}$$

De esta manera, igualando las ecuaciones IV.54 y IV.56, teniendo en cuenta la relación definida por la ecuación IV.55 y despejando se obtiene una expresión (ecuación IV.57) que relaciona la fuerza que actúa sobre la muestra que se está rehidratando con la masa de agua que circula en la unidad de tiempo t:

$$F = \frac{32 \cdot \mu \cdot L}{\rho \cdot D_p^2} \cdot \left( \frac{dM^o}{dt} \right) \quad \text{ecuación IV.57}$$

Sustituyendo ahora esta expresión en la ecuación propuesta por Peleg para estudiar la relajación de las estructuras viscoelásticas (ecuación IV.58) resulta:

$$\frac{t}{Y_F} = \frac{\left( \frac{dM^o}{dt} \right)_0 \cdot t}{\left( \frac{dM^o}{dt} \right)_0 - \left( \frac{dM^o}{dt} \right)_t} = \frac{1}{A \cdot B} + \frac{1}{A} \cdot t \quad \text{ecuación IV.58}$$

Por otra parte, la aplicación del modelo isoterma propuesto por Langmuir para describir los fenómenos de adsorción en sistemas sólido-fluido permitiría ajustar los datos experimentales a una función lineal (ecuación IV.59):

$$\frac{t}{M_t^o} = a + bt \quad \text{ecuación IV.59}$$

con lo que la ecuación derivada tomaría la forma:

$$\left( \frac{dM^o}{dt} \right)_t = \frac{a}{(a + bt)^2} \quad \text{ecuación IV.60}$$

La figura IV.48 muestra la representación de Langmuir obtenida a partir de los datos de masa a lo largo del tiempo de proceso.

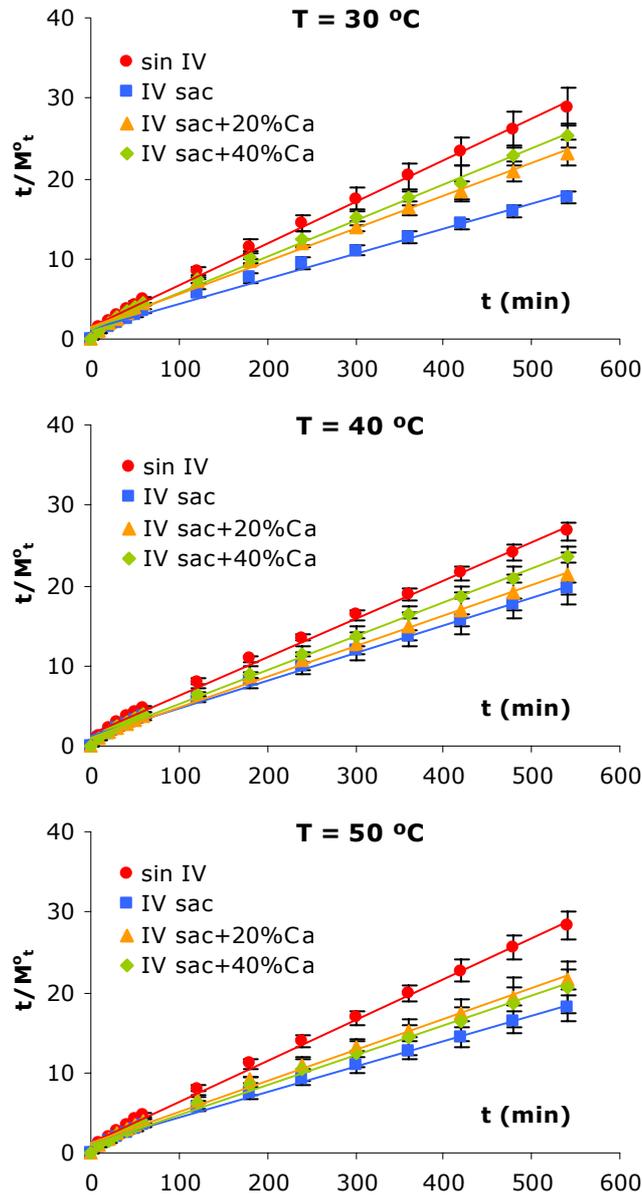


Figura IV.48. Representación de Langmuir para los datos experimentales de masa obtenidos a lo largo del proceso de rehidratación.

Con los valores de la pendiente y la ordenada en el origen obtenidos de la aplicación del modelo de Langmuir a los datos experimentales se ha calculado, para cada uno de los tratamientos realizados, el cociente  $t/Y_F$  y se ha representado frente al tiempo (figura IV.49). A partir de cada una de las rectas obtenidas mediante esta representación se han determinado los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen, relacionados con los parámetros  $1/A$  y  $1/AB$  respectivamente del modelo de Peleg (tabla IV.18).

El análisis múltiple de la varianza, llevado a cabo con el objeto de identificar las variables de proceso que tienen un efecto significativo sobre los valores de  $A$  y  $B$ , puso de manifiesto que, con un nivel de confianza del 95%, el efecto de cada una de las dos variables (temperatura del aire de secado y tratamiento de impregnación previo) dependía significativamente del nivel en que se presentara la otra variable considerada (Anexo IV.A).

Los resultados estadísticos mostraron que, de forma general, las muestras sometidas a un proceso de impregnación a vacío previo al secado por aire caliente presentaron un mayor nivel de relajación total, aunque la velocidad de absorción de agua durante la reconstitución de las mismas resultó menor. De entre las muestras impregnadas, aquellas que incorporaron calcio en su estructura vieron reducida de forma significativa el nivel de relajación total que eran capaces de alcanzar durante el proceso de rehidratación, pero experimentaron un aumento en la velocidad de absorción de agua, siendo el efecto de la concentración de calcio sobre dichos valores menos acusado al aumentar la temperatura del aire de secado empleado en la operación de deshidratación previa.

En cuanto a la temperatura del aire de secado, se observó que su efecto sobre el valor de las constantes  $A$  y  $B$  del modelo de Peleg variaba según las muestras hubieran sido sometidas o no a un

proceso previo de impregnación a vacío, con independencia de la composición de la disolución de impregnación empleada. De este modo, las muestras no impregnadas presentaron un mayor nivel de relajación total cuando se secaron con aire caliente a 40 °C, mientras que para esa misma temperatura del aire de secado, el nivel de relajación total alcanzado por las muestras impregnadas resultó ser mínimo. Por otra parte, la cinética de rehidratación de las muestras no impregnadas resultó más lenta incluso que la de las muestras impregnadas con calcio cuando se secaron con aire caliente a 40 °C, mientras que para esa misma temperatura del aire de secado, la velocidad de rehidratación de las muestras impregnadas resultó ser máxima.

Estos resultados son similares a los mostrados por otros autores (Bilbao, 2002; Contreras, 2006) y nos permiten entender mejor los obtenidos en el análisis anterior. Así pues, el mayor nivel de relajación total observado en las muestras sometidas a un tratamiento previo de impregnación a vacío debió favorecer el que éstas presentaran una mayor variación de masa total al final del proceso de rehidratación. En este sentido, estudios previos llevados a cabo con cilindros de manzana (var. Granny Smith) pusieron de manifiesto que la impregnación a vacío de las muestras con una disolución isotónica de sacarosa previamente a su secado por aire caliente resultaba en una mayor recuperación de volumen y a mayor velocidad en comparación con las muestras no impregnadas (Bilbao *et al.*, 2005). De esta forma se confirmaría lo observado por otros autores en relación con el efecto protector que la impregnación a vacío ejerce sobre la estructura de las muestras durante su posterior secado convectivo (Bilbao, 2002).

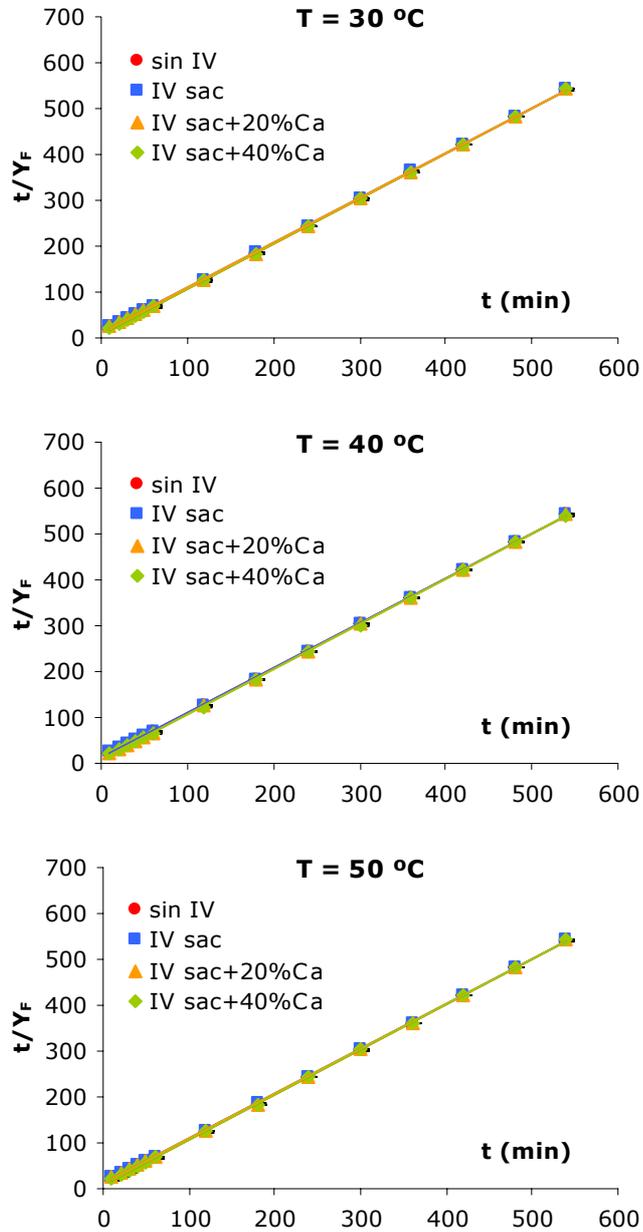


Figura IV.49. Representación lineal resultante de la aplicación del modelo de Peleg (ecuación IV.58) a los datos experimentales de variación de masa obtenidos a lo largo del proceso de rehidratación.

Tabla IV.18. Parámetros obtenidos a partir de la aplicación de los modelos de Langmuir y Peleg a los datos experimentales del proceso de rehidratación.

| <b>sin IV</b>            |                  |                           |             |                   |
|--------------------------|------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| <b>T (°C)</b>            | <b>a (min/g)</b> | <b>b (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>1/A</b>  | <b>1/AB (min)</b> |
| <b>30</b>                | 1,44 (0,15)      | 0,052 (0,004)             | 8,6 (0,9)   | 0,983 (0,002)     |
| <b>40</b>                | 1,50 (0,05)      | 0,048 (0,002)             | 10,1 (0,2)  | 0,9801 (0,0004)   |
| <b>50</b>                | 1,255 (0,095)    | 0,051 (0,003)             | 7,3 (0,9)   | 0,985 (0,002)     |
| <b>IV sac</b>            |                  |                           |             |                   |
| <b>T (°C)</b>            | <b>a (min/g)</b> | <b>b (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>1/A</b>  | <b>1/AB (min)</b> |
| <b>30</b>                | 1,23 (0,14)      | 0,0315 (0,0014)           | 13,5 (1,2)  | 0,974 (0,002)     |
| <b>40</b>                | 1,16 (0,08)      | 0,0348 (0,0014)           | 11,0 (0,5)  | 0,97863 (0,00095) |
| <b>50</b>                | 1,12 (0,09)      | 0,032 (0,003)             | 11,7 (0,3)  | 0,9774 (0,0005)   |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |                  |                           |             |                   |
| <b>T (°C)</b>            | <b>a (min/g)</b> | <b>b (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>1/A</b>  | <b>1/AB (min)</b> |
| <b>30</b>                | 1,40 (0,02)      | 0,041 (0,003)             | 11,3 (0,9)  | 0,978 (0,002)     |
| <b>40</b>                | 1,10 (0,08)      | 0,038 (0,007)             | 9,2 (1,3)   | 0,982 (0,002)     |
| <b>50</b>                | 1,30 (0,06)      | 0,039 (0,002)             | 11,3 (0,2)  | 0,9782 (0,0002)   |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |                  |                           |             |                   |
| <b>T (°C)</b>            | <b>a (min/g)</b> | <b>b (g<sup>-1</sup>)</b> | <b>1/A</b>  | <b>1/AB (min)</b> |
| <b>30</b>                | 1,35 (0,13)      | 0,045 (0,003)             | 9,66 (0,97) | 0,981 (0,002)     |
| <b>40</b>                | 1,06 (0,07)      | 0,04200 (0,00098)         | 7,6 (0,4)   | 0,9847 (0,0008)   |
| <b>50</b>                | 1,110 (0,107)    | 0,037 (0,006)             | 9,69 (1,13) | 0,981 (0,002)     |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

Sin embargo, la incorporación de calcio en la estructura de las muestras mediante la operación de impregnación a vacío redujo el nivel máximo de relajación de las mismas y, en consecuencia, el incremento de masa total experimentado por las mismas durante el proceso de rehidratación. Estos resultados confirmarían la mayor firmeza conferida por el calcio al tejido (Luna-Guzmán *et al.*, 1999; Luna-Guzmán y Barrett, 2000; Gras *et al.*, 2003; Anino *et al.*, 2006), en consecuencia más susceptible de experimentar deformaciones irreversibles (roturas de las uniones entre la pared celular y la membrana plasmática) durante su secado convectivo.

#### IV.4.2. Evaluación de los daños causados en la estructura del producto durante la operación de secado

##### IV.4.2.1. Evaluación de los índices de rehidratación

Además de la absorción de agua, durante el proceso de rehidratación de un tejido vegetal deshidratado tiene lugar una importante pérdida de sólidos solubles, tales como vitaminas, azúcares, aminoácidos y minerales. El incremento de masa experimentado por las muestras sometidas a un proceso de rehidratación es el resultado de ambos flujos de materia, por lo que no ofrece información suficiente acerca de la cantidad de agua absorbida o la cantidad de sólidos solubles eliminados durante el proceso de rehidratación. Ante esta situación, Lewicki (1998) propuso tres índices con los que describir el comportamiento de diversos productos durante la rehidratación.

Por un lado, la capacidad de absorción de agua (WAC) informa acerca de la capacidad de la matriz celular para absorber agua con respecto a la cantidad de agua eliminada del producto durante el proceso de deshidratación previo (ecuación IV.61):

$$WAC = \frac{M_r^0 \cdot x_r^w - M_d^0 \cdot x_d^w}{M_0^0 - M_d^0} \quad \text{ecuación IV.61}$$

donde  $M^0$  es la masa total (kg),  $x^w$  es la humedad en base húmeda y los subíndices d, 0 y r hacen referencia al producto deshidratado, al comienzo de la deshidratación y rehidratado respectivamente. Evidentemente, este índice disminuirá al aumentar la capacidad de absorción de agua perdida durante el proceso de deshidratación.

Por otro lado, la capacidad de retención de materia seca (DHC) se encuentra estrechamente relacionada con el grado de alteración del tejido celular y su permeabilidad a los solutos (ecuación IV.62):

$$DHC = \frac{M_r^o \cdot (1 - x_r^w)}{M_d^o \cdot (1 - x_d^w)} \quad \text{ecuación IV.62}$$

Como en el caso anterior, la capacidad de retención de materia seca tomará valores más bajos en los tejidos que hayan experimentado más daños durante el proceso de deshidratación.

Finalmente, la habilidad de rehidratación (RA), calculada a partir del producto entre la capacidad de absorción de agua y la capacidad de retención de materia seca (ecuación IV.63), informa acerca de la conveniencia del producto deshidratado para ser sometido a un proceso de rehidratación:

$$RA = WAC \cdot DHC \quad \text{ecuación IV.63}$$

Adicionalmente, se ha determinado la capacidad de retención de agua por parte de la estructura de la fruta rehidratada (CRA) (ecuación IV.64) a partir del contenido en sólidos solubles de su fase líquida ( $z_{cf}^{ss}$ ) y la masa del líquido lixiviado por centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos ( $m_{cf}$ ) de una masa determinada de tejido rehidratado ( $M_r^o$ ) (Bilbao, 2002):

$$CRA = \frac{M_r^o \cdot x_r^w - m_{cf} \cdot (1 - z_{cf}^{ss})}{M_0^o \cdot (1 - x_0^w)} \quad \text{ecuación IV.64}$$

En la tabla IV.19 se han recogido los valores medios de cada uno de los índices propuestos para evaluar el proceso de rehidratación de

las rodajas de manzana. Como se puede observar, los resultados obtenidos son del mismo orden de los reportados por otros autores (Lewicki, 1998; Bilbao, 2002; Contreras, 2006). Tal y como se ha comentado anteriormente, el efecto de las variables de proceso consideradas (temperatura del aire de secado y composición de la disolución de impregnación) sobre el valor de cada uno de los índices de rehidratación calculados se ha evaluado, con un nivel de confianza del 95%, mediante el análisis estadístico multifactorial de la varianza.

Tabla IV.19. Índices de rehidratación de rodajas de manzana deshidratadas en diferentes condiciones.

| <b>sin IV</b>            |               |                   |                 |                 |
|--------------------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| <b>T (°C)</b>            | <b>WAC</b>    | <b>DHC</b>        | <b>RA</b>       | <b>CRA</b>      |
| <b>30</b>                | 0,627 (0,003) | 0,200 (0,003)     | 0,125 (0,002)   | 0,59 (0,02)     |
| <b>40</b>                | 0,67 (0,03)   | 0,212 (0,015)     | 0,142 (0,012)   | 0,6123 (0,0002) |
| <b>50</b>                | 0,67 (0,02)   | 0,196 (0,003)     | 0,132 (0,005)   | 0,51 (0,06)     |
| <b>IV sac</b>            |               |                   |                 |                 |
| <b>T (°C)</b>            | <b>WAC</b>    | <b>DHC</b>        | <b>RA</b>       | <b>CRA</b>      |
| <b>30</b>                | 0,71 (0,03)   | 0,253 (0,003)     | 0,180 (0,009)   | 0,67 (0,09)     |
| <b>40</b>                | 0,72 (0,02)   | 0,24 (0,03)       | 0,17 (0,02)     | 0,79 (0,06)     |
| <b>50</b>                | 0,74 (0,02)   | 0,22 (0,02)       | 0,16 (0,02)     | 0,72 (0,03)     |
| <b>IV sac+20% CDR Ca</b> |               |                   |                 |                 |
| <b>T (°C)</b>            | <b>WAC</b>    | <b>DHC</b>        | <b>RA</b>       | <b>CRA</b>      |
| <b>30</b>                | 0,69 (0,02)   | 0,213 (0,014)     | 0,147 (0,006)   | 0,68 (0,04)     |
| <b>40</b>                | 0,60 (0,04)   | 0,22 (0,02)       | 0,13 (0,02)     | 0,60 (0,12)     |
| <b>50</b>                | 0,64 (0,02)   | 0,22 (0,02)       | 0,143 (0,013)   | 0,6621 (0,0997) |
| <b>IV sac+40% CDR Ca</b> |               |                   |                 |                 |
| <b>T (°C)</b>            | <b>WAC</b>    | <b>DHC</b>        | <b>RA</b>       | <b>CRA</b>      |
| <b>30</b>                | 0,614 (0,014) | 0,19140 (0,00103) | 0,117 (0,003)   | 0,7 (0,2)       |
| <b>40</b>                | 0,646 (0,013) | 0,221 (0,008)     | 0,143 (0,003)   | 0,58 (0,14)     |
| <b>50</b>                | 0,63 (0,02)   | 0,23 (0,02)       | 0,1445 (0,0112) | 0,49 (0,03)     |

Valores entre paréntesis: desviación estándar.

El análisis estadístico de la varianza (Anexo IV.B) puso de manifiesto que únicamente el tratamiento de impregnación aplicado previamente al secado por aire caliente produjo un efecto significativo sobre el valor de cada uno de los índices evaluados, siendo el efecto de esta variable dependiente de la temperatura del aire de secado.

En el caso concreto de la capacidad de absorción de agua, las muestras que fueron impregnadas con una disolución isotónica de sacarosa sin calcio (IV sac) previamente a su secado por aire caliente fueron las que presentaron un mayor valor del citado índice, para las diferentes temperaturas del aire de secado ensayadas. Como cabía esperar por la mayor rigidez conferida por el calcio a la estructura, las muestras impregnadas con disoluciones enriquecidas en dicho catión fueron las que mostraron menor capacidad para absorber agua, especialmente en los casos en que se trabajó con temperaturas del aire de secado más elevadas. De acuerdo a la relación inversa existente entre el valor de la capacidad de absorción de agua por parte del tejido y el daño causado en el mismo durante la operación de deshidratación, las muestras que fueron impregnadas con una disolución isotónica de sacarosa sin calcio (IV sac) previamente a su secado por aire caliente fueron las que experimentaron menos daños en su estructura durante el secado convectivo.

En cuanto a la capacidad de retención de materia seca por parte de las muestras rehidratadas, el análisis estadístico de la varianza puso de manifiesto, con un nivel de confianza del 95%, la idoneidad de la aplicación de un tratamiento de impregnación a vacío previo al secado por aire caliente en la reducción del grado de alteración del tejido celular y su permeabilidad a los solutos. Como en el caso de la capacidad de retención de agua, el efecto de la incorporación de calcio en la preservación de la integridad celular resultó evidente al trabajar con temperaturas del aire de secado más elevadas y

próximas a la óptima a la que tiene lugar la activación del enzima pectin metil esterasa.

Por otra parte, el análisis estadístico de la habilidad de rehidratación puso de manifiesto que, para todas las temperaturas del aire de secado ensayadas y con un nivel de confianza del 95%, las muestras que habían sido impregnadas con una disolución isotónica de sacarosa sin calcio (IV sac) previamente a su secado por aire caliente fueron las que presentaron mejores aptitudes para ser sometidas a un proceso de rehidratación. Solamente la incorporación de calcio en la estructura del producto mediante la técnica de impregnación a vacío consiguió igualar el comportamiento de las muestras impregnadas con sacarosa (IV sac) durante el proceso de rehidratación.

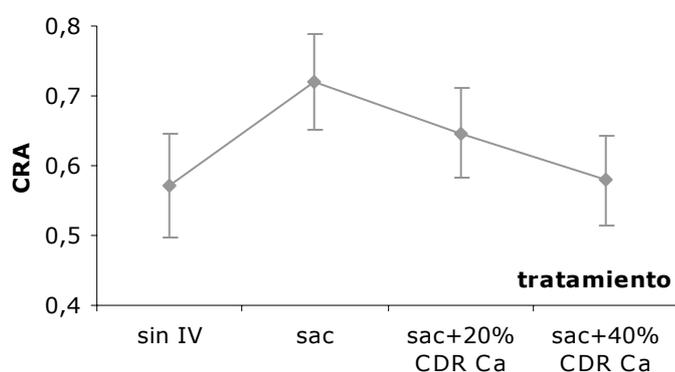


Figura IV.50. Valores medios e intervalos LSD respecto al tratamiento para la capacidad de retención de agua de las rodajas de manzana.

Finalmente, el análisis estadístico mostró que la capacidad de retención de agua por parte de las muestras rehidratadas únicamente se veía afectado por el tratamiento de impregnación a vacío aplicado previamente al secado por aire caliente (figura IV.50). En concreto,

las muestras impregnadas fueron las que presentaron una mayor capacidad de retención de agua, disminuyendo su valor al aumentar la cantidad de calcio presente en la disolución de impregnación. Comparando estos valores de la capacidad de retención de agua con los obtenidos por otros autores para manzana fresca, entre 2,28 (Bilbao, 2002) y 5,1 (Contreras, 2006), es posible observar que, en todos los casos, la capacidad de retención de agua de las muestras rehidratadas fue bastante menor. De esta forma se pone de manifiesto la importancia de los cambios estructurales experimentados por las muestras durante el tratamiento de impregnación a vacío, durante el secado convectivo y durante la rehidratación en sí.

#### *IV.4.2.2. Evaluación de las propiedades mecánicas*

Con el objeto de obtener resultados que fueran comparables, tanto el procedimiento experimental como el análisis de los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de las muestras rehidratadas, fueron similares a los empleados en el caso de las muestras frescas e impregnadas con las diferentes disoluciones de impregnación ensayadas.

En la figura IV.51 se muestra un ejemplo de la curva fuerza-deformación típica de cada una de las muestras rehidratadas junto con un ejemplo de la curva de punción característica del mismo tejido de manzana en las condiciones previas a su secado por aire caliente (control). De esta forma se pretende poner de manifiesto la intensidad de los cambios causados en la estructura de las muestras durante su secado convectivo. Como se puede observar, el comportamiento mecánico de las muestras rehidratadas resultó muy diferente al mostrado por las muestras frescas o impregnadas con las

diferentes disoluciones de impregnación ensayadas. Seguramente, los daños causados en la matriz celular de las muestras durante el secado con aire caliente imposibilitan el que éstas recuperen sus propiedades mecánicas iniciales tras la rehidratación. En general, las muestras rehidratadas presentaron un comportamiento más viscoso, caracterizado por una gran deformabilidad previa a la fractura y requirieron una fuerza menor para ser atravesadas completamente por el punzón.

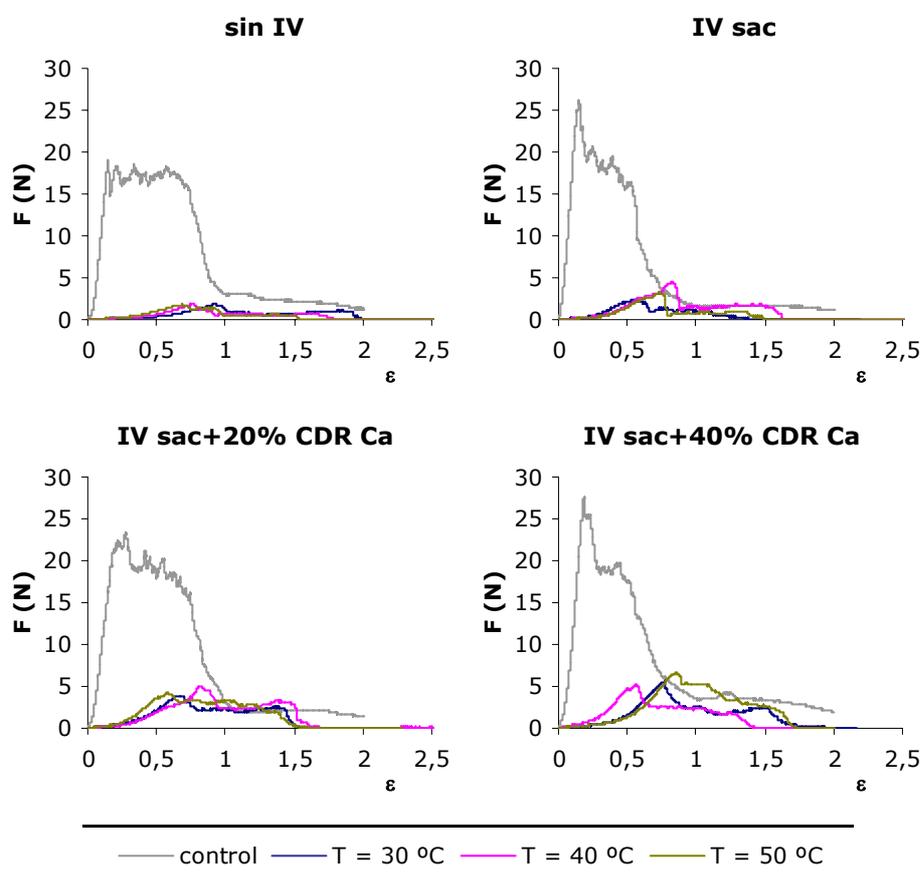


Figura IV.51. Curvas de punción de láminas de manzana antes y después de su secado por aire caliente.

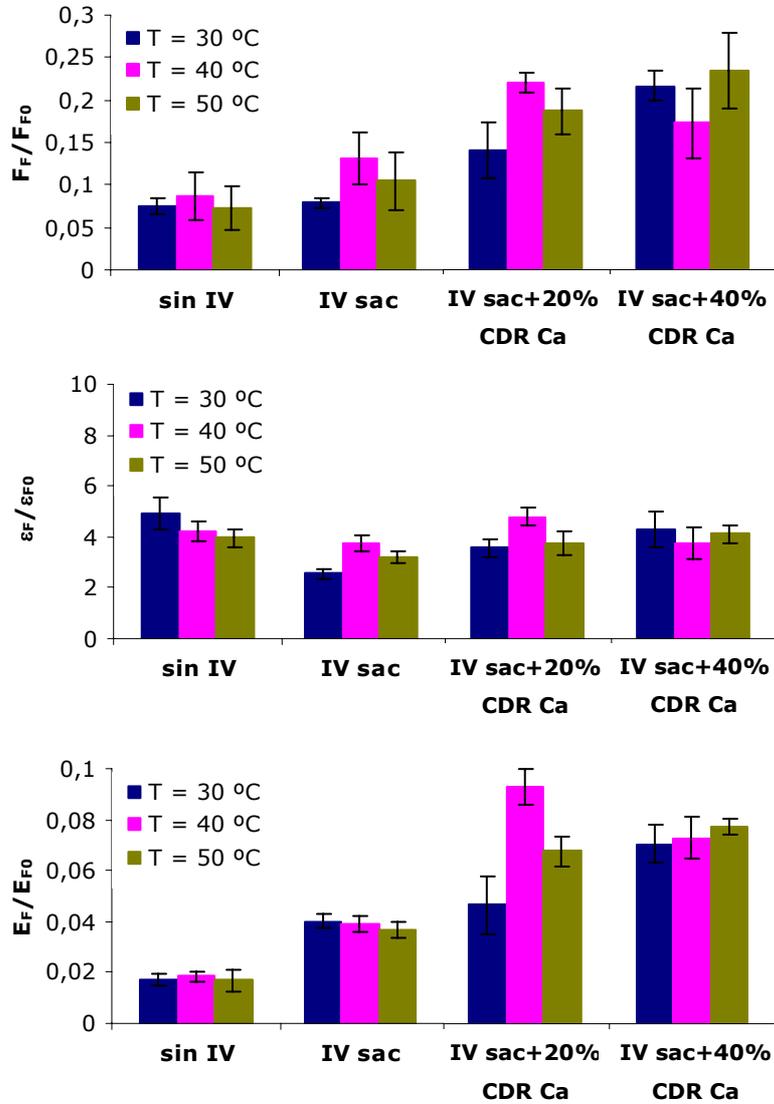


Figura IV.52. Relación entre los parámetros de punción de láminas de manzana rehidratadas y láminas de manzana pretratadas.

En la figura IV.52 se muestran, para cada uno de los tratamientos de impregnación ensayados, los valores promedio de los parámetros mecánicos obtenidos de los ensayos de punción realizados sobre

láminas de manzana rehidratadas referidos a los mismos valores correspondientes a los ensayos de punción realizados sobre láminas de manzana en las condiciones previas a su secado por aire caliente.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos permitió evaluar, con un nivel de confianza del 95%, el efecto de las diferentes variables de proceso consideradas (composición de la disolución de impregnación y temperatura del aire de secado) sobre los cambios en las propiedades mecánicas experimentados por las muestras durante su secado convectivo y posterior rehidratación (Anexo IV.C).

Como se ha comentado anteriormente, la fuerza de fractura tomó valores considerablemente menores en el caso de las láminas de manzana sometidas a un proceso de secado y posterior rehidratación ( $F_F/F_{F0} < 1$ ). En términos generales, la variación de la temperatura del aire de secado en el intervalo comprendido entre 30 y 50 °C no ejerció un efecto notable sobre la intensidad con la que se produjo este descenso. Únicamente la aplicación de un tratamiento previo de impregnación a vacío con disoluciones de diferente composición afectó de forma significativa el valor de la fuerza máxima requerida por el punzón para atravesar completamente las muestras rehidratadas. En concreto, las láminas deshidratadas sin tratamiento previo alguno (sin IV) y las deshidratadas tras su impregnación con una disolución isotónica de sacarosa que no incluía calcio en su composición (IV sac) experimentaron, con independencia de la temperatura del aire de secado, un descenso en el valor de la fuerza de fractura similar y significativamente superior al experimentado por las láminas impregnadas con disoluciones isotónicas que incluían calcio en su composición (IV sac+20% CDR Ca y IV sac+40% CDR Ca). Estos resultados confirmarían que la capacidad de los cationes de calcio para formar enlaces con las pectinas de la lámina media y aumentar la firmeza de las rodajas de manzana sigue siendo evidente

incluso tras la rehidratación de las muestras. Por otra parte, no se observaron diferencias significativas entre los valores del ratio  $F_F/F_{F0}$  debidas a las diferentes concentraciones de calcio incorporadas a la estructura porosa de las muestras mediante la operación de impregnación a vacío.

También se ha mencionado con anterioridad que la rehidratación de las muestras secadas por aire caliente produjo un aumento en la deformación relativa experimentada por las muestras previamente a su fractura ( $\varepsilon_F/\varepsilon_{F0} > 1$ ). Mediante el análisis estadístico de los resultados obtenidos fue posible comprobar que, de las dos variables consideradas, solo la composición de la disolución de impregnación ejerció sobre dicho parámetro mecánico un efecto significativo y dependiente, desde un punto de vista estadístico, de la temperatura del aire de secado empleada. Por una parte, el aumento en la viscosidad de las muestras secadas con aire a 30 °C resultó significativamente más elevado en las muestras que no fueron sometidas a un tratamiento de impregnación a vacío previo (sin IV), mientras que tomó valores mínimos en las muestras que fueron impregnadas con una disolución isotónica de sacarosa sin calcio (IV sac) previamente a su secado convectivo. En estos casos, la incorporación de calcio a la disolución de impregnación aumentó significativamente el valor del ratio  $\varepsilon_F/\varepsilon_{F0}$  correspondiente a las muestras impregnadas, no observándose diferencias evidentes entre las diferentes concentraciones de calcio ensayadas. En el caso de las muestras secadas con aire a 40 °C, el aumento en la deformación de fractura fue máximo en aquellas láminas que aportaban entorno al 20% de las CDR de calcio por 200 g de producto impregnado, no siendo tan evidente el efecto de la composición de la disolución de impregnación al pasar a trabajar con una corriente de aire a 50 °C.

Como consecuencia de los cambios estructurales experimentados por las muestras durante el secado por aire caliente y la posterior rehidratación, las curvas de punción también revelaron un acusado descenso en el valor de la pendiente del tramo lineal previo a la fractura. En este caso, el análisis estadístico mostró que el efecto de cada una de las variables estudiadas dependía del nivel en que se presentara la otra variable considerada. En términos generales, el efecto de la temperatura del aire de secado fue poco acusado, resultando significativo únicamente en los casos en que las muestras fueron impregnadas con la disolución de menor contenido en calcio (IV sac+20% CDR Ca). En estos casos, el aumento en la temperatura del aire de secado se tradujo en un menor descenso en el valor de la pendiente del tramo inicial, significativamente más acusado en los casos en que se trabajó con una corriente de aire a 40 °C. En cuanto a la aplicación de una operación de impregnación a vacío previa al secado convectivo, ésta redujo significativamente el descenso en el valor del ratio  $E_F/E_{F0}$ , para las diferentes temperaturas del aire de secado ensayadas. Respecto a la presencia de calcio en la disolución de impregnación, ésta redujo significativamente el descenso en el valor de la pendiente del tramo lineal previo a la fractura. En relación a la concentración de calcio incorporada, ésta solo afectó de forma significativa el valor del ratio  $E_F/E_{F0}$  cuando el secado se llevó a cabo con una corriente de aire a 40 °C. En este caso, el aumento en la concentración de calcio presente en disolución de impregnación promovió un descenso más acusado en el valor de la pendiente de fractura.





## V. CONCLUSIONES



## V. CONCLUSIONES

- La impregnación a vacío con disoluciones acuosas de sacarosa y una sal de calcio permitió incorporar dicho catión a rodajas de manzana en cantidades proporcionales a las existentes en la disolución de impregnación. Las concentraciones de calcio con las que se trabajó no afectaron la respuesta del tejido frente a la operación de impregnación a vacío ni sus propiedades mecánicas, corroborándose la utilidad de esta operación para la obtención de frutas frescas enriquecidas en cationes.
- Durante la operación de deshidratación osmótica, los flujos netos de agua y sólidos solubles se vieron notablemente afectados por las distintas variables de proceso estudiadas (temperatura, composición de la disolución de impregnación e incorporación de calcio a la disolución osmótica). Este hecho podría relacionarse con la capacidad del calcio para interactuar con la matriz vegetal y con un acoplamiento entre los mecanismos difusionales y los mecanismos de deformación-relajación de la estructura. De acuerdo con esto, tanto las características químicas y bioquímicas del tejido como sus propiedades estructurales deberían ser tenidas en cuenta en el análisis cinético y en la evaluación de los aspectos de calidad de las muestras procesadas.
- La incorporación de calcio a la disolución osmótica resultó ser un procedimiento adecuado para prevenir la contracción de las muestras y mantener las concentraciones de calcio alcanzadas tras la operación de impregnación a vacío con disoluciones enriquecidas en dicho catión. Además, cuando se trabajó a temperaturas moderadas (30-40 °C), el aspecto

- de las muestras no se vio afectado de forma negativa por dicha incorporación de calcio a la disolución osmótica.
- En el proceso de obtención de rodajas de manzana enriquecidas en calcio por combinación de las técnicas de impregnación a vacío y deshidratación osmótica, los mayores rendimientos se obtuvieron durante las experiencias llevadas a cabo con muestras impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa de mayor contenido en calcio (IV sac + 40% CDR Ca), a temperaturas moderadas (30-40 °C) y con la disolución de sacarosa de 55 Brix que incluía un 1% de lactato cálcico en su composición. No obstante, de entre todos los productos obtenidos, las rodajas de manzana impregnadas con una disolución isotónica de sacarosa con un contenido intermedio en calcio (IV sac + 20% CDR Ca) y deshidratadas a 40°C con una disolución de sacarosa de 55 Brix enriquecida en calcio, fueron las que mejor aspecto externo presentaron al final del proceso.
  - A pesar de la presencia de calcio y de su efecto sobre los flujos netos de agua y sólidos solubles durante la operación de deshidratación osmótica, el modelo de avance del frente de perturbación propuesto por Savatori *et al.* (1999) para deshidratación osmótica de manzana sin calcio resultó ser una herramienta adecuada para predecir los perfiles de concentración de agua y sólidos solubles originados en la sección transversal de las muestras procesadas.
  - La cinética de la operación de secado por aire caliente se vio afectada por la temperatura del aire, por la impregnación previa y por la cantidad de calcio incorporado mediante la operación de impregnación, lo que confirma la existencia de diferentes mecanismos de transporte (difusionales,

osmóticos y de deformación-relajación de la estructura) que actúan de forma acoplada durante la operación.

- La aplicación del modelo exponencial de Henderson y Pabis a los datos experimentales permitió detectar la existencia de un punto crítico que podría estar relacionado con transiciones en la fase líquida del alimento y que divide la operación de secado en dos etapas: en la primera de ellas la velocidad de secado es elevada y la muestra sufre deformaciones importantes, mientras que en la segunda no se presentan fenómenos importantes de deformación-relajación y el transporte de agua es menos eficaz.
- La incorporación de calcio en las láminas de manzana influyó fundamentalmente en la cinética de la segunda etapa de secado (humedades inferiores a la crítica), lo que puso de manifiesto la capacidad de los iones calcio para interactuar con la matriz estructural, influir sobre el gasto de energía libre empleado en deformar estructuras y, en consecuencia, sobre la cantidad de energía libre disponible para el transporte de agua.
- La aplicación de modelos basados en la termodinámica de los procesos irreversibles no lineales permitió tener en cuenta el acoplamiento de los diferentes mecanismos en la valoración de los flujos y calcular, para las diferentes condiciones experimentales ensayadas, la cantidad de energía libre empleada en la deformación de la estructura. Los resultados obtenidos resultaron coherentes con los resultantes de ensayos mecánicos en frutas.
- Los menores valores de la capacidad de rehidratación observados en las muestras frescas (sin IV) o impregnadas con la disolución isotónica de sacarosa de menor contenido

en calcio (IV sac+20& CDR Ca) tras su secado con aire caliente a 50 °C pusieron de manifiesto el mayor daño ejercido sobre su estructura. Ni la impregnación a vacío ni las diferentes concentraciones de calcio presentes en la disolución de impregnación parecieron afectar de forma notable el comportamiento de las muestras durante su posterior rehidratación.

- Las diferencias observadas entre el comportamiento mecánico de las muestras rehidratadas y el de las muestras frescas o impregnadas con las diferentes disoluciones de impregnación ensayadas corroboró el daño causado en la estructura de las muestras durante su secado convectivo. En general, las muestras rehidratadas presentaron un comportamiento más viscoso, caracterizado por una gran deformabilidad previa a la fractura, y requirieron una fuerza menor para ser atravesadas completamente por el punzón.



## VI. BIBLIOGRAFÍA CITADA



## VI. BIBLIOGRAFÍA CITADA

ABU-GANNAM, N.; MCKENNA, B. (1997). Hydration kinetics of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Food Science*, 62(3): 520-523.

AHRNÉ, L.; PROTHON, F.; FUNEBO, T. (2003). Comparison of drying kinetics and texture effects of two calcium pretreatments before microwave-assisted dehydration of apple and potato. *International Journal of Food Science and Technology*, 38: 411-420.

ALANDES, L.; HERNANDO, I.; QUILES, A.; PÉREZ-MUNUERA, I.; LLUCH, M.A. (2006). Cell wall stability of fresh-cut Fuji apples treated with calcium lactate. *Journal of Food Science*, 71(9): 615-620.

ALBORS, A. (2002). Estudio de perfiles composicionales y estructurales en tejido de manzana (var. Granny Smith) deshidratada. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

ALCALDE, E.; GARCÍA, A.; SÁNCHEZ, E. (2007). Los "nuevos" alimentos funcionales. ¿Curan los alimentos funcionales? [On line]. Syngenta Seeds. Dirección URL <[www.syngentaseeds.es/biotecnologia/losnuevosalimentos.htm](http://www.syngentaseeds.es/biotecnologia/losnuevosalimentos.htm)>

ALZAMORA, S.M.; CASTRO, M.A.; NIETO, A.B.; VIDALES, S.L.; SALVATORI, D.M. (2000). The role of tissue microstructure in the textural characteristics of minimally processed fruits. En: *Minimally processed fruits and vegetables*, Eds. S.M. Alzamora, M.S. Tapia y A. López-Malo, Aspen Publishers Inc, Gaithersburg, 9: 153-171.

ALZAMORA, S.M.; GUERRERO, S.N.; NIETO, A.B.; VIDALES, S.L. (2004). Conservación de frutas y hortalizas mediante tecnologías combinadas: manual de capacitación. [On line]. FAO Corporate Document Repository. Dirección URL <<http://www.fao.org/docrep/008/y5771s/y5771s00.htm>>.

ALZAMORA, S.M.; SALVATORI, D.M.; TAPIA, M.S.; LÓPEZ-MALO, A.; WELTI-CHANES, J.; FITO, P. (2005). Novel functional foods from vegetable matrices impregnated with biologically active compounds. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2): 205-214.

- AMAMI, E.; VOROBIEV, E.; KECHAOU, N. (2006). Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apple tissue pre-treated by pulsed electric field. *LWT-Food Science and Technology*, 39(9): 1014-1021.
- ANDREOTTI, R.; TOMASICCHIOP, M.; DE GIORGI, A.; PALAMAS, D. (1985). Conservazione di pesche parzialmente deshidratate per osmosi diretta. *Industria Conserve* 60: 96-98.
- ANDRÉS, A.; BILBAO, C.; FITO, P. (2004). Drying kinetics of apple cylinders under combined hot air-microwave dehydration. *Journal of Food Engineering*, 63(1), 71-78.
- ANINO, S.V.; SALVATORI, D.M.; ALZAMORA, S.M. (2006). Changes in calcium level and mechanical properties of apple tissue due to impregnation with calcium salts. *Food Research International*, 39(2): 154-164.
- A.O.A.C. (1980). Association of Official Analytical Chemists Official Methods of Analysis. Washington, D.C.
- ASHWELL, M. (2002). Concepts of Functional Foods. ILSI Europe concise monograph series. ILSI Europe, Belgium.
- AZZOUZ, S.; GUIZANI, A.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. (2002). Moisture diffusivity and drying kinetics equation of convective drying of grapes. *Journal of Food Engineering*, 55(4): 323-330.
- BABALIS, S.J.; BELESSIOTIS, V.G. (2004). Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering*, 65(3): 449-458.
- BARAT, J.M. (1998). Desarrollo de un modelo de la deshidratación osmótica como operación básica. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- BARAT, J.M.; ANDRÉS, A.; FITO, P. (1998). Deshidratación osmótica de alimentos. Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- BARAT, J.M.; FITO, P.; CHIRALT, A. (2001a). Effect of osmotic solution concentration, temperature and vacuum impregnation pre-treatment on osmotic dehydration kinetics of apple slices. *Food Science and Technology International*, 5(7): 451-456.

BARAT, J.M.; FITO, P.; CHIRALT, A. (2001b). Modelling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3): 77-85.

BARAT, J. M.; TALENS, P.; BARRERA, C.; FITO, P. (2002). Pineapple candying at mild temperature by applying vacuum impregnation. *Journal of Food Science*, 67 (8): 3046-3052.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.; VEGA-MERCADO, H. (2000). Deshidratación de alimentos. Ed. Acibia S.A., Zaragoza.

BARCELÓ, J.; NIVOLÁS, G.; SABATER, B.; SÁNCHEZ, R. (1992). Fisiología vegetal. Ed. Pirámide, S.A., Madrid, España.

BARRERA, C.; BETORET, N.; FITO, P. (2004). Ca<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> influence on the osmotic dehydration kinetics of apple slices (var. Granny Smith). *Journal of Food Engineering*, 65(1): 9-14.

BETORET, E. (2006). Análisis, mediante la aplicación del SAFES, de los cambios estructurales y composicionales durante el secado por aire caliente de manzana (var. Granny Smith) impregnada a vacío: efecto del calcio y de la trealosa. Trabajo Final de Carrera. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

BETORET, N. (2002). Aplicación de algunas técnicas de ingeniería de alimentos en el desarrollo de alimentos naturales enriquecidos. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

BETORET, N.; PUENTE, L.; DÍAZ, M.J.; PAGÁN, M.J.; GARCÍA, M.J.; GRAS, M.L.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; FITO, P. (2003). Development of probiotic-enriched dried fruits by vacuum impregnation. *Journal of Food Engineering*, 56(2-3): 273-277.

BILBAO, C. (2002). Estudio del secado combinado aire/microondas en manzana Granny Smith. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

BILBAO, C.; ANDRÉS, A.; FITO, P. (2005). Hydration kinetics of dried apple as affected by drying conditions. *Journal of Food Engineering*, 74(1): 160-167.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. (2002). Transport Phenomena (2<sup>nd</sup> edition), John Wiley & Sons Inc, USA.

- BLAHOVEC, J. (2004). Sorption isotherms of biological origin mathematical and physical approach. *Journal of Food Engineering*, 65(4): 489-495.
- BOLIN, H.R.; HUXSOLL, C.C. (1989). Storage stability of minimally processed fruit. *Journal of Food Processing and Preservation*, 13(4): 281-292.
- BOMBEN, J.L.; KING, C.J. (1982). Heat and mass transport in the freezing of apple tissue. *Journal of Food Technology*, 17(5): 615-632.
- BRETT, C.; WALDRON, K. (1990). Physiology and biochemistry of plant cell walls, Chapman & Hall, New York.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layer. *Journal of American Chemists Society*, 60: 309-319.
- CAURIE, M. (1970). A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *Journal of Food Technology* 5: 301-307.
- CASTELLÓ, M.L.; FITO, P.J.; CHIRALT, A. (2006). Effect of osmotic dehydration and vacuum impregnation on respiration rate of cut strawberries. *LWT Food Science and Technology*, 39(10): 1171-1179.
- CEBALLOS, G. (2006). Estudios en papaya mínimamente procesada por deshidratación osmótica. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- CERKLEWSKI, F.L. (2005). Calcium fortification of food can add unneeded dietary phosphorous. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(6): 595-598.
- CONTRERAS, C.; MARTÍN, M.E.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. (2005). Effect of vacuum impregnation and microwave application on structural changes which occurred during air-drying of apple. *LWT-Food Science and Technology*, 38(5): 471-477.
- CONTRERAS, C. (2006). Influencia del método de secado en parámetros de calidad relacionados con la estructura y el color de manzana y fresa deshidratadas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- CRANK, J. (1975). The mathematics of diffusion. London, Oxford University Press, United Kingdom: 44-68.

CHÁFER, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; ORTOLÁ, M.D.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2001). Kinetics of osmotic dehydration in orange and mandarin peels. *Journal of Food Process Engineering*, 24(4): 273-289.

CHARDONNET, C.O.; CHARRON, C.S.; SAMS, C.E.; CONWAY, W.S. (2003). Chemical changes in the cortical tissue and cell walls of calcium-infiltrated 'Golden Delicious' apples during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 28(1): 97-111.

CHENOLL, M.C.; FITO, P. (2004). Aplicación de un modelo para isothermas de sorción de agua de productos que contienen como fase líquida una disolución de sacarosa. En: *Libro de resúmenes del III Congreso Español de Ingeniería de Alimentos* (In press).

CHEOUR, F.; ARUL, J.; MAKHLOUF, J.; WILLEMONT, C. (1992). Delay of membrane lipid degradation by calcium treatment during cabbage leaf senescence. *Plant Physiology*, 100: 1656-1660.

CHIRALT, A.; FITO, P. (2003). Transport mechanisms in osmotic dehydration: the role of the structure. *Food Science and Technology International*, 9(3): 179-186.

CHIRALT, A.; FITO, P.; ANDRÉS, A.; BARAT, J.M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. (1999). Vacuum impregnation: a tool in minimally processing of foods. En: *Processing of foods: quality optimization and process assessment*, Eds. F.A.R. Oliveira y J.C. Oliveira, Boca Raton, FL: CRC Press: 341-356.

CHIRALT, A.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; TALENS, P.; MORAGA, G.; AYALA, A.; FITO, P. (2001). Changes in mechanical properties throughout osmotic processes. Cryoprotectant effect. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3):129-135.

CHIRALT, A.; TALENS, P. (2005). Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2): 167-177.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part I-a review. *Journal of Food Technology*, 13:159-174.

DHIMAN, T.R.; ANAND, G.R.; SATTER, L.D.; PARIZA, M.W. (1999). Conjugated linoleic acid content of milk from cows fed different diets. *Journal of Dairy Science*, 82(10): 2146-2156.

DOBRRASZCZYK, J.; VINCENT, F.V. (1999). Measurement of mechanical properties of food materials in relation to texture. The material approach. *Food Texture*: 99-151.

DOMÍNGUEZ, R.; QUINTERO-RAMOS, A.; BOURNE, M.; BARNARD, J.; TALAMÁS-ABBUD, R.; JIMÉNEZ-CASTRO, J.; ANZALDÚA-MORALES, A. (2001). Texture of rehydrated dried bell peppers modified by low-temperature blanching and calcium addition. *International Journal of Food Science and Technology*, 36: 523-527.

DOYMAZ, I. (2004). Convective air drying characteristics of thin layer carrots. *Journal of Food Engineering*, 61(3):359-364.

DRAKE, S.R.; FRIDLUND, P.R. (1986). Apple quality as influenced by method of CaCl<sub>2</sub> application. *Journal of Food Quality*, 9(2): 121-128.

ERLE, U.; SCHUBERT, H. (2001). Combined osmotic and microwave-vacuum dehydration of apples and strawberries. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3): 193-199.

ESCRICHE, I.; GARCÍA-PINCHI, R.; ANDRÉS, A.; FITO, P. (2000). Osmotic dehydration of kiwifruit (*Actinidia chinensis*): fluxes and mass transfer kinetics. *Journal of Food Process Engineering*, 23: 191-205.

FAO/WHO (2002). Calcium. En: *Human vitamin and mineral requirements* (Report of a joint FAO/WHO expert consultation). Chap. 11: 151-179. [On line]. FAO Corporate Document Repository. Dirección URL <[www.fao.org/DOCREP/004/Y2809E/y2809e00.htm](http://www.fao.org/DOCREP/004/Y2809E/y2809e00.htm)>.

FITO, P.; PASTOR, R. (1994). Non-diffusional mechanisms occurring during vacuum osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 21(4): 513-519.

FITO, P.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; PARDO, P. (1996). Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems. *Journal of Food Engineering*, 27(3), 229-240.

FITO, P.; CHIRALT, A. (1997). Osmotic dehydration: an approach to the modelling of solid food-liquid operations. En: *Food Engineering 2000*, Eds. P. Fito, E. Ortega-Rodríguez y G.V. Barbosa-Cánovas, Chapman & Hall, New York, 13:231-252.

FITO, P.; ANDRÉS, A.; ALBORS, A.; BARAT, J.M. (1998). Deshidratación de productos agrícolas: secado por aire caliente. Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

FITO, P.; CHIRALT, A. (2001). Vacuum impregnation of plant tissues. En: *Minimally Processed fruits and vegetables*, Eds. S.M. Alzamora, M.S. Tapia y A. López-Malo, Aspen Publisher Inc., Maryland, Chap. 11: 189-205.

FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J.M.; ANDRÉS, A.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; MARTÍNEZ-NAVARETE, N. (2001a). Vacuum impregnation for development of new dehydrated products. *Journal of Food Engineering*, 49(4), 297-302.

FITO, P.; CHIRALT, A.; BETORET, N.; GRAS, M.; CHÁFER, M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; ANDRÉS, A.; VIDAL, D. (2001b). Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering. Application in functional fresh food development. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3), 175-183.

FITO, P.; CHIRALT, A.; SANZ, J.; FITO, P.J.; BETORET, N.; ARGÜELLES, A. (2001c). Análisis termodinámico del equilibrio en alimentos estructurados salados. Influencia sobre la estabilidad y la calidad. En: *Ingeniería de alimentos. Nuevas fronteras en el siglo XXI*, Eds. P. Fito, A. Mulet, A. Chiralt y A. Andrés, Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, Tomo II: 53-58.

FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J.M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. (2002). Mass transport and Deformation Relaxation Phenomena in plant tissues. En: *Engineering and Food for the 21<sup>st</sup> Century*, Eds. J. Weltri-Chanes, G. Barbosa-Cánovas y J.M. Aguilera, Boca-Ratón: CRC Press, Lancaster, 235-254.

GENNARI, C. (2000). Calcium and vitamin D nutrition and bone disease of the elderly. En: *European Diet and Public Health: the Continuing Challenge*. (Final report of the EURODIET Project: Nutrition & Diet for Healthy Lifestyles in Europe. Working Party 1). [On line]. European Commission. Dirección URL <<http://eurodiet.med.uoc.gr/WP1/10.html>>.

GERSCHEINSON, L.N.; ROJAS, A.M.; MARANGONI, A.G. (2001). Effects of processing on kiwi fruit dynamic rheological behaviour and tissue structure. *Food Research International*, 34(1): 1-6.

- GERSTNER, G. (2002). El desafío de la fortificación. *Énfasis alimentación*, 4: 62-65.
- GIRALDO, G; TALENS, P.; FITO, P.; CHIRALT, A. (2003). Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango. *Journal of Food Engineering*, 58(1):33-43.
- GLENN, G.M.; REDDY, A.S.N.; POOVAIAH, B.W. (1988). Effect of calcium on cell wall structure, protein phosphorylation and protein profile in senescing apples. *Plant Cell and Physiology*, 29(4): 565-572.
- GONZÁLEZ. C.; FUENTES, C.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1999). Effectiveness of vacuum impregnation brining of Manchego-type curd. *International Dairy Journal*, 9(2): 143-148.
- GORNY, J.R.; HESS-PIERCE, B.; CIFUENTES, R.A.; KADER, A.A. (2002). Quality changes in fresh-cut pear slices as affected by controlled atmospheres and chemical preservatives. *Postharvest Biology and Technology*, 24(3):271-278.
- GOYAL, R.K.; KINGSLY, A.R.P., MANIKANTAN, M.R., IYAS, S.M. (2006). Thin-layer drying kinetics of raw mango slices. *Biosystems Engineering*, 95(1): 43-49.
- GRAS, M.L. (2001). Aplicación de la Ingeniería de Matrices para la obtención de hortalizas enriquecidas en calcio. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- GRAS, M.L.; Vidal, D.; Betoret, N.; Chiralt, A.; Fito, P. (2003). Calcium fortification of vegetables by vacuum impregnation. Interactions with cellular matrix. *Journal of Food Engineering*, 56(2-3): 279-284.
- GREENSPAN, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry*, 81A(1): 89-96.
- GUAMIS, B.; TRUJILLO, A.J.; FERRAGUT, V.; CHIRALT, A.; ANDRÉS, A.; FITO, P. (1997). Ripening control of Manchego type cheese salted by brine vacuum impregnation. *International Dairy Journal*, 7(2-3): 185-192.

HANSON, J.B. (1983). The roles of calcium in plant growth. En: *Current topics in plant biochemistry*, Eds. D.D. Randall *et al.*, University of Missouri-Columbia: 1-24.

HAWKES, J.; FLINK, J.M. (1978). Osmotic dehydration of fruit slices prior to freeze dehydration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2: 265-284.

HENDERSON, S.M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33: 29-32.

HENRY, C.J.K.; HEPPELL, N. (2002). Nutritional losses and gains during processing: future problems and issues. *Proceedings of the Nutrition Society*, 61: 145-148.

HUANG, X.M.; WANG, H.C.; YUAN, W.Q.; LU, J.M.; YIN, J.H.; LUO, S.; HUANG, H.B. (2005). A study of rapid senescence of detached litchi: roles of water loss and calcium. *Postharvest Biology and Technology*, 36(2): 177-189.

HUXOLL, C.C. (1982). Reducción de la carga de refrigeración por concentración parcial de alimentos antes de la congelación. *Food Technology*, 36(5): 398-403.

IHL, M.; ARAVENA, L.; SCHEUERMANN, E.; UQUICHE, E.; BIFANI, V. (2003). Effect of immersion solutions on shelf-life of minimally processed lettuce. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 36(6): 591-599.

IOM (Institute of Medicine) (1997). Dietary references intake (DRI) for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D and fluoride. [On line]. Washington DC: National Academy Press. Dirección URL <<http://www.nap.edu/catalog/5776.html>>.

IUNS/IUTOX (International Union of Nutritional Sciences/ International Union for Toxicology). (2003). Genetically modified foods for human health and nutrition: the scientific basis for benefit/risk assessment. *Trends in Food Science and Technology*, 14(5-8): 173-181.

JACKMAN, R.L.; STANLEY, D.W. (1992). Area and perimeter dependent properties and failure of mature-green and red-ripe tomato pericarp tissue. *Journal of Texture Studies*, 23: 461-474.

KAMCHAN, A.; PUWASTIEN, P.; PRAPAISRI, P.P.; SIRICHAKWAL, P.; KONGKACHUICHAI, R. (2004). In vitro calcium bioavailability of vegetables, legumes and seeds. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17(3-4): 311-320.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37(4): 429-438.

KHIN, M.M.; ZHOU, W.; PEREA, C.O. (2006). A study of the mass transfer in osmotic dehydration of coated potato cubes. *Journal of Food Engineering*, 77(1): 84-95.

KHOYI, M.R.; HESARI, J. (2007). Osmotic dehydration kinetics of apricot using sucrose solution. *Journal of Food Engineering*, 78(4): 1355-1360.

KONOPACKA, D.; PLOCHARSKI, W.; BEVERIDGE, T. (2002). Water sorption and crispness of fat-free apple chips. *Journal of Food Science*, 67(1): 87-92.

KOVACS, E.; KERESZTES, A.; KOVACS, J. (1988). The effects of gamma irradiation and calcium treatment on the ultrastructure of apples and pears. *Food Microstructure*, 7(1): 1-14.

KREBS, J.J.R.; HAUSER, H.; CARAFOLI, E. (1979). Asymmetric distribution of phospholipids in the inner membrane of beef heart mitochondria. *Journal of Biology and Chemistry*, 254(2): 5308-5316.

LAHSASNI, S.; KOUHILA, M.; MAHROUZ, M. (2004). Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Energy Conversion and Management*, 45(2): 249-261.

LAZÁRIDES, H.N.; GEKAS, V.; MAVROUDIS, N. (1997). Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. *Journal of Food Engineering*, 31(3): 315-324.

LAZÁRIDES, H.N.; FITO, P.; CHIRALT, A.; GEKAS, V.; LENART, A. (1999). Advances in osmotic dehydration. En: *Minimal processing of foods and process optimization*, Eds. R.P. Singh y F.A.R. Oliveira, Boca Ratón: CRC Press, Lancaster: 175-200.

LE MAGUER, M. (1997). Mass transfer modelling in structured foods. En: *Food Engineering 2000*, Eds. P. Fito, E. Ortega-Rodríguez y G.V. Barbosa-Cánovas, Chapman & Hall, New York, pp. 253-270.

LERICI, C.R.; PINNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M.; BARTOLUCCI, L. (1985). Osmotic dehydration of fruit: influence of osmotic agents on drying behaviour and product quality. *Journal of Food Science*, 50 (4): 1217-1226.

LERICI, C.R.; MASTROCOLA, D.; SENSIDONI, A; DALLA ROSA, M. (1988). Osmotic concentration in food processing. En: *Preconcentration and Drying of Food Materials*. Ed. Bruin, S. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

LESTER, G. (1996). Calcium alters senescence rate of postharvest muskmelon fruit disks. *Postharvest Biology and Technology*, 7(1-2): 91-96.

LESTER, G.E.; GRUSAK, M.A. (1999). Postharvest application of calcium and magnesium to honeydew and netted muskmelons: effects on tissue ion concentration, quality and senescence. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 124(5): 545-552.

LEVI, A.; BEN-SHALOM, N.; PLAT, D.; REID, D.S. (1988). Effect of blanching and drying on pectin constituents and related characteristics of dehydrated peaches. *Journal of Food Science*, 53(4): 1187-1190.

LEWICKI, P.P. (1998). Some remarks on rehydration of dried foods. *Journal of Food Engineering*, 36: 81-87.

LEWICKI, P.P.; JAKUBCZYK, E. (2004) Effect of hot air temperature on mechanical properties of dried apples. *Journal of Food Engineering*, 64(3): 307-314.

LEWIS, M.J. (1987). Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado, Ellis Horwood Ltd., Acirbia, S.A., Zaragoza, España.

LUNA-GUZMÁN, I; CANTWELL, M.; BARRETT, D.M. (1999). Fresh-cut cantaloupe: effects of CaCl<sub>2</sub> dips and heat treatments on firmness and metabolic activity. *Postharvest Biology and Technology*, 17(3): 201-213.

LUNA-GUZMÁN, I.; BARRETT, D.M. (2000). Comparison of calcium chloride and calcium lactate effectiveness in maintaining shelf stability and quality of fresh-cut cantaloupes. *Postharvest Biology and Technology*, 19(1): 61-72.

MANGANARIS, G.A.; VASILAKAKIS, M.; DIAMANTIDIS, G.; MIGNANI, I. (2007). The effect of postharvest calcium application on tissue calcium concentration, quality attributes, incidence of flesh browning and cell wall physicochemical aspects of peach fruits. *Food Chemistry*, 100(4): 1385-1392.

MARINOS, N.G. (1962). Studies on submicroscopic aspects of mineral deficiencies 1: calcium deficiency in shoot apex of barley. *American Journal of Botany*, 49:834-841.

MARTÍN, M.E. (2002). Utilización de microondas em el secado por aire caliente de manzana (var. Granny Smith). Influencia del pretratamiento por impregnación a vacío. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

MARTÍN-DIANA, A.B.; RICO, D.; BARRY-RYAN, C.; FRIAS, J.M.; MULCAHY, J.; HENEHAN, G.T.M. (2005). Calcium lactate washing treatments for salad-cut Iceberg lettuce: effect of temperature and concentration on quality retention parameters. *Food Research International*, 38(7): 729-740.

MARTÍN-ESPARZA, M.E.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2006). Dielectric behaviour of apple (var. Granny Smith) at different moisture contents: Effect of vacuum impregnation. *Journal of Food Engineering*, 77(1): 51-56.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1998). Mechanical and structural changes in apple var. Granny Smith due to vacuum impregnation with cryoprotectants. *Journal of Food Science*, 63(3): 499-503.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; BARAT, J. M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2000). Changes in thermal properties of apple due to vacuum impregnation. *Journal of Food Engineering*, 43(4): 213-218.

MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2000). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Servicio de Publicaciones. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

MATA, M. (1993). Aportación al desarrollo de un proceso de deshidratación osmótica a vacío para alimentos. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

MAURO, M.A.; MENEGALLI, F.C. (2003). Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients in potato tissue during osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 57(4): 367-374.

MAVROUDIS, N.E.; DEJMEK, P.; SJÖHOLM, I. (2004). Osmotic-treatment-induced cell death and osmotic processing kinetics of apples with characterised raw material properties. *Journal of Food Engineering*, 63(1): 47-56.

MAZZA, G. (1983). Dehydration of carrots. Effects of pre-treatments on moisture transport and product quality. *Journal of Food Technology* 18: 113-123.

MAZLIAK, P. (1976). Fisiología vegetal: nutrición y metabolismo. Ed. Omega, Barcelona, España.

MERCK. (2006). Malnutrition Topics. En: *The Merck Manual of Diagnosis and Therapy*. Section 1. Chapter 2. [On line]. Merck & Co., Inc. Dirección URL <<http://www.merck.com/mrkshared/mmanual/section1/chapter2>>.

MESSIAEN, J.; READ, N.D.; VAN CUSTEM, P.; TREWAVAS, A.J. (1993). Cell wall oligogalacturonides increase cytosolic free calcium in carrot protoplasts. *Journal of Cell Science*, 104: 365-371.

MIGNANI, I.; GREVE, L.C.; BEN-ARIE, R.; STOTZ, H.U.; CHINGYING, L.; SHACKEL, K.A.; LABAVITCH, J.M. (1995). The effects of GA<sub>3</sub> and divalent cations on aspects of pectin metabolism and tissue softening in ripening tomato pericarp. *Physiologia Plantarum*, 93(1): 108-115.

MONNERAT, S.M.; PIZZI, T.R.M.; MAURO, M.A.; MENEGALLI, F.C. (2006). Concentration profiles and effective diffusion coefficients of sucrose and water in osmo-dehydrated apples. *Food Research International*, 39(6): 739-748.

MOREIRA, P.; XIDIEH, F.E. (2004). Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *Journal of Food Engineering*, 61(3): 291-295.

MÚJICA-PAZ, H.; VALDEZ-FRAGOSO, A.; LÓPEZ-MALO, A.; PALOU, E.; WELTI-CHANGES, J. (2003). Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: effect of the vacuum pressure and syrup concentration. *Journal of Food Engineering*, 57(4): 305-314.

MWITHIGA, G., OLWAL, J.O. (2005). The drying kinetics of kale (*Brassica oleracea*) in a convective hot air dryer. *Journal of Food Engineering*, 71(4), 373-378.

NORRISH, R.S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionary syrups. *Journal of Food Technology*, 1(1): 25-39.

OH, S.Y.; RYUE, J.; HSIEH, C.H.; BELL, D.E. (1991). Eggs enriched in omega-3 fatty acids and alterations in lipid concentrations in plasma and lipoproteins and in blood pressure. *American Journal of Clinical Nutrition*, 54(4): 689-695.

OLIVER, L.; BETORET, N.; BETORET, E.; FITO, P. (2006). Analysis of dehydration kinetics of apple (var. Cranny smith) applying non linear irreversible thermodynamics. En: *Series de Ciencia e Ingeniería de Alimentos*, Eds. P. Fito, A. Chiralt, N. Martínez-Navarrete, A. Andrés, Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España (en prensa).

OSWIN, C.R. (1946). The kinetics of packing life III: the isotherm. *Journal of Chemical Industry*, 65:419-423.

PALIYATH, G.; POOVAIAH, B.W.; MUNSKE, G.R.; MAGNUSON, J.A. (1984). Membrane fluidity in senescing apples: Effects of temperature and calcium. *Plant and Cell Physiology*, 25(6): 1083-1087.

PANCHARIYA, P.C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A.L. (2002). Thin-layer modelling of black tea drying process. *Journal of Food Engineering*, 52(4):349-357.

PELEG, M. (1980). Linearization of relaxation and creep curves of solid biological materials. *Journal of Rheology*, 24:451-463.

PELEG, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53(4): 1216-1219.

PENSABEN, M. (1994). Deshidratación osmótica a vacío de piña y mango. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

PITT, R.E. (1992). Viscoelastic properties of fruits and vegetables. En: Science viscoelastic properties of foods, Eds. M.A. Rao y J.F. Steffe, Elsevier Applied, London: 49-76.

PONTING, V.; WATTERS, G.G.; FORREY, R.R.; JACSON, R.; STNLEY, W.L. (1966). Osmotic dehydration of fruits. *Food Technology*, 20(1): 125-128.

PONTING, J. D.; JOSLYN, M. A. (1972). Refrigerated apple slices: preservative effects of ascorbic acid, calcium and sulfites. *Journal of Food Science*, 37: 434-436.

PRAT, R.; MOSINIAK, M.; ROLAND, J.C. (2002). La paroi primaire de la cellule vegetale. [On line]. Biologie et Multimédia. Univ. Pierre Marie Curie. Dirección URL <<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/pectines.htm>>.

QUILES, A.; HERNANDO, I.; PÉREZ-MUNUERA, I.; LLORCA, E.; LARREA, V.; LLUCH, M.A. (2004). The effect of calcium and cellular permeabilization on the structure of the parenchyma of osmotic dehydrated Granny Smith apple. *Journal of Food Science and Agriculture*, 84(13):1765-70.

RAMESH, M. N., WOLF, W.; TEVINI, D.; JUNG, G. (2001). Influence of processing parameters on the drying of spice paprika. *Journal of Food Engineering*, 49: 63-72.

RAOULT-WACK, A. L.; GUILBERT, S.; GILBERT, R. (1991). Simultaneous water and solute transport in shrinking media Part 1: application to dewatering and impregnation soaking process analysis (osmotic dehydration). *Drying Technology*, 9 (3): 589-612.

RASTOGI, N.H.; RAGHAVARAO, S.M.S. (1994). Effect of temperature and concentration on osmotic dehydration of coconut. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 27(6): 564-567.

ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. (2004). Evaluation of physico-chemical parameters of minimally processed apples packed in non-conventional modified atmosphere. *Food Research International*, 37(4): 329-335.

ROCHA, A.M.C.N.; MORAIS, A.M.M.B. (2005). Polyphenoloxidase activity of minimally processed "Jonagored" apples (*Malus domestica*). *Journal of Food Process and Preservation*, 29(1): 8-19.

RODRIGUES, A.C.C.; CUNHA, R.L.; HUBINGER, M.D. (2003). Rheological properties and colour evaluation of papaya during osmotic dehydration processing. *Journal of Food Engineering*, 59(2-3): 129-135.

ROSEN, J.C.; KADER, A.A. (1989). Postharvest physiology and quality maintenance of sliced pear and strawberry fruits. *Journal of Food Science*, 54: 656-659.

SALTMARCH, M.; LABUZA, T.M. (1980). Influence of relative humidity on the physico-chemical state of lactose in spray-dried sweet whey powder. *Journal of Food Science*, 45:113-115.

SALVATORI, D. (1997). Deshidratación osmótica de frutas: cambios composicionales y estructurales a temperaturas moderadas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

SALVATORI, D. ; ANDRÉS, A. ; CHIRALT, A. ; FITO, P. (1998). The response of some properties of fruits to vacuum impregnation. *Journal of Food Process Engineering*, 21(1): 59-73.

SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1999a). Osmotic dehydration progression in apple tissue I: spatial distribution of solutes and moisture content. *Journal of Food Engineering*, 42 (3): 125-132.

SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1999b). Osmotic dehydration progression in apple tissue II: generalized equations for concentration prediction. *Journal of Food Engineering*, 42 (3): 133-138.

SANCHO, C. (1999). Diseño de un secador para la deshidratación de productos a temperaturas moderadas. Trabajo Fin de Carrera. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

SCOTT, K.J.; WILLS, R.B.H. (1977). Vacuum infiltration of calcium chloride: a method for reducing bitter pit and senescence of apples during storage at ambient temperatures. *HortScience*, 12(1): 71-72.

SEGUÍ, L.; FITO, P.J.; ALBORS, A.; FITO, P. (2006). Mass transfer phenomena during the osmotic dehydration of apple isolated protoplasts (*Malus domestica* var. Fuji). *Journal of Food Engineering*, 77(1): 179-187.

SIGGE, G.O.; HANSMANN, C.F.; JOUBERT, E. (1999). Optimizing the dehydration conditions of green bell peppers (*Capscicum annum L.*): quality criteria. *Journal of Food Quality*, 22: 439-452.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; CASTELL-PALOU, A.; ROSSELLÓ, C. (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80(4): 1293-1301.

SINGH, B.P.; SINGH, H.K.; CHAUHAN, K.S. (1981). Effect of post-harvest calcium treatments on the storage life of guava fruits. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 51(1): 44-47.

SINGH, G.; ARORA, S.; SHARMA, G.S.; SINDHU, J.S.; KANSAL, V.K.; SANGWAN, R.B. (2007). Heat stability and calcium bioavailability of calcium-fortified milk. *LWT - Food Science and Technology*, 40(4): 625-631.

SMOUT, C.; SILA, D.N.; VU, T.S.; VAN LOEY, A.M.L.; HENDRICKX, M.E.G. (2005). Effect of preheating and calcium pre-treatment on pectin structure and thermal texture degradation: a case study on carrots. *Journal of Food Engineering*, 67(4): 419-425.

SOPADE, P.A.; AJISEGIRI, E.S.; BADAU, M.H. (1992). The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. *Journal of Food Engineering*, 15: 269-283.

SOUSA, R. (1996). Aplicación de la impregnación y de la deshidratación osmótica al desarrollo de productos de banana (*Musa Cavendish*). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

STANLEY, D.W.; BOURNE, M.C.; STONE, A.P.; WISMER, W.V. (1995). Low temperature blanching effects on chemistry, firmness and structure of canned green beans and carrots. *Journal of Food Science*, 60: 327-333.

STEPHEN, A.M. (2000). Aspectos normativos de los productos funcionales. En: *Alimentos funcionales: aspectos bioquímicos y de procesado*, Ed. G. Mazza, Acribia, S.A., Zaragoza, España: 401-439.

TORREGIANI, D.; FORNI, E.; RIZZOLO, A. (1987). Osmotic Dehydration of fruit. Part 2: influence of the osmosis time on the stability of processed cherries. *Journal of Food Processing and Preservation*, 12: 27-44.

TORRES, J.D. (2007). Optimización de las condiciones de operación de tratamientos osmóticos destinados al procesado mínimo de mango (*Mangifera indica* L.). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. En: *Water activity: influence on food quality* (pp. 45-58), Ed. L.B. Rockland y G.E. Stewart. New York, Academic Press.

VERHAGEN, H.; COOLEN, S.; DUCHATEAU, G.; HAMER, M.; KYLE, J.; RECHNER, A. (2004). Assessment of the efficacy of functional food ingredients introducing the concept "kinetics of biomarkers". *Mutation Research*, 551 (1-2): 65-78.

WALDRON, K.W.; SMITH, A.C.; PARR, A.J.; NG, A.; PARKER, M.L. (1997). New approaches to understanding and controlling cell separation in relation to fruit and vegetable texture. En: *Trends in Food Science and Technology*, 8(7): 213-221.

XUETONG, F.; NIEMERA, B.A.; MATTHEIS, J.P.; HONG, Z.; OLSON, D.W. (2005). Quality of fresh-cut apple slices as affected by low-dose ionizing radiation and calcium ascorbate treatment. *Journal of Food Science*, 70(2): 143-148.



## VII. ANEXOS



## ANEXO I. Deshidratación Osmótica



Anexo I.A. Datos experimentales de masa y composición: series sin IV.

| Tratamiento     | t<br>(min) | $M_t^o$  |          |          | $x_t^l$          |                     |                      |
|-----------------|------------|----------|----------|----------|------------------|---------------------|----------------------|
|                 |            | Rodaja 1 | Rodaja 2 | Rodaja 3 | $x_t^w$<br>(g/g) | $x_t^{ss}$<br>(g/g) | $x_t^{Ca}$<br>(mg/g) |
| DO sac 30 °C    | 0          | 31,6596  | 35,1084  | 34,1308  | 0,8502           | 0,1159              |                      |
|                 | 30         | 29,0616  | 32,4173  | 31,3917  | 0,8070           | 0,1572              |                      |
|                 | 45         | 27,9463  | 30,8600  | 30,0412  | 0,7961           | 0,662               |                      |
|                 | 60         | 27,1928  | 29,9991  | 29,4052  | 0,7814           | 0,1777              | -                    |
|                 | 90         | 25,8498  | 28,7481  | 27,9310  | 0,7723           | 0,1991              |                      |
|                 | 120        | 25,0512  | 27,7519  | 26,9918  | 0,7600           | 0,1980              |                      |
|                 | 180        | 23,6274  | 25,9234  | 25,7933  | 0,7440           | 0,2156              |                      |
| DO sac+Ca 30 °C | 0          | 32,2154  | 36,1905  | 31,7838  | 0,8608           | 0,1178              | 0,0248               |
|                 | 30         | 29,8159  | 33,5722  | 29,8576  | 0,8138           | 0,1608              | 0,1382               |
|                 | 45         | 29,0410  | 32,7641  | 29,2287  | 0,8036           | 0,1732              | 0,1720               |
|                 | 60         | 28,3767  | 32,2040  | 28,5700  | 0,8123           | 0,1648              | 0,1720               |
|                 | 90         | 27,0057  | 30,9550  | 27,5746  | 0,7934           | 0,1821              | 0,1843               |
|                 | 120        | 26,2317  | 29,7686  | 27,0434  | 0,7837           | 0,1878              | 0,2066               |
|                 | 180        | 24,7665  | 28,4416  | 25,7040  | 0,7778           | 0,1948              | 0,2086               |
| DO sac 40 °C    | 0          | 33,9593  | 31,9250  | 31,4931  | 0,8535           | 0,1212              |                      |
|                 | 30         | 30,6414  | 28,9625  | 28,4094  | 0,7973           | 0,1738              |                      |
|                 | 45         | 29,3143  | 27,8090  | 27,0440  | 0,7743           | 0,1912              |                      |
|                 | 60         | 28,5163  | 27,0135  | 26,2003  | 0,7577           | 0,2100              | -                    |
|                 | 90         | 27,0485  | 25,7172  | 24,9567  | 0,7499           | 0,2161              |                      |
|                 | 120        | 26,0190  | 24,6844  | 23,8865  | 0,7246           | 0,2411              |                      |
|                 | 180        | 24,4653  | 23,0444  | 22,1148  | 0,7251           | 0,2328              |                      |
| DO sac+Ca 40 °C | 0          | 27,5455  | 23,3651  | 30,0265  | 0,8482           | 0,1252              | 0,3182               |
|                 | 30         | 25,5180  | 21,5702  | 27,9695  | 0,7958           | 0,1743              | 0,2039               |
|                 | 45         | 24,4662  | 20,6717  | 26,9343  | 0,7766           | 0,1889              | 0,2958               |
|                 | 60         | 23,7476  | 20,1066  | 26,1667  | 0,7736           | 0,1958              | 0,2240               |
|                 | 90         | 22,6140  | 19,0889  | 24,8867  | 0,7501           | 0,2124              | 0,2768               |
|                 | 120        | 21,6380  | 18,3085  | 23,7234  | 0,7326           | 0,2343              | 0,3253               |
|                 | 180        | 19,9960  | 16,8248  | 21,8701  | 0,7010           | 0,2597              | 0,3612               |
| DO sac 50 °C    | 0          | 29,6400  | 29,9280  | 30,8770  | 0,8633           | 0,1071              |                      |
|                 | 30         | 26,2308  | 25,8920  | 26,9570  | 0,7895           | 0,1764              |                      |
|                 | 45         | 25,1740  | 24,8090  | 25,8540  | 0,7696           | 0,1924              |                      |
|                 | 60         | 23,9790  | 23,5940  | 24,7190  | 0,7405           | 0,2162              | -                    |
|                 | 90         | 22,8240  | 22,1053  | 23,1730  | 0,7265           | 0,2383              |                      |
|                 | 120        | 21,4319  | 20,6630  | 21,8410  | 0,7138           | 0,2439              |                      |
|                 | 180        | 19,1140  | 18,2000  | 19,5390  | 0,6648           | 0,2931              |                      |
| DO sac+Ca 50 °C | 0          | 29,1828  | 23,3112  | 25,8444  | 0,8505           | 0,1211              | 0,2938               |
|                 | 30         | 26,3779  | 20,9105  | 22,6298  | 0,7851           | 0,1837              | 0,2781               |
|                 | 45         | 25,0970  | 20,0444  | 21,4937  | 0,7684           | 0,1873              | 0,3226               |
|                 | 60         | 23,9677  | 19,1927  | 20,3704  | 0,7393           | 0,2491              | 0,4052               |
|                 | 90         | 22,5905  | 17,8335  | 18,7741  | 0,7289           | 0,2443              | 0,5072               |
|                 | 120        | 20,9009  | 16,4448  | 17,3455  | 0,7174           | 0,2578              | 0,5703               |
|                 | 180        | 18,5436  | 14,1153  | 14,9967  | 0,6568           | 0,3100              | 0,7007               |

Anexo I.A. Datos experimentales de masa y composición: series IV sac.

| Tratamiento     | t<br>(min) | $M_t^o$  |          |          | $x_t^l$          |                     |                      |
|-----------------|------------|----------|----------|----------|------------------|---------------------|----------------------|
|                 |            | Rodaja 1 | Rodaja 2 | Rodaja 3 | $x_t^w$<br>(g/g) | $x_t^{ss}$<br>(g/g) | $x_t^{Ca}$<br>(mg/g) |
| DO sac 30 °C    | fresco     | 31,7477  | 33,9849  | 38,5260  | 0,8682           | 0,1143              |                      |
|                 | 0          | 38,4117  | 40,8556  | 46,6478  | 0,8510           | 0,1332              |                      |
|                 | 30         | 37,8358  | 40,4570  | 45,4949  | 0,7922           | 0,1935              |                      |
|                 | 45         | 37,2203  | 39,8855  | 44,7811  | 0,7740           | 0,2120              | -                    |
|                 | 60         | 36,6997  | 39,7135  | 44,3152  | 0,7658           | 0,2202              |                      |
|                 | 90         | 35,7490  | 38,9870  | 43,4999  | 0,7575           | 0,2301              |                      |
|                 | 120        | 35,0718  | 38,3422  | 43,0726  | 0,7238           | 0,2664              |                      |
|                 | 180        | 33,4994  | 37,6316  | 42,0114  | 0,7366           | 0,2508              |                      |
| DO sac+Ca 30 °C | fresco     | 35,3241  | 44,1580  | 36,9050  | 0,8593           | 0,1243              | 0,0247               |
|                 | 0          | 44,4434  | 57,3899  | 47,9650  | 0,8353           | 0,1501              | 0,0238               |
|                 | 30         | 43,9910  | 56,5631  | 47,5532  | 0,7875           | 0,1969              | 0,1657               |
|                 | 45         | 43,2427  | 56,2005  | 47,1453  | 0,7692           | 0,2148              | 0,2081               |
|                 | 60         | 42,2632  | 55,5271  | 46,8003  | 0,7660           | 0,2211              | 0,2229               |
|                 | 90         | 41,6703  | 55,0680  | 46,3148  | 0,7654           | 0,2209              | 0,2519               |
|                 | 120        | 40,7651  | 54,5783  | 45,7986  | 0,7522           | 0,2332              | 0,3428               |
|                 | 180        | 39,1111  | 53,1487  | 44,5677  | 0,7277           | 0,2552              | 0,3516               |
| DO sac 40 °C    | fresco     | 29,5464  | 36,0535  | 31,7513  | 0,8700           | 0,1110              |                      |
|                 | 0          | 36,1873  | 43,0295  | 37,7999  | 0,8387           | 0,1316              |                      |
|                 | 30         | 35,0200  | 42,2984  | 36,0240  | 0,7940           | 0,1842              |                      |
|                 | 45         | 34,8681  | 39,3197  | 34,2723  | 0,7727           | 0,2058              | -                    |
|                 | 60         | 33,2640  | 38,6797  | 33,5437  | 0,7487           | 0,2275              |                      |
|                 | 90         | 32,5338  | 37,0085  | 32,0615  | 0,7179           | 0,2535              |                      |
|                 | 120        | 31,5460  | 35,4344  | 30,5280  | 0,7054           | 0,2694              |                      |
|                 | 180        | 30,2549  | 33,3086  | 28,5605  | 0,7001           | 0,2746              |                      |
| DO sac+Ca 40 °C | fresco     | 32,7954  | 32,1443  | 32,6409  | 0,8480           | 0,1240              | 0,1318               |
|                 | 0          | 43,3136  | 41,4357  | 40,4134  | 0,8409           | 0,1392              | 0,0487               |
|                 | 30         | 42,1523  | 40,2808  | 38,9888  | 0,7811           | 0,1969              | 0,1859               |
|                 | 45         | 41,3029  | 39,5190  | 38,2826  | 0,7579           | 0,2196              | 0,1803               |
|                 | 60         | 40,6850  | 38,8732  | 37,5652  | 0,7510           | 0,2273              | 0,2791               |
|                 | 90         | 39,6618  | 38,0106  | 36,8079  | 0,7339           | 0,2459              | 0,2967               |
|                 | 120        | 38,7161  | 37,3847  | 35,9952  | 0,7181           | 0,2602              | 0,2963               |
|                 | 180        | 36,8880  | 35,5854  | 34,1684  | 0,6950           | 0,2830              | 0,4728               |
| DO sac 50 °C    | fresco     | 29,3116  | 24,5138  | 33,1184  | 0,8610           | 0,1140              |                      |
|                 | 0          | 35,5504  | 30,2944  | 41,5565  | 0,8210           | 0,1506              |                      |
|                 | 30         | 34,5490  | 28,5585  | 39,3360  | 0,7638           | 0,2088              |                      |
|                 | 45         | 32,9327  | 27,1059  | 37,5856  | 0,7541           | 0,2210              | -                    |
|                 | 60         | 31,3721  | 25,7287  | 35,8943  | 0,7328           | 0,2395              |                      |
|                 | 90         | 29,1410  | 23,7746  | 33,7588  | 0,6874           | 0,2799              |                      |
|                 | 120        | 27,0145  | 22,1870  | 32,0119  | 0,6542           | 0,3145              |                      |
|                 | 180        | 24,2260  | 19,8435  | 29,4235  | 0,6114           | 0,3565              |                      |
| DO sac+Ca 50 °C | fresco     | 30,7668  | 36,0944  | 35,6604  | 0,8570           | 0,1180              | 0,2947               |
|                 | 0          | 37,9708  | 45,0484  | 44,3305  | 0,8405           | 0,1372              | 0,3434               |
|                 | 30         | 34,5880  | 41,8403  | 40,7449  | 0,7824           | 0,1915              | 0,2567               |
|                 | 45         | 32,1214  | 39,3830  | 39,0768  | 0,7702           | 0,2043              | 0,2673               |
|                 | 60         | 29,8559  | 37,2783  | 37,3840  | 0,7274           | 0,2420              | 0,3757               |
|                 | 90         | 26,8161  | 34,2202  | 34,4146  | 0,6871           | 0,2839              | 0,5427               |
|                 | 120        | 24,5786  | 31,9251  | 31,4457  | 0,6640           | 0,3049              | 0,6328               |
|                 | 180        | 21,3911  | 28,4744  | 27,4094  | 0,5849           | 0,3865              | 0,8479               |

Anexo I.A. Datos experimentales de masa y composición: series IV sac+20% CDR Ca.

| Tratamiento     | t<br>(min) | M <sub>t</sub> <sup>o</sup> |          |          | x <sub>t</sub> <sup>i</sup>          |                                       |  |
|-----------------|------------|-----------------------------|----------|----------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
|                 |            | Rodaja 1                    | Rodaja 2 | Rodaja 3 | x <sub>t</sub> <sup>w</sup><br>(g/g) | x <sub>t</sub> <sup>ss</sup><br>(g/g) | x <sub>t</sub> <sup>Ca</sup><br>(mg/g) |
| DO sac 30 °C    | fresco     | 30,6644                     | 33,3734  | 31,6056  | 0,8620                               | 0,1087                                | 0,00003                                |
|                 | 0          | 38,3852                     | 41,4856  | 39,4135  | 0,8538                               | 0,1223                                | 1,2116                                 |
|                 | 30         | 37,1452                     | 40,3660  | 38,3568  | 0,7952                               | 0,1746                                | 0,9193                                 |
|                 | 45         | 36,6870                     | 38,9264  | 37,9944  | 0,7857                               | 0,1839                                | 0,9240                                 |
|                 | 60         | 36,1794                     | 38,1347  | 37,3228  | 0,7859                               | 0,1904                                | 0,9156                                 |
|                 | 90         | 35,1004                     | 37,2135  | 36,4949  | 0,7591                               | 0,2212                                | 0,7502                                 |
|                 | 120        | 34,2002                     | 36,7537  | 35,8551  | 0,7423                               | 0,2276                                | 0,8421                                 |
| 180             | 33,2816    | 35,8639                     | 34,7822  | 0,7246   | 0,2550                               | 0,7560                                |  |
| DO sac+Ca 30 °C | fresco     | 32,4675                     | 32,1875  | 28,0462  | 0,8567                               | 0,1273                                | 0,0020                                 |
|                 | 0          | 40,5372                     | 40,9142  | 36,1725  | 0,8558                               | 0,1282                                | 1,8116                                 |
|                 | 30         | 39,8451                     | 40,1834  | 35,6187  | 0,8023                               | 0,1773                                | 1,5366                                 |
|                 | 45         | 39,5519                     | 39,8122  | 35,5384  | 0,7887                               | 0,1939                                | 1,6412                                 |
|                 | 60         | 38,8852                     | 39,3216  | 35,2182  | 0,7849                               | 0,1954                                | 1,5176                                 |
|                 | 90         | 38,2648                     | 38,5854  | 34,6939  | 0,7671                               | 0,2143                                | 1,4330                                 |
|                 | 120        | 37,6858                     | 38,0144  | 34,0880  | 0,7628                               | 0,2193                                | 1,4701                                 |
| 180             | 36,8208    | 36,9396                     | 33,4356  | 0,7424   | 0,2379                               | 1,3023                                |  |
| DO sac 40 °C    | fresco     | 32,2112                     | 34,6676  | 43,2841  | 0,8702                               | 0,1083                                | 0,1191                                 |
|                 | 0          | 39,5129                     | 42,8779  | 53,2009  | 0,8604                               | 0,1181                                | 1,1386                                 |
|                 | 30         | 38,4026                     | 41,3662  | 51,0299  | 0,7945                               | 0,1820                                | 0,8932                                 |
|                 | 45         | 37,5045                     | 40,8042  | 49,6579  | 0,7978                               | 0,1815                                | 0,9020                                 |
|                 | 60         | 37,0348                     | 40,1845  | 48,6657  | 0,7682                               | 0,2108                                | 0,8979                                 |
|                 | 90         | 35,9465                     | 39,0540  | 47,1303  | 0,7487                               | 0,2313                                | 0,7886                                 |
|                 | 120        | 35,0531                     | 38,1098  | 45,7337  | 0,7279                               | 0,2478                                | 0,7892                                 |
| 180             | 32,3272    | 32,3272                     | 43,2976  | 0,7149   | 0,2599                               | 0,6903                                |  |
| DO sac+Ca 40 °C | fresco     | 34,0275                     | 33,3915  | 34,2442  | 0,8508                               | 0,1301                                | 0,1200                                 |
|                 | 0          | 43,8909                     | 41,0852  | 42,7367  | 0,8479                               | 0,1365                                | 1,5596                                 |
|                 | 30         | 42,9257                     | 39,8853  | 41,4637  | 0,7834                               | 0,1983                                | 1,4260                                 |
|                 | 45         | 42,3381                     | 39,0963  | 40,6529  | 0,7698                               | 0,2134                                | 1,5456                                 |
|                 | 60         | 41,7615                     | 38,2574  | 39,6713  | 0,7548                               | 0,2280                                | 1,5553                                 |
|                 | 90         | 41,0312                     | 37,6786  | 38,7581  | 0,7407                               | 0,2408                                | 1,6567                                 |
|                 | 120        | 40,3591                     | 36,6009  | 37,7785  | 0,7209                               | 0,2589                                | 1,5115                                 |
| 180             | 38,5968    | 34,8431                     | 35,8155  | 0,7000   | 0,2677                               | 1,3639                                |  |
| DO sac 50 °C    | fresco     | 37,6753                     | 31,7444  | 31,6926  | 0,8650                               | 0,1131                                | 0,2611                                 |
|                 | 0          | 47,0893                     | 38,5873  | 38,8385  | 0,8627                               | 0,1195                                | 1,2308                                 |
|                 | 30         | 44,8449                     | 36,3425  | 37,1953  | 0,7972                               | 0,1834                                | 1,1405                                 |
|                 | 45         | 43,0360                     | 34,4008  | 35,7468  | 0,7741                               | 0,2025                                | -                                      |
|                 | 60         | 40,7270                     | 32,2674  | 33,9703  | 0,7427                               | 0,2341                                | 1,2907                                 |
|                 | 90         | 37,6955                     | 29,5542  | 32,0022  | 0,7016                               | 0,2706                                | -                                      |
|                 | 120        | 35,1531                     | 27,5175  | 30,5665  | 0,6630                               | 0,3154                                | 1,1352                                 |
| 180             | 31,7540    | 24,5493                     | 28,2092  | 0,6226   | 0,3522                               | 1,2171                                |  |
| DO sac+Ca 50 °C | fresco     | 35,1115                     | 30,2127  | 37,1704  | 0,8679                               | 0,1316                                | 0,3813                                 |
|                 | 0          | 44,5413                     | 36,0026  | 44,2809  | 0,8535                               | 0,1294                                | 1,2812                                 |
|                 | 30         | 42,5765                     | 34,0285  | 41,9792  | 0,7967                               | 0,1849                                | 1,1411                                 |
|                 | 45         | 42,0730                     | 32,9692  | 40,3204  | 0,7852                               | 0,1943                                | 1,0712                                 |
|                 | 60         | 39,9494                     | 31,4765  | 38,5489  | 0,7571                               | 0,2219                                | 1,0411                                 |
|                 | 90         | 37,8270                     | 29,4698  | 36,0954  | 0,7156                               | 0,2656                                | 1,3114                                 |
|                 | 120        | 35,6218                     | 27,9404  | 34,1729  | 0,6874                               | 0,2927                                | 1,4992                                 |
| 180             | 32,7621    | 25,9187                     | 31,4490  | 0,6644   | 0,3122                               | 1,3443                                |  |

Anexo I.A. Datos experimentales de masa y composición: series IV sac+40% CDR Ca.

| Tratamiento     | t<br>(min) | $M_t^o$  |          |          | $x_t^w$<br>(g/g) | $x_t^{ss}$<br>(g/g) | $x_t^{Ca}$<br>(mg/g) |
|-----------------|------------|----------|----------|----------|------------------|---------------------|----------------------|
|                 |            | Rodaja 1 | Rodaja 2 | Rodaja 3 |                  |                     |                      |
| DO sac 30 °C    | fresco     | 33,4822  | 38,2943  | 38,2954  | 0,8495           | 0,1158              | 0,0323               |
|                 | 0          | 44,3038  | 51,4980  | 48,0022  | 0,8534           | 0,1237              | 5,8587               |
|                 | 30         | 44,2702  | 51,2631  | 47,2862  | 0,8096           | 0,1561              | 3,8858               |
|                 | 45         | 43,6454  | 50,4937  | 46,5116  | 0,8021           | 0,1682              | 5,2615               |
|                 | 60         | 43,0502  | 49,5433  | 46,2929  | 0,7947           | 0,1733              | 4,8585               |
|                 | 90         | 42,6037  | 48,9756  | 45,1670  | 0,7595           | 0,2100              | 2,0359               |
|                 | 120        | 41,8636  | 48,5444  | 44,4166  | 0,7663           | 0,2037              | 1,9920               |
|                 | 180        | 41,5389  | 47,8309  | 43,6016  | 0,7444           | 0,2224              | 2,0700               |
| DO sac+Ca 30 °C | fresco     | 38,3054  | 37,4082  | 35,5262  | 0,8307           | 0,1352              | 0,0353               |
|                 | 0          | 52,6116  | 50,9839  | 46,8173  | 0,8592           | 0,1146              | 5,5776               |
|                 | 30         | 52,2979  | 50,4185  | 45,8458  | 0,7904           | 0,1774              | 5,5676               |
|                 | 45         | 51,8852  | 50,1698  | 45,6300  | 0,7794           | 0,1945              | 5,4902               |
|                 | 60         | 51,6870  | 49,8278  | 45,4090  | 0,7685           | 0,2039              | 5,5106               |
|                 | 90         | 50,9255  | 49,3620  | 44,9137  | 0,7612           | 0,2097              | 5,7836               |
|                 | 120        | 50,5733  | 49,1664  | 44,1935  | 0,7397           | 0,2323              | 5,3230               |
|                 | 180        | 49,6997  | 48,8543  | 43,9408  | 0,7418           | 0,2287              | 5,3791               |
| DO sac 40 °C    | fresco     | 36,6315  | 38,2987  | 37,0622  | 0,8607           | 0,1155              | 0,4289               |
|                 | 0          | 43,8028  | 46,4509  | 44,1196  | 0,8529           | 0,1226              | 2,4863               |
|                 | 30         | 42,4072  | 45,3198  | 42,7898  | 0,8011           | 0,1758              | 2,0541               |
|                 | 45         | 41,7278  | 44,5044  | 41,8477  | 0,7749           | 0,1990              | 1,9786               |
|                 | 60         | 41,3208  | 44,0385  | 41,4123  | 0,7735           | 0,2060              | 1,9379               |
|                 | 90         | 40,2804  | 43,1795  | 40,2770  | 0,7653           | 0,2171              | 1,8372               |
|                 | 120        | 39,5645  | 42,4790  | 39,4739  | 0,7381           | 0,2417              | 1,9875               |
|                 | 180        | 38,2361  | 41,3035  | 37,8517  | 0,7290           | 0,2535              | 1,6220               |
| DO sac+Ca 40 °C | fresco     | 33,0433  | 32,6880  | 33,0131  | 0,8562           | 0,1216              | 0,4347               |
|                 | 0          | 41,0491  | 40,8142  | 40,0099  | 0,8550           | 0,1248              | 2,7999               |
|                 | 30         | 39,7823  | 39,5863  | 38,8747  | 0,8114           | 0,1693              | 2,1747               |
|                 | 45         | 39,0611  | 38,8201  | 38,4201  | 0,7856           | 0,1931              | 2,4990               |
|                 | 60         | 38,5746  | 38,5980  | 38,0404  | 0,7680           | 0,2070              | 2,4181               |
|                 | 90         | 37,9401  | 37,9471  | 37,5897  | 0,7601           | 0,2165              | 2,2986               |
|                 | 120        | 37,2368  | 37,4090  | 37,0520  | 0,7358           | 0,2401              | 2,1627               |
|                 | 180        | 35,9066  | 36,3594  | 36,1736  | 0,7124           | 0,2657              | 2,2139               |
| DO sac 50 °C    | fresco     | 40,0573  | 38,6264  | 37,6533  | 0,8525           | 0,1223              | 0,7270               |
|                 | 0          | 49,1398  | 45,5273  | 46,1102  | 0,8520           | 0,1262              | 2,8817               |
|                 | 30         | 47,1699  | 43,8553  | 43,9997  | 0,7916           | 0,1861              | 2,1581               |
|                 | 45         | 46,0805  | 42,7931  | 42,5661  | 0,7823           | 0,1947              | 1,7799               |
|                 | 60         | 44,7657  | 41,6742  | 41,1943  | 0,7710           | 0,2041              | 2,0532               |
|                 | 90         | 42,8127  | 39,7819  | 38,9768  | 0,7409           | 0,2314              | 1,9170               |
|                 | 120        | 40,6476  | 37,6361  | 37,0906  | 0,7039           | 0,2684              | 2,0560               |
|                 | 180        | 36,6114  | 34,2034  | 33,8067  | 0,6670           | 0,2598              | 1,9992               |
| DO sac+Ca 50 °C | fresco     | 43,4603  | 43,0842  | 41,3940  | 0,8557           | 0,1215              | 0,5603               |
|                 | 0          | 52,7672  | 52,7053  | 50,6912  | 0,8544           | 0,1247              | 2,8571               |
|                 | 30         | 50,5495  | 51,0818  | 48,6578  | 0,7897           | 0,1881              | 2,5925               |
|                 | 45         | 48,7678  | 50,0313  | 47,5117  | 0,7706           | 0,2069              | 2,4577               |
|                 | 60         | 47,2781  | 48,9625  | 46,3166  | 0,7592           | 0,2170              | 2,6397               |
|                 | 90         | 45,2590  | 46,8282  | 44,0908  | 0,7391           | 0,2377              | 2,3904               |
|                 | 120        | 43,4402  | 44,6875  | 41,8797  | 0,7021           | 0,2712              | 2,7153               |
|                 | 180        | 40,6231  | 41,1208  | 39,1941  | 0,6641           | 0,3087              | 2,6652               |

Anexo I.B. Valores del cociente F correspondientes al ANOVA multifactorial de las constantes cinéticas de transferencia de agua y sólidos solubles.

| EFFECTOS          | $k_{wo} (x10^2)$ |     | $k_w (s^{-0,5}, x10^2)$ |     | $k_{ss0} (x10^2)$ |     | $k_{ss} (s^{-0,5}, x10^2)$ |     |
|-------------------|------------------|-----|-------------------------|-----|-------------------|-----|----------------------------|-----|
| <b>A: [Ca] SO</b> | 3,71             | ns  | 1227,9                  | *** | 0,00              | ns  | 4,12                       | *   |
| <b>B: T</b>       | 370,6            | *** | 28,16                   | *** | 4,91              | *   | 34,93                      | *** |
| <b>C: [Ca] IV</b> | 61,53            | *** | 68,70                   | *** | 19,50             | *** | 57,82                      | *** |
| <b>AB</b>         | 3,03             | ns  | 8,70                    | *** | 33,76             | *** | 37,96                      | *** |
| <b>AC</b>         | 20,12            | *** | 26,74                   | *** | 11,05             | *** | 8,56                       | *** |
| <b>BC</b>         | 14,97            | *** | 11,49                   | *** | 28,33             | *** | 9,65                       | *** |
| <b>ABC</b>        | 10,80            | *** | 11,89                   | *** | 21,70             | *** | 2,51                       | *   |

\* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001

Anexo I.B. Valores del cociente F correspondientes al ANOVA multifactorial de las constantes cinéticas de variación de masa total y volumen.

| EFECTOS           | $k_{m0}$ ( $\times 10^2$ ) |     | $k_m$<br>( $s^{-0,5}$ , $\times 10^2$ ) |     | $k_{v0}$ ( $\times 10^2$ ) |     | $k_v$<br>( $s^{-0,5}$ , $\times 10^2$ ) |     |
|-------------------|----------------------------|-----|---|-----|----------------------------|-----|---|-----|
| <b>A: [Ca] SO</b> | 2,11                       | ns  | 17,21                                   | *** | 3,58                       | ns  | 0,61                                    | ns  |
| <b>B: T</b>       | 180,7                      | *** | 478,1                                   | *** | 5,59                       | *   | 99,22                                   | *** |
| <b>C: [Ca] IV</b> | 23,20                      | *** | 76,53                                   | *** | 1,03                       | ns  | 2,30                                    | ns  |
| <b>AB</b>         | 0,23                       | ns  | 2,92                                    | ns  | 0,17                       | ns  | 0,32                                    | ns  |
| <b>AC</b>         | 10,11                      | *** | 3,49                                    | *   | 2,20                       | ns  | 0,41                                    | ns  |
| <b>BC</b>         | 4,92                       | *** | 7,57                                    | *** | 8,58                       | *** | 1,82                                    | ns  |
| <b>ABC</b>        | 2,42                       | *   | 3,64                                    | **  | 2,80                       | ns  | 4,59                                    | **  |

\* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001

Anexo I.C. Datos experimentales de volumen: series sin IV.

| Tratamiento            | t (min) | e (mm) | Antes DO                 |                          | Después DO |                          |                          |
|------------------------|---------|--------|--------------------------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|
|                        |         |        | $\varnothing_{ext}$ (mm) | $\varnothing_{int}$ (mm) | e (mm)     | $\varnothing_{ext}$ (mm) | $\varnothing_{int}$ (mm) |
| <b>DO sac 40 °C</b>    | 30      | 10,14  | 68,12                    | 22,4                     | 9,35       | 65,05                    | 22,99                    |
|                        | 30      | 10,71  | 70,84                    | 22,4                     | 9,55       | 68,90                    | 22,06                    |
|                        | 30      | 10,28  | 76,70                    | 22,4                     | 9,53       | 76,45                    | 21,87                    |
|                        | 45      | 10,42  | 68,88                    | 22,4                     | 9,02       | 68,44                    | 23,68                    |
|                        | 45      | 10,63  | 75,72                    | 22,4                     | 9,42       | 74,57                    | 23,00                    |
|                        | 45      | 10,41  | 78,08                    | 22,4                     | 9,06       | 76,95                    | 22,66                    |
|                        | 60      | 10,13  | 70,21                    | 22,4                     | 8,26       | 65,68                    | 22,38                    |
|                        | 60      | 10,48  | 78,77                    | 22,4                     | 8,99       | 76,86                    | 23,88                    |
|                        | 60      | 10,28  | 70,55                    | 22,4                     | 8,99       | 68,74                    | 23,68                    |
|                        | 90      | 10,36  | 67,84                    | 22,4                     | 8,41       | 64,87                    | 23,63                    |
|                        | 90      | 10,58  | 70,31                    | 22,4                     | 8,77       | 66,73                    | 23,76                    |
|                        | 90      | 10,43  | 68,47                    | 22,4                     | 8,87       | 65,57                    | 23,42                    |
|                        | 120     | 10,31  | 74,64                    | 22,4                     | 7,91       | 70,69                    | 23,87                    |
|                        | 120     | 10,50  | 73,25                    | 22,4                     | 8,83       | 69,07                    | 23,89                    |
|                        | 120     | 10,27  | 69,59                    | 22,4                     | 8,53       | 64,29                    | 23,07                    |
|                        | 180     | 10,61  | 74,50                    | 22,4                     | 8,93       | 71,26                    | 22,99                    |
|                        | 180     | 10,78  | 71,92                    | 22,4                     | 8,68       | 67,95                    | 23,11                    |
|                        | 180     | 10,05  | 73,70                    | 22,4                     | 7,91       | 70,18                    | 23,00                    |
| <b>DO sac+Ca 40 °C</b> | 30      | 10,82  | 70,13                    | 22,4                     | 9,94       | 69,93                    | 22,75                    |
|                        | 30      | 9,51   | 73,06                    | 22,4                     | 8,54       | 72,08                    | 22,58                    |
|                        | 30      | 10,18  | 68,19                    | 22,4                     | 9,34       | 67,22                    | 22,77                    |
|                        | 45      | 10,67  | 72,27                    | 22,4                     | 9,57       | 71,15                    | 22,99                    |
|                        | 45      | 10,56  | 72,29                    | 22,4                     | 9,35       | 70,78                    | 22,89                    |
|                        | 45      | 9,55   | 74,35                    | 22,4                     | 8,18       | 73,65                    | 22,73                    |
|                        | 60      | 9,94   | 71,45                    | 22,4                     | 8,41       | 69,91                    | 22,87                    |
|                        | 60      | 9,90   | 72,93                    | 22,4                     | 8,16       | 71,72                    | 22,98                    |
|                        | 60      | 10,09  | 73,29                    | 22,4                     | 8,22       | 71,35                    | 22,83                    |
|                        | 90      | 10,47  | 67,92                    | 22,4                     | 8,58       | 65,76                    | 23,13                    |
|                        | 90      | 10,18  | 70,66                    | 22,4                     | 8,78       | 69,32                    | 23,29                    |
|                        | 90      | 10,09  | 71,71                    | 22,4                     | 8,02       | 68,72                    | 23,03                    |
|                        | 120     | 10,08  | 73,86                    | 22,4                     | 8,25       | 71,36                    | 23,26                    |
|                        | 120     | 9,89   | 72,40                    | 22,4                     | 7,65       | 68,64                    | 23,28                    |
|                        | 120     | 10,59  | 72,85                    | 22,4                     | 8,48       | 69,59                    | 23,81                    |
|                        | 180     | 9,37   | 71,14                    | 22,4                     | 7,35       | 66,78                    | 23,30                    |
|                        | 180     | 10,11  | 67,49                    | 22,4                     | 7,29       | 62,17                    | 23,20                    |
|                        | 180     | 10,51  | 72,74                    | 22,4                     | 7,90       | 68,69                    | 23,06                    |
| <b>DO sac 50 °C</b>    | 30      | 10,49  | 70,94                    | 22,4                     | 9,26       | 69,31                    | 23,06                    |
|                        | 30      | 10,66  | 70,85                    | 22,4                     | 9,65       | 69,76                    | 22,52                    |
|                        | 30      | 10,30  | 66,41                    | 22,4                     | 9,77       | 64,12                    | 21,81                    |
|                        | 45      | 10,71  | 71,47                    | 22,4                     | 9,48       | 70,05                    | 22,13                    |
|                        | 45      | 10,47  | 74,81                    | 22,4                     | 9,46       | 72,50                    | 22,42                    |
|                        | 45      | 10,38  | 67,88                    | 22,4                     | 9,28       | 63,95                    | 22,38                    |
|                        | 60      | 10,60  | 73,83                    | 22,4                     | 9,32       | 70,98                    | 22,86                    |
|                        | 60      | 10,39  | 70,56                    | 22,4                     | 9,30       | 67,69                    | 22,62                    |
|                        | 60      | 9,96   | 70,51                    | 22,4                     | 8,95       | 65,85                    | 21,68                    |
|                        | 90      | 10,50  | 69,56                    | 22,4                     | 8,10       | 64,45                    | 21,68                    |
|                        | 90      | 10,40  | 68,95                    | 22,4                     | 8,45       | 66,01                    | 22,17                    |
|                        | 90      | 10,31  | 68,35                    | 22,4                     | 7,53       | 62,96                    | 21,10                    |
|                        | 120     | 10,71  | 69,83                    | 22,4                     | 7,62       | 65,50                    | 22,76                    |
|                        | 120     | 10,35  | 71,24                    | 22,4                     | 8,11       | 66,04                    | 21,33                    |
|                        | 120     | 10,57  | 72,29                    | 22,4                     | 7,91       | 67,41                    | 22,01                    |
|                        | 180     | 10,41  | 70,72                    | 22,4                     | 6,89       | 63,77                    | 22,69                    |
|                        | 180     | 10,67  | 71,26                    | 22,4                     | 7,47       | 64,29                    | 22,65                    |
|                        | 180     | 10,36  | 73,81                    | 22,4                     | 6,62       | 67,33                    | 22,70                    |
| <b>DO sac+Ca 50 °C</b> | 30      | 10,12  | 73,13                    | 22,4                     | 8,84       | 71,65                    | 22,69                    |
|                        | 30      | 9,27   | 69,01                    | 22,4                     | 8,31       | 65,63                    | 22,76                    |
|                        | 30      | 10,20  | 76,08                    | 22,4                     | 9,21       | 74,65                    | 22,70                    |
|                        | 45      | 10,60  | 74,53                    | 22,4                     | 9,28       | 72,89                    | 22,76                    |
|                        | 45      | 9,14   | 66,80                    | 22,4                     | 7,88       | 64,31                    | 22,90                    |
|                        | 45      | 9,89   | 68,46                    | 22,4                     | 8,52       | 66,60                    | 22,71                    |
|                        | 60      | 9,37   | 65,80                    | 22,4                     | 7,38       | 62,45                    | 22,86                    |
|                        | 60      | 10,08  | 67,92                    | 22,4                     | 8,58       | 64,96                    | 23,17                    |
|                        | 60      | 10,14  | 68,98                    | 22,4                     | 8,54       | 66,69                    | 22,78                    |
|                        | 90      | 10,35  | 73,39                    | 22,4                     | 8,44       | 70,50                    | 22,83                    |
|                        | 90      | 10,03  | 68,42                    | 22,4                     | 8,17       | 63,86                    | 22,96                    |
|                        | 90      | 9,59   | 75,88                    | 22,4                     | 7,35       | 72,67                    | 23,01                    |
|                        | 120     | 11,54  | 66,25                    | 22,4                     | 8,74       | 62,57                    | 23,18                    |
|                        | 120     | 9,97   | 67,74                    | 22,4                     | 7,38       | 63,06                    | 23,32                    |
|                        | 120     | 10,67  | 72,93                    | 22,4                     | 8,43       | 68,15                    | 23,31                    |
|                        | 180     | 10,53  | 69,82                    | 22,4                     | 7,43       | 64,59                    | 23,43                    |
|                        | 180     | 10,20  | 69,49                    | 22,4                     | 7,24       | 61,13                    | 23,99                    |
|                        | 180     | 9,11   | 70,63                    | 22,4                     | 6,12       | 63,86                    | 23,56                    |

Anexo I.C. Datos experimentales de volumen: series IV sac.

| Tratamiento            | t (min) | Antes DO |                          |                          |        | Después DO               |                          |  |
|------------------------|---------|----------|--------------------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------------------------|--|
|                        |         | e (mm)   | $\varnothing_{ext}$ (mm) | $\varnothing_{int}$ (mm) | e (mm) | $\varnothing_{ext}$ (mm) | $\varnothing_{int}$ (mm) |  |
| <b>DO sac 40 °C</b>    | 30      | 9,80     | 63,13                    | 22,42                    | 8,99   | 63,47                    | 22,99                    |  |
|                        | 30      | 10,95    | 69,80                    | 22,42                    | 9,98   | 70,23                    | 22,83                    |  |
|                        | 30      | 10,53    | 68,85                    | 22,42                    | 10,36  | 69,85                    | 23,18                    |  |
|                        | 45      | 10,80    | 63,75                    | 22,42                    | 9,84   | 65,00                    | 23,25                    |  |
|                        | 45      | 9,63     | 66,36                    | 22,42                    | 9,42   | 67,96                    | 22,78                    |  |
|                        | 45      | 11,66    | 73,65                    | 22,42                    | 10,35  | 74,15                    | 23,03                    |  |
|                        | 60      | 10,16    | 74,94                    | 22,42                    | 8,89   | 75,78                    | 23,07                    |  |
|                        | 60      | 10,78    | 67,54                    | 22,42                    | 9,61   | 67,76                    | 23,33                    |  |
|                        | 60      | 9,94     | 69,71                    | 22,42                    | 8,65   | 70,24                    | 23,37                    |  |
|                        | 90      | 10,41    | 62,13                    | 22,42                    | 8,87   | 63,12                    | 23,52                    |  |
|                        | 90      | 9,56     | 70,41                    | 22,42                    | 7,84   | 69,57                    | 23,12                    |  |
|                        | 90      | 10,63    | 72,45                    | 22,42                    | 8,88   | 69,96                    | 23,01                    |  |
|                        | 120     | 10,36    | 64,00                    | 22,42                    | 9,15   | 61,69                    | 23,04                    |  |
|                        | 120     | 9,57     | 73,81                    | 22,42                    | 7,84   | 71,08                    | 23,18                    |  |
|                        | 120     | 10,54    | 71,97                    | 22,42                    | 8,31   | 71,66                    | 23,20                    |  |
|                        | 180     | 10,47    | 67,33                    | 22,42                    | 8,72   | 66,68                    | 23,05                    |  |
|                        | 180     | 10,24    | 74,67                    | 22,42                    | 7,97   | 72,78                    | 23,23                    |  |
|                        | 180     | 11,14    | 71,59                    | 22,42                    | 7,73   | 68,20                    | 23,39                    |  |
| <b>DO sac+Ca 40 °C</b> | 30      | 9,72     | 75,17                    | 22,36                    | 9,15   | 75,96                    | 22,36                    |  |
|                        | 30      | 10,97    | 75,06                    | 22,36                    | 10,26  | 75,23                    | 22,77                    |  |
|                        | 30      | 9,96     | 73,67                    | 22,36                    | 9,23   | 73,87                    | 22,69                    |  |
|                        | 45      | 9,43     | 71,95                    | 22,36                    | 8,19   | 71,77                    | 22,78                    |  |
|                        | 45      | 9,56     | 75,55                    | 22,36                    | 8,60   | 75,61                    | 22,72                    |  |
|                        | 45      | 10,95    | 66,61                    | 22,36                    | 9,95   | 65,43                    | 22,54                    |  |
|                        | 60      | 10,53    | 68,54                    | 22,36                    | 9,53   | 67,69                    | 22,81                    |  |
|                        | 60      | 9,76     | 70,03                    | 22,36                    | 8,64   | 69,02                    | 22,87                    |  |
|                        | 60      | 9,94     | 72,62                    | 22,36                    | 9,16   | 72,43                    | 23,06                    |  |
|                        | 90      | 10,81    | 73,88                    | 22,36                    | 9,34   | 71,92                    | 22,93                    |  |
|                        | 90      | 10,22    | 75,19                    | 22,36                    | 8,99   | 74,33                    | 23,01                    |  |
|                        | 90      | 9,96     | 76,82                    | 22,36                    | 8,76   | 76,26                    | 22,98                    |  |
|                        | 120     | 10,65    | 69,07                    | 22,36                    | 8,77   | 68,71                    | 23,11                    |  |
|                        | 120     | 11,31    | 73,17                    | 22,36                    | 10,50  | 70,16                    | 23,11                    |  |
|                        | 120     | 10,23    | 72,13                    | 22,36                    | 8,61   | 70,67                    | 23,17                    |  |
|                        | 180     | 10,41    | 75,43                    | 22,36                    | 8,92   | 72,08                    | 23,18                    |  |
|                        | 180     | 10,19    | 73,86                    | 22,36                    | 8,39   | 71,82                    | 23,20                    |  |
|                        | 180     | 10,28    | 74,18                    | 22,36                    | 8,25   | 71,02                    | 19,87                    |  |
| <b>DO sac 50 °C</b>    | 30      | 9,78     | 67,46                    | 22,46                    | 9,05   | 65,90                    | 23,17                    |  |
|                        | 30      | 9,69     | 69,74                    | 22,46                    | 8,94   | 68,73                    | 23,16                    |  |
|                        | 30      | 9,85     | 69,04                    | 22,46                    | 9,44   | 67,80                    | 23,07                    |  |
|                        | 45      | 9,88     | 69,52                    | 22,46                    | 8,67   | 66,82                    | 22,63                    |  |
|                        | 45      | 10,22    | 68,71                    | 22,46                    | 8,99   | 63,50                    | 22,88                    |  |
|                        | 45      | 10,02    | 67,89                    | 22,46                    | 8,74   | 64,87                    | 23,90                    |  |
|                        | 60      | 10,33    | 74,16                    | 22,46                    | 8,24   | 71,64                    | 23,15                    |  |
|                        | 60      | 10,24    | 72,53                    | 22,46                    | 8,96   | 68,24                    | 23,01                    |  |
|                        | 60      | 9,53     | 73,92                    | 22,46                    | 8,14   | 71,37                    | 22,99                    |  |
|                        | 90      | 9,74     | 73,71                    | 22,46                    | 7,99   | 67,06                    | 22,78                    |  |
|                        | 90      | 9,53     | 68,57                    | 22,46                    | 7,91   | 63,70                    | 22,57                    |  |
|                        | 90      | 9,88     | 73,35                    | 22,46                    | 8,28   | 67,69                    | 22,44                    |  |
|                        | 120     | 9,75     | 67,48                    | 22,46                    | 7,67   | 62,18                    | 23,62                    |  |
|                        | 120     | 9,42     | 70,80                    | 22,46                    | 7,66   | 66,09                    | 23,31                    |  |
|                        | 120     | 9,80     | 71,85                    | 22,46                    | 7,74   | 66,36                    | 22,62                    |  |
|                        | 180     | 9,73     | 71,78                    | 22,46                    | 7,33   | 63,79                    | 23,06                    |  |
|                        | 180     | 9,99     | 65,76                    | 22,46                    | 7,00   | 58,66                    | 22,62                    |  |
|                        | 180     | 9,99     | 74,21                    | 22,46                    | 7,59   | 67,91                    | 22,88                    |  |
| <b>DO sac+Ca 50 °C</b> | 30      | 9,74     | 74,59                    | 22,43                    | 8,95   | 71,68                    | 22,59                    |  |
|                        | 30      | 10,20    | 72,18                    | 22,43                    | 8,73   | 69,53                    | 22,54                    |  |
|                        | 30      | 9,86     | 69,27                    | 22,43                    | 8,61   | 66,82                    | 22,90                    |  |
|                        | 45      | 9,91     | 74,31                    | 22,43                    | 9,09   | 70,69                    | 22,73                    |  |
|                        | 45      | 10,39    | 75,62                    | 22,43                    | 9,19   | 70,16                    | 22,74                    |  |
|                        | 45      | 10,93    | 72,19                    | 22,43                    | 9,70   | 68,63                    | 22,85                    |  |
|                        | 60      | 10,84    | 73,67                    | 22,43                    | 8,73   | 67,46                    | 22,92                    |  |
|                        | 60      | 9,46     | 78,58                    | 22,43                    | 7,70   | 75,39                    | 23,08                    |  |
|                        | 60      | 9,19     | 72,21                    | 22,43                    | 8,12   | 67,10                    | 22,89                    |  |
|                        | 90      | 10,25    | 76,45                    | 22,43                    | 8,67   | 71,54                    | 23,08                    |  |
|                        | 90      | 10,10    | 73,52                    | 22,43                    | 7,44   | 65,97                    | 23,07                    |  |
|                        | 90      | 9,07     | 75,30                    | 22,43                    | 7,40   | 69,83                    | 23,04                    |  |
|                        | 120     | 10,62    | 74,76                    | 22,43                    | 8,12   | 67,91                    | 22,85                    |  |
|                        | 120     | 9,36     | 76,77                    | 22,43                    | 6,67   | 69,31                    | 22,92                    |  |
|                        | 120     | 10,69    | 74,80                    | 22,43                    | 7,57   | 69,07                    | 23,03                    |  |
|                        | 180     | 9,50     | 76,27                    | 22,43                    | 6,14   | 66,37                    | 22,91                    |  |
|                        | 180     | 10,12    | 78,91                    | 22,43                    | 6,90   | 70,29                    | 22,99                    |  |
|                        | 180     | 9,41     | 79,27                    | 22,43                    | 6,30   | 71,21                    | 23,10                    |  |

Anexo I.C. Datos experimentales de volumen series: IV sac+20% CDR Ca.

| Tratamiento            | t (min) | Antes DO |                       |                       |        | Después DO            |                       |  |
|------------------------|---------|----------|-----------------------|-----------------------|--------|-----------------------|-----------------------|--|
|                        |         | e (mm)   | Ø <sub>ext</sub> (mm) | Ø <sub>int</sub> (mm) | e (mm) | Ø <sub>ext</sub> (mm) | Ø <sub>int</sub> (mm) |  |
| <b>DO sac 40 °C</b>    | 30      | 8,99     | 72,10                 | 21,05                 | 8,56   | 72,19                 | 22,55                 |  |
|                        | 30      | 11,29    | 75,21                 | 21,05                 | 10,71  | 73,11                 | 22,05                 |  |
|                        | 30      | 11,74    | 76,65                 | 21,05                 | 11,30  | 76,81                 | 22,65                 |  |
|                        | 45      | 9,65     | 75,00                 | 21,05                 | 9,09   | 74,26                 | 22,58                 |  |
|                        | 45      | 11,22    | 71,23                 | 21,05                 | 10,19  | 71,87                 | 22,72                 |  |
|                        | 45      | 11,78    | 77,14                 | 21,05                 | 10,72  | 76,55                 | 22,70                 |  |
|                        | 60      | 8,86     | 73,08                 | 21,05                 | 7,86   | 71,98                 | 22,72                 |  |
|                        | 60      | 10,18    | 77,48                 | 21,05                 | 9,28   | 75,69                 | 22,68                 |  |
|                        | 60      | 10,79    | 75,08                 | 21,05                 | 9,94   | 74,30                 | 22,68                 |  |
|                        | 90      | 10,48    | 77,04                 | 21,05                 | 9,15   | 76,20                 | 22,88                 |  |
|                        | 90      | 10,12    | 76,31                 | 21,05                 | 8,91   | 75,88                 | 22,74                 |  |
|                        | 90      | 9,89     | 77,56                 | 21,05                 | 8,64   | 77,39                 | 22,82                 |  |
|                        | 120     | 9,93     | 71,64                 | 21,05                 | 8,17   | 70,32                 | 22,87                 |  |
|                        | 120     | 10,52    | 74,94                 | 21,05                 | 8,80   | 74,75                 | 23,08                 |  |
|                        | 120     | 9,12     | 76,61                 | 21,05                 | 7,41   | 74,39                 | 22,98                 |  |
|                        | 180     | 9,45     | 74,60                 | 21,05                 | 8,10   | 72,33                 | 23,26                 |  |
|                        | 180     | 10,74    | 74,63                 | 21,05                 | 8,99   | 72,28                 | 23,24                 |  |
|                        | 180     | 10,90    | 82,07                 | 21,05                 | 8,77   | 79,46                 | 23,15                 |  |
| <b>DO sac+Ca 40 °C</b> | 30      | 9,98     | 73,46                 | 22,12                 | 9,33   | 73,62                 | 22,37                 |  |
|                        | 30      | 10,58    | 67,86                 | 22,12                 | 9,87   | 66,89                 | 22,57                 |  |
|                        | 30      | 9,91     | 71,60                 | 22,12                 | 9,32   | 71,54                 | 22,48                 |  |
|                        | 45      | 11,25    | 68,07                 | 22,12                 | 10,24  | 67,32                 | 23,20                 |  |
|                        | 45      | 10,55    | 72,17                 | 22,12                 | 9,58   | 70,68                 | 23,13                 |  |
|                        | 45      | 10,64    | 74,11                 | 22,12                 | 9,73   | 72,75                 | 23,04                 |  |
|                        | 60      | 10,17    | 71,65                 | 22,12                 | 9,33   | 69,04                 | 22,88                 |  |
|                        | 60      | 10,90    | 75,21                 | 22,12                 | 9,67   | 74,46                 | 22,37                 |  |
|                        | 60      | 10,61    | 72,32                 | 22,12                 | 9,40   | 71,18                 | 22,72                 |  |
|                        | 90      | 10,67    | 75,01                 | 22,12                 | 9,44   | 72,78                 | 23,07                 |  |
|                        | 90      | 10,60    | 73,88                 | 22,12                 | 9,38   | 72,41                 | 23,20                 |  |
|                        | 90      | 11,14    | 78,99                 | 22,12                 | 9,71   | 77,62                 | 22,77                 |  |
|                        | 120     | 10,19    | 75,46                 | 22,12                 | 8,60   | 73,92                 | 21,73                 |  |
|                        | 120     | 10,36    | 74,81                 | 22,12                 | 9,02   | 72,94                 | 22,70                 |  |
|                        | 120     | 10,94    | 69,60                 | 22,12                 | 9,94   | 66,91                 | 22,77                 |  |
|                        | 180     | 10,14    | 77,32                 | 22,12                 | 8,55   | 74,07                 | 23,06                 |  |
|                        | 180     | 11,57    | 72,65                 | 22,12                 | 9,66   | 71,00                 | 22,88                 |  |
|                        | 180     | 10,35    | 74,47                 | 22,12                 | 8,41   | 72,46                 | 23,14                 |  |
| <b>DO sac 50 °C</b>    | 30      | 10,14    | 70,49                 | 22,42                 | 9,56   | 70,29                 | 22,52                 |  |
|                        | 30      | 9,49     | 69,61                 | 22,42                 | 8,54   | 68,85                 | 22,66                 |  |
|                        | 30      | 10,68    | 71,07                 | 22,42                 | 9,95   | 70,17                 | 22,77                 |  |
|                        | 45      | 9,74     | 69,28                 | 22,42                 | 8,29   | 66,16                 | 23,08                 |  |
|                        | 45      | 10,46    | 70,60                 | 22,42                 | 9,08   | 68,05                 | 22,82                 |  |
|                        | 45      | 10,35    | 72,01                 | 22,42                 | 8,78   | 70,23                 | 22,94                 |  |
|                        | 60      | 9,85     | 70,36                 | 22,42                 | 8,12   | 67,06                 | 23,02                 |  |
|                        | 60      | 10,00    | 70,90                 | 22,42                 | 8,71   | 68,75                 | 22,94                 |  |
|                        | 60      | 10,36    | 78,06                 | 22,42                 | 9,03   | 73,56                 | 23,11                 |  |
|                        | 90      | 10,50    | 68,79                 | 22,42                 | 8,40   | 65,00                 | 23,18                 |  |
|                        | 90      | 10,23    | 70,57                 | 22,42                 | 8,44   | 65,24                 | 23,36                 |  |
|                        | 90      | 10,60    | 73,83                 | 22,42                 | 9,18   | 68,94                 | 23,13                 |  |
|                        | 120     | 9,84     | 72,76                 | 22,42                 | 7,74   | 67,74                 | 22,99                 |  |
|                        | 120     | 9,73     | 71,40                 | 22,42                 | 7,23   | 66,36                 | 23,18                 |  |
|                        | 120     | 10,60    | 78,71                 | 22,42                 | 8,66   | 72,49                 | 23,08                 |  |
|                        | 180     | 10,01    | 80,31                 | 22,42                 | 7,02   | 73,37                 | 23,16                 |  |
|                        | 180     | 10,08    | 72,20                 | 22,42                 | 6,62   | 65,54                 | 23,15                 |  |
|                        | 180     | 10,39    | 72,03                 | 22,42                 | 7,22   | 65,91                 | 23,18                 |  |
| <b>DO sac+Ca 50 °C</b> | 30      | 12,03    | 76,20                 | 22,47                 | 11,21  | 75,76                 | 22,05                 |  |
|                        | 30      | 11,04    | 74,00                 | 22,47                 | 10,33  | 73,00                 | 22,86                 |  |
|                        | 30      | 12,28    | 72,53                 | 22,47                 | 11,51  | 71,67                 | 22,52                 |  |
|                        | 45      | 11,93    | 77,87                 | 22,47                 | 11,29  | 75,64                 | 22,90                 |  |
|                        | 45      | 12,22    | 70,85                 | 22,47                 | 11,44  | 69,03                 | 22,84                 |  |
|                        | 45      | 11,46    | 69,14                 | 22,47                 | 10,22  | 65,28                 | 22,88                 |  |
|                        | 60      | 10,59    | 72,09                 | 22,47                 | 9,31   | 68,61                 | 22,87                 |  |
|                        | 60      | 10,66    | 71,42                 | 22,47                 | 9,23   | 68,37                 | 22,93                 |  |
|                        | 60      | 11,27    | 72,68                 | 22,47                 | 9,98   | 68,48                 | 22,95                 |  |
|                        | 90      | 9,87     | 72,60                 | 22,47                 | 8,52   | 68,25                 | 22,92                 |  |
|                        | 90      | 11,25    | 72,11                 | 22,47                 | 9,10   | 68,60                 | 23,00                 |  |
|                        | 90      | 11,16    | 73,56                 | 22,47                 | 10,08  | 69,87                 | 23,01                 |  |
|                        | 120     | 11,42    | 79,69                 | 22,47                 | 9,87   | 74,49                 | 22,84                 |  |
|                        | 120     | 11,53    | 74,29                 | 22,47                 | 9,82   | 69,72                 | 23,14                 |  |
|                        | 120     | 10,12    | 70,23                 | 22,47                 | 8,31   | 64,83                 | 23,26                 |  |
|                        | 180     | 12,99    | 71,96                 | 22,47                 | 9,55   | 62,98                 | 23,72                 |  |
|                        | 180     | 11,46    | 62,88                 | 22,47                 | 7,16   | 62,29                 | 23,48                 |  |
|                        | 180     | 12,14    | 71,80                 | 22,47                 | 8,53   | 64,74                 | 23,25                 |  |

Anexo I.C. Datos experimentales de volumen: series IV sac+40% CDR Ca.

| Tratamiento            | t (min) | Antes DO |                          |                          | Después DO |                          |                          |
|------------------------|---------|----------|--------------------------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|
|                        |         | e (mm)   | $\varnothing_{ext}$ (mm) | $\varnothing_{int}$ (mm) | e (mm)     | $\varnothing_{ext}$ (mm) | $\varnothing_{int}$ (mm) |
| <b>DO sac 40 °C</b>    | 30      | 11,45    | 71,98                    | 22,35                    | 11,13      | 71,06                    | 22,51                    |
|                        | 30      | 10,81    | 69,68                    | 22,35                    | 10,59      | 68,69                    | 22,56                    |
|                        | 30      | 10,44    | 70,24                    | 22,35                    | 9,93       | 69,32                    | 22,50                    |
|                        | 45      | 10,80    | 71,67                    | 22,35                    | 10,62      | 69,95                    | 22,68                    |
|                        | 45      | 11,33    | 70,10                    | 22,35                    | 10,75      | 69,11                    | 22,65                    |
|                        | 45      | 10,42    | 68,78                    | 22,35                    | 9,89       | 67,84                    | 22,67                    |
|                        | 60      | 10,62    | 73,05                    | 22,35                    | 9,98       | 71,51                    | 22,81                    |
|                        | 60      | 10,92    | 72,46                    | 22,35                    | 10,16      | 71,57                    | 22,81                    |
|                        | 60      | 10,68    | 73,64                    | 22,35                    | 9,83       | 73,15                    | 22,78                    |
|                        | 90      | 11,73    | 72,15                    | 22,35                    | 10,56      | 70,91                    | 22,76                    |
|                        | 90      | 11,26    | 74,66                    | 22,35                    | 10,30      | 73,37                    | 22,89                    |
|                        | 90      | 12,16    | 73,58                    | 22,35                    | 11,25      | 71,93                    | 22,95                    |
|                        | 120     | 11,45    | 75,88                    | 22,35                    | 10,06      | 74,79                    | 23,06                    |
|                        | 120     | 11,13    | 71,89                    | 22,35                    | 9,92       | 70,03                    | 23,01                    |
|                        | 120     | 10,70    | 73,22                    | 22,35                    | 9,95       | 70,74                    | 23,08                    |
|                        | 180     | 11,39    | 73,63                    | 22,35                    | 9,62       | 70,92                    | 23,17                    |
|                        | 180     | 11,32    | 75,00                    | 22,35                    | 9,92       | 71,61                    | 23,14                    |
|                        | 180     | 11,56    | 72,55                    | 22,35                    | 9,66       | 70,10                    | 23,13                    |
| <b>DO sac+Ca 40 °C</b> | 30      | 10,92    | 70,33                    | 22,36                    | 10,50      | 70,44                    | 22,60                    |
|                        | 30      | 10,09    | 71,36                    | 22,36                    | 9,57       | 71,10                    | 22,49                    |
|                        | 30      | 11,43    | 70,60                    | 22,36                    | 10,40      | 69,71                    | 22,58                    |
|                        | 45      | 11,50    | 72,12                    | 22,36                    | 10,84      | 72,10                    | 22,73                    |
|                        | 45      | 10,06    | 70,13                    | 22,36                    | 9,42       | 69,15                    | 22,69                    |
|                        | 45      | 10,43    | 69,47                    | 22,36                    | 9,87       | 68,05                    | 22,67                    |
|                        | 60      | 10,17    | 72,68                    | 22,36                    | 9,15       | 73,57                    | 22,81                    |
|                        | 60      | 10,60    | 70,78                    | 22,36                    | 9,64       | 71,17                    | 22,77                    |
|                        | 60      | 10,17    | 71,67                    | 22,36                    | 9,16       | 70,82                    | 22,74                    |
|                        | 90      | 10,52    | 72,10                    | 22,36                    | 9,70       | 71,09                    | 22,80                    |
|                        | 90      | 10,25    | 72,92                    | 22,36                    | 9,22       | 72,48                    | 22,93                    |
|                        | 90      | 10,53    | 72,83                    | 22,36                    | 8,95       | 71,42                    | 22,89                    |
|                        | 120     | 10,37    | 75,18                    | 22,36                    | 9,43       | 74,05                    | 22,94                    |
|                        | 120     | 9,62     | 72,08                    | 22,36                    | 8,38       | 70,85                    | 23,05                    |
|                        | 120     | 10,25    | 70,42                    | 22,36                    | 8,83       | 68,98                    | 22,98                    |
|                        | 180     | 10,12    | 73,26                    | 22,36                    | 8,39       | 72,26                    | 23,12                    |
|                        | 180     | 9,90     | 75,00                    | 22,36                    | 8,25       | 72,79                    | 23,15                    |
|                        | 180     | 10,86    | 71,62                    | 22,36                    | 9,36       | 69,46                    | 23,13                    |
| <b>DO sac 50 °C</b>    | 30      | 9,73     | 69,71                    | 22,05                    | 9,32       | 69,21                    | 22,59                    |
|                        | 30      | 10,41    | 71,41                    | 22,05                    | 9,85       | 71,05                    | 22,54                    |
|                        | 30      | 11,81    | 69,42                    | 22,05                    | 11,07      | 69,32                    | 22,66                    |
|                        | 45      | 10,12    | 70,11                    | 22,05                    | 9,24       | 67,88                    | 22,68                    |
|                        | 45      | 11,00    | 71,50                    | 22,05                    | 10,06      | 69,61                    | 22,70                    |
|                        | 45      | 10,08    | 69,61                    | 22,05                    | 8,93       | 67,52                    | 22,63                    |
|                        | 60      | 11,59    | 68,54                    | 22,05                    | 10,33      | 66,82                    | 22,75                    |
|                        | 60      | 10,92    | 75,90                    | 22,05                    | 9,23       | 72,88                    | 22,72                    |
|                        | 60      | 10,40    | 74,06                    | 22,05                    | 9,15       | 71,04                    | 22,66                    |
|                        | 90      | 10,57    | 69,72                    | 22,05                    | 9,45       | 66,33                    | 22,98                    |
|                        | 90      | 10,98    | 69,56                    | 22,05                    | 9,25       | 65,65                    | 23,00                    |
|                        | 90      | 11,11    | 78,26                    | 22,05                    | 9,73       | 73,86                    | 22,97                    |
|                        | 120     | 10,35    | 77,43                    | 22,05                    | 8,41       | 72,54                    | 22,97                    |
|                        | 120     | 10,84    | 70,56                    | 22,05                    | 9,08       | 66,94                    | 22,97                    |
|                        | 120     | 10,56    | 77,78                    | 22,05                    | 8,37       | 73,55                    | 23,05                    |
|                        | 180     | 10,71    | 78,97                    | 22,05                    | 8,25       | 72,86                    | 23,09                    |
|                        | 180     | 11,84    | 74,26                    | 22,05                    | 8,99       | 68,36                    | 23,22                    |
|                        | 180     | 10,87    | 76,99                    | 22,05                    | 8,43       | 70,68                    | 23,10                    |
| <b>DO sac+Ca 50 °C</b> | 30      | 11,58    | 77,06                    | 22,33                    | 11,22      | 75,75                    | 22,44                    |
|                        | 30      | 10,43    | 79,98                    | 22,33                    | 10,04      | 79,18                    | 22,46                    |
|                        | 30      | 11,33    | 77,66                    | 22,33                    | 10,95      | 76,94                    | 22,51                    |
|                        | 45      | 9,97     | 78,18                    | 22,33                    | 9,07       | 74,37                    | 22,62                    |
|                        | 45      | 9,94     | 77,06                    | 22,33                    | 9,02       | 76,03                    | 22,60                    |
|                        | 45      | 9,92     | 77,45                    | 22,33                    | 9,20       | 75,23                    | 22,55                    |
|                        | 60      | 11,17    | 80,76                    | 22,33                    | 9,97       | 77,84                    | 22,66                    |
|                        | 60      | 11,58    | 76,87                    | 22,33                    | 10,39      | 73,33                    | 22,70                    |
|                        | 60      | 10,25    | 79,48                    | 22,33                    | 9,15       | 77,54                    | 22,72                    |
|                        | 90      | 10,44    | 79,96                    | 22,33                    | 9,24       | 76,79                    | 22,84                    |
|                        | 90      | 10,01    | 80,14                    | 22,33                    | 8,39       | 76,09                    | 22,80                    |
|                        | 90      | 10,39    | 81,29                    | 22,33                    | 8,99       | 77,06                    | 22,82                    |
|                        | 120     | 10,32    | 80,29                    | 22,33                    | 8,90       | 75,26                    | 22,97                    |
|                        | 120     | 10,82    | 82,06                    | 22,33                    | 8,82       | 78,52                    | 22,93                    |
|                        | 120     | 10,37    | 82,90                    | 22,33                    | 8,17       | 77,82                    | 22,97                    |
|                        | 180     | 10,79    | 80,16                    | 22,33                    | 8,52       | 74,63                    | 23,13                    |
|                        | 180     | 11,23    | 80,44                    | 22,33                    | 8,50       | 74,56                    | 23,10                    |
|                        | 180     | 10,75    | 80,84                    | 22,33                    | 7,66       | 73,89                    | 23,12                    |

Anexo I.D. Datos propiedades mecánicas tejido de manzana fresco.

| sin IV            |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 28,99               | 0,31            | 171,48             | 25,61               | 0,16            | 207,69             |
|                   | 28,19               | 0,32            | 174,20             | 21,41               | 0,15            | 206,83             |
|                   | 29,79               | 0,27            | 193,08             | 29,90               | 0,29            | 182,79             |
|                   | 30,79               | 0,23            | 196,83             | 32,40               | 0,30            | 179,54             |
|                   | 24,40               | 0,25            | 174,12             | 18,95               | 0,15            | 181,69             |
|                   | 29,21               | 0,24            | 184,67             | 17,21               | 0,13            | 170,10             |
| 50                | 23,67               | 0,26            | 174,31             | 24,01               | 0,13            | 280,50             |
|                   | 26,65               | 0,21            | 208,63             | 27,35               | 0,25            | 152,59             |
|                   | 25,83               | 0,23            | 201,00             | 28,16               | 0,20            | 228,87             |
|                   | 25,56               | 0,20            | 214,97             | 24,62               | 0,22            | 168,16             |
|                   | 23,43               | 0,19            | 215,02             | 20,09               | 0,26            | 139,46             |
|                   | 30,39               | 0,22            | 234,92             | 26,08               | 0,22            | 173,25             |
| IV sac            |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 26,02               | 0,17            | 179,44             | 25,19               | 0,20            | 201,33             |
|                   | 22,24               | 0,19            | 184,49             | 20,52               | 0,16            | 161,86             |
|                   | 26,31               | 0,13            | 252,74             | 24,81               | 0,16            | 246,28             |
|                   | 22,85               | 0,13            | 254,64             | 21,35               | 0,10            | 315,21             |
|                   | 29,92               | 0,14            | 271,03             | 19,46               | 0,18            | 186,51             |
|                   | 33,34               | 0,20            | 268,10             | 21,34               | 0,20            | 179,53             |
| 50                | 23,81               | 0,16            | 206,10             | 22,94               | 0,16            | 295,46             |
|                   | 27,87               | 0,17            | 193,43             | 22,48               | 0,10            | 332,74             |
|                   | 22,64               | 0,15            | 212,08             | 29,76               | 0,20            | 236,34             |
|                   | 24,46               | 0,14            | 215,61             | 24,34               | 0,20            | 238,52             |
|                   | 25,97               | 0,24            | 181,35             | 19,69               | 0,12            | 250,06             |
|                   | 20,98               | 0,26            | 174,85             | 25,63               | 0,11            | 307,19             |
| IV sac+20% CDR Ca |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 17,04               | 0,12            | 228,85             | 12,27               | 0,11            | 173,66             |
|                   | 17,98               | 0,13            | 219,87             | 21,45               | 0,25            | 196,30             |
|                   | 20,53               | 0,14            | 233,16             | 16,61               | 0,10            | 218,15             |
|                   | 18,75               | 0,10            | 233,17             | 17,16               | 0,16            | 188,79             |
|                   | 23,18               | 0,15            | 262,71             | 18,64               | 0,08            | 305,21             |
|                   | 23,47               | 0,12            | 242,22             | 18,94               | 0,09            | 293,18             |
| 50                | 20,93               | 0,15            | 229,57             | 20,63               | 0,16            | 220,46             |
|                   | 18,45               | 0,11            | 212,62             | 21,08               | 0,17            | 213,80             |
|                   | 20,44               | 0,12            | 250,73             | 18,43               | 0,14            | 256,68             |
|                   | 21,64               | 0,13            | 240,73             | 18,93               | 0,12            | 229,87             |
|                   | 26,52               | 0,13            | 259,29             | 19,71               | 0,16            | 187,13             |
|                   | 18,80               | 0,14            | 202,38             | 24,12               | 0,13            | 239,12             |
| IV sac+40% CDR Ca |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 19,10               | 0,21            | 224,39             | 16,65               | 0,24            | 184,82             |
|                   | 31,94               | 0,16            | 268,71             | 19,55               | 0,17            | 191,15             |
|                   | 19,31               | 0,12            | 212,87             | 29,86               | 0,19            | 248,89             |
|                   | 24,50               | 0,15            | 223,09             | 28,34               | 0,16            | 305,78             |
|                   | 26,04               | 0,14            | 272,93             | 23,15               | 0,15            | 234,01             |
|                   | 26,51               | 0,14            | 287,89             | 20,93               | 0,12            | 255,35             |
| 50                | 16,65               | 0,24            | 184,82             | 18,75               | 0,11            | 231,43             |
|                   | 19,55               | 0,17            | 191,15             | 18,90               | 0,15            | 154,96             |
|                   | 29,86               | 0,19            | 248,89             | 13,42               | 0,11            | 146,18             |
|                   | 28,34               | 0,16            | 305,78             | 16,09               | 0,10            | 239,98             |
|                   | 23,15               | 0,15            | 234,01             | 16,35               | 0,19            | 152,70             |
|                   | 20,93               | 0,12            | 255,35             | 17,70               | 0,15            | 170,90             |

Anexo I.D. Datos propiedades mecánicas tejido de manzana impregnado.

| IV sac            |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>F0</sub> (N) | ε <sub>F0</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>F0</sub> (N) | ε <sub>F0</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 24,88               | 0,29            | 134,09             | 26,00               | 0,20            | 152,56             |
|                   | 30,63               | 0,33            | 144,08             | 26,18               | 0,27            | 131,12             |
|                   | 27,04               | 0,22            | 170,33             | 26,18               | 0,22            | 177,61             |
|                   | 25,02               | 0,24            | 154,77             | 29,61               | 0,21            | 184,37             |
|                   | 32,19               | 0,19            | 257,04             | 26,14               | 0,19            | 205,66             |
|                   | 29,55               | 0,17            | 212,48             | 26,89               | 0,18            | 215,52             |
| 50                | 39,27               | 0,23            | 234,17             | 28,86               | 0,25            | 224,72             |
|                   | 41,43               | 0,21            | 205,64             | 30,05               | 0,21            | 209,83             |
|                   | 39,11               | 0,18            | 272,07             | 26,19               | 0,16            | 217,70             |
|                   | 37,54               | 0,20            | 248,82             | 25,93               | 0,16            | 212,38             |
|                   | 44,94               | 0,29            | 219,96             | 26,70               | 0,14            | 253,74             |
|                   | 45,00               | 0,23            | 226,16             | 33,50               | 0,16            | 290,32             |
| IV sac+20% CDR Ca |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>F0</sub> (N) | ε <sub>F0</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>F0</sub> (N) | ε <sub>F0</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 22,45               | 0,19            | 170,60             | 22,75               | 0,13            | 273,44             |
|                   | 24,88               | 0,19            | 170,28             | 24,91               | 0,12            | 266,30             |
|                   | 25,33               | 0,20            | 198,14             | 22,32               | 0,18            | 182,93             |
|                   | 25,45               | 0,18            | 184,46             | 22,32               | 0,21            | 145,79             |
|                   | 23,68               | 0,15            | 211,65             | 23,71               | 0,15            | 247,14             |
|                   | 22,76               | 0,13            | 237,46             | 23,96               | 0,17            | 201,11             |
| 50                | 27,11               | 0,17            | 206,03             | 23,69               | 0,17            | 188,99             |
|                   | 25,35               | 0,16            | 210,41             | 22,93               | 0,13            | 210,74             |
|                   | 22,31               | 0,14            | 233,86             | 22,99               | 0,23            | 191,33             |
|                   | 24,15               | 0,15            | 230,53             | 24,70               | 0,17            | 203,91             |
|                   | 24,56               | 0,16            | 192,16             | 18,68               | 0,19            | 162,92             |
|                   | 24,24               | 0,17            | 177,56             | 19,88               | 0,14            | 210,32             |
| IV sac+40% CDR Ca |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>F0</sub> (N) | ε <sub>F0</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>F0</sub> (N) | ε <sub>F0</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 30,41               | 0,15            | 279,97             | 23,68               | 0,23            | 165,71             |
|                   | 31,78               | 0,16            | 278,87             | 25,52               | 0,23            | 187,61             |
|                   | 28,08               | 0,21            | 197,34             | 21,97               | 0,35            | 220,05             |
|                   | 30,70               | 0,18            | 254,67             | 25,92               | 0,17            | 212,15             |
|                   | 37,72               | 0,17            | 314,17             | 24,63               | 0,20            | 187,28             |
|                   | 38,11               | 0,18            | 291,01             | 26,26               | 0,21            | 194,41             |
| 50                | 23,68               | 0,23            | 165,71             | 19,26               | 0,13            | 206,07             |
|                   | 25,52               | 0,23            | 187,61             | 19,14               | 0,13            | 175,11             |
|                   | 21,97               | 0,35            | 220,05             | 16,95               | 0,14            | 133,74             |
|                   | 25,92               | 0,17            | 212,15             | 26,56               | 0,20            | 166,18             |
|                   | 24,63               | 0,20            | 187,28             | 27,65               | 0,18            | 219,06             |
|                   | 26,26               | 0,21            | 194,41             | 30,67               | 0,20            | 239,33             |

Anexo I.D. Datos propiedades mecánicas tejido de manzana deshidratado 3 h.

| sin IV            |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 45,44               | 0,53            | 238,60             | 38,24               | 0,69            | 166,27             |
|                   | 44,00               | 0,52            | 235,36             | 34,38               | 0,67            | 181,51             |
|                   | 31,35               | 0,63            | 158,81             | 34,42               | 0,66            | 141,04             |
|                   | 34,39               | 0,56            | 178,11             | 32,30               | 0,70            | 137,83             |
|                   | 32,91               | 0,54            | 186,41             | 40,62               | 0,64            | 189,71             |
|                   | 32,65               | 0,56            | 189,75             | 39,02               | 0,55            | 190,38             |
| 50                | 26,01               | 0,87            | 88,08              | 29,07               | 0,83            | 104,97             |
|                   | 21,02               | 0,81            | 81,08              | 26,66               | 0,86            | 100,78             |
|                   | 25,75               | 0,79            | 87,05              | 16,03               | 0,71            | 66,56              |
|                   | 26,71               | 0,86            | 88,29              | 17,64               | 0,85            | 53,20              |
|                   | 30,84               | 0,83            | 103,18             | 31,00               | 0,85            | 106,91             |
|                   | 30,17               | 0,85            | 110,38             | 31,73               | 0,93            | 115,13             |
| IV sac            |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 32,94               | 0,46            | 135,64             | 21,14               | 0,36            | 117,76             |
|                   | 31,26               | 0,46            | 133,88             | 28,86               | 0,44            | 141,78             |
|                   | 20,20               | 0,54            | 109,29             | 32,83               | 0,41            | 159,20             |
|                   | 25,95               | 0,61            | 108,24             | 29,83               | 0,39            | 150,27             |
|                   | 17,43               | 0,58            | 69,38              | 23,83               | 0,48            | 100,59             |
|                   | 16,47               | 0,57            | 84,55              | 27,57               | 0,42            | 137,99             |
| 50                | 21,68               | 0,66            | 106,05             | 17,43               | 0,62            | 125,34             |
|                   | 22,36               | 0,64            | 96,51              | 15,08               | 0,70            | 69,31              |
|                   | 20,70               | 0,72            | 86,52              | 23,92               | 0,57            | 140,12             |
|                   | 26,17               | 0,70            | 87,79              | 22,13               | 0,54            | 98,65              |
|                   | 23,47               | 0,67            | 102,96             | 29,88               | 0,70            | 130,28             |
|                   | 25,76               | 0,63            | 96,61              | 27,46               | 0,77            | 130,74             |
| IV sac+20% CDR Ca |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 30,24               | 0,46            | 151,41             | 25,31               | 0,41            | 106,20             |
|                   | 28,50               | 0,35            | 140,85             | 26,46               | 0,44            | 105,29             |
|                   | 23,85               | 0,36            | 135,63             | 32,97               | 0,32            | 183,77             |
|                   | 19,92               | 0,37            | 99,66              | 30,78               | 0,30            | 177,00             |
|                   | 26,72               | 0,52            | 101,40             | 28,17               | 0,38            | 129,50             |
|                   | 27,25               | 0,56            | 116,59             | 32,43               | 0,36            | 163,74             |
| 50                | 26,75               | 0,77            | 68,77              | 25,34               | 0,58            | 105,00             |
|                   | 26,90               | 0,79            | 86,65              | 23,07               | 0,63            | 89,07              |
|                   | 30,08               | 0,69            | 150,20             | 21,58               | 0,56            | 97,88              |
|                   | 32,01               | 0,85            | 145,69             | 18,87               | 0,55            | 84,74              |
|                   | 21,24               | 0,65            | 85,79              | 23,28               | 0,61            | 111,60             |
|                   | 21,15               | 0,66            | 85,14              | 25,84               | 0,75            | 90,73              |
| IV sac+40% CDR Ca |                     |                 |                    |                     |                 |                    |
| T (°C)            | DO sac              |                 |                    | DO sac+Ca           |                 |                    |
|                   | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) | F <sub>FD</sub> (N) | ε <sub>FD</sub> | E <sub>0</sub> (N) |
| 40                | 26,97               | 0,43            | 138,35             | 28,77               | 0,54            | 124,10             |
|                   | 25,94               | 0,44            | 134,34             | 30,98               | 0,54            | 128,50             |
|                   | 26,10               | 0,44            | 116,39             | 27,67               | 0,66            | 105,46             |
|                   | 26,03               | 0,46            | 107,37             | 31,53               | 0,63            | 119,16             |
|                   | 32,33               | 0,40            | 179,80             | 26,96               | 0,59            | 96,26              |
|                   | 25,31               | 0,49            | 124,66             | 27,59               | 0,62            | 95,13              |
| 50                | 22,16               | 0,60            | 93,13              | 23,13               | 0,61            | 97,90              |
|                   | 28,96               | 0,61            | 121,52             | 26,52               | 0,65            | 79,71              |
|                   | 25,56               | 0,61            | 119,98             | 21,04               | 0,58            | 83,46              |
|                   | 22,70               | 0,64            | 94,67              | 26,56               | 0,59            | 80,52              |
|                   | 25,42               | 0,60            | 99,15              | 20,07               | 0,73            | 73,85              |
|                   | 22,75               | 0,69            | 92,43              | 20,59               | 0,55            | 90,96              |

Anexo I.E. ANOVA factorial para el ratio entre las propiedades mecánicas de manzana al término y al comienzo de cada tratamiento osmótico.

| EFFECTOS          | ratio $F_r$ |     | ratio $\epsilon_r$ |     | ratio $E_r$ |     |
|-------------------|-------------|-----|--------------------|-----|-------------|-----|
| <b>A: [Ca] SO</b> | 16,39       | *** | 330,80             | *** | 103,51      | *** |
| <b>B: [Ca] IV</b> | 27,49       | *** | 9,49               | **  | 15,74       | *** |
| <b>C: T</b>       | 32,84       | *** | 18,30              | *** | 0,24        | ns  |
| <b>AB</b>         | 0,77        | ns  | 0,02               | ns  | 19,58       | *** |
| <b>AC</b>         | 7,97        | **  | 9,81               | *** | 0,05        | ns  |
| <b>BC</b>         | 5,87        | **  | 19,16              | *** | 3,19        | *   |
| <b>ABC</b>        | 1,79        | ns  | 19,00              | *** | 3,22        | *   |

\*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$

## ANEXO II. Perfiles de Concentración



Anexo II.A. Datos experimentales de perfiles de concentración de muestras tratadas con una disolución de sacarosa de 55Brix.

| t<br>(h) | d<br>(mm) | x <sup>w</sup><br>(g/g) | x <sup>ss</sup><br>(g/g) | t<br>(h) | d<br>(mm) | x <sup>w</sup><br>(g/g) | x <sup>ss</sup><br>(g/g) |
|----------|-----------|-------------------------|--------------------------|----------|-----------|-------------------------|--------------------------|
| 0,5      | 0,5       | 0,698                   | 0,277                    | 3        | 0,5       | 0,574                   | 0,411                    |
|          | 1,6       | 0,812                   | 0,159                    |          | 1,4       | 0,775                   | 0,201                    |
|          | 2,6       | 0,833                   | 0,139                    |          | 2,3       | 0,835                   | 0,141                    |
|          | 3,7       | 0,837                   | 0,139                    |          | 3,2       | 0,858                   | 0,126                    |
|          | 4,7       | 0,837                   | 0,141                    |          | 4,1       | 0,862                   | 0,119                    |
|          | 5,7       | 0,835                   | 0,138                    |          | 5,1       | 0,864                   | 0,117                    |
|          | 6,8       | 0,836                   | 0,138                    |          | 6,0       | 0,866                   | 0,117                    |
|          | 7,8       | 0,835                   | 0,138                    |          | 6,9       | 0,866                   | 0,117                    |
|          | 8,9       | 0,836                   | 0,141                    |          | 7,8       | 0,866                   | 0,114                    |
|          | 9,9       | 0,835                   | 0,138                    |          | 8,8       | 0,866                   | 0,114                    |
| fresco   | 10,4      | 0,836                   | 0,138                    | fresco   | 9,2       | 0,870                   | 0,109                    |
| 1        | 0,5       | 0,686                   | 0,287                    | 9        | 0,4       | 0,544                   | 0,432                    |
|          | 1,5       | 0,837                   | 0,135                    |          | 1,3       | 0,693                   | 0,267                    |
|          | 2,6       | 0,859                   | 0,118                    |          | 2,1       | 0,758                   | 0,197                    |
|          | 3,6       | 0,862                   | 0,116                    |          | 2,9       | 0,807                   | 0,169                    |
|          | 4,6       | 0,864                   | 0,113                    |          | 3,8       | 0,825                   | 0,153                    |
|          | 5,6       | 0,863                   | 0,112                    |          | 4,6       | 0,838                   | 0,141                    |
|          | 6,7       | 0,863                   | 0,113                    |          | 5,4       | 0,845                   | 0,135                    |
|          | 7,7       | 0,864                   | 0,113                    |          | 6,3       | 0,848                   | 0,131                    |
|          | 8,7       | 0,866                   | 0,111                    |          | 7,1       | 0,848                   | 0,129                    |
|          | 9,7       | 0,864                   | 0,111                    |          | 7,9       | 0,849                   | 0,129                    |
| fresco   | 10,3      | 0,873                   | 0,109                    | fresco   | 8,4       | 0,859                   | 0,124                    |
| 1,5      | 0,5       | 0,643                   | 0,336                    | 24       | 0,4       | 0,501                   | 0,471                    |
|          | 1,4       | 0,815                   | 0,161                    |          | 1,2       | 0,624                   | 0,342                    |
|          | 2,3       | 0,850                   | 0,127                    |          | 1,9       | 0,694                   | 0,262                    |
|          | 3,3       | 0,858                   | 0,123                    |          | 2,7       | 0,749                   | 0,230                    |
|          | 4,2       | 0,860                   | 0,114                    |          | 3,5       | 0,784                   | 0,188                    |
|          | 5,1       | 0,860                   | 0,115                    |          | 4,3       | 0,806                   | 0,170                    |
|          | 6,1       | 0,863                   | 0,115                    |          | 5,0       | 0,823                   | 0,157                    |
|          | 7,0       | 0,863                   | 0,116                    |          | 5,8       | 0,835                   | 0,143                    |
|          | 7,9       | 0,863                   | 0,115                    |          | 6,6       | 0,842                   | 0,140                    |
|          | 8,8       | 0,862                   | 0,115                    |          | 7,3       | 0,842                   | 0,141                    |
| fresco   | 9,3       | 0,863                   | 0,120                    | fresco   | 7,7       | 0,872                   | 0,113                    |
| 2        | 0,5       | 0,639                   | 0,336                    | 33       | 0,4       | 0,506                   | 0,481                    |
|          | 1,5       | 0,809                   | 0,161                    |          | 1,2       | 0,652                   | 0,293                    |
|          | 2,4       | 0,853                   | 0,124                    |          | 2,0       | 0,725                   | 0,237                    |
|          | 3,4       | 0,864                   | 0,117                    |          | 2,8       | 0,769                   | 0,201                    |
|          | 4,4       | 0,866                   | 0,114                    |          | 3,6       | 0,795                   | 0,175                    |
|          | 5,4       | 0,867                   | 0,112                    |          | 4,4       | 0,819                   | 0,158                    |
|          | 6,3       | 0,869                   | 0,112                    |          | 5,2       | 0,825                   | 0,147                    |
|          | 7,3       | 0,868                   | 0,112                    |          | 6,0       | 0,832                   | 0,145                    |
|          | 8,3       | 0,869                   | 0,112                    |          | 6,8       | 0,834                   | 0,144                    |
|          | 9,3       | 0,867                   | 0,113                    |          | 7,6       | 0,827                   | 0,145                    |
| fresco   | 9,7       | 0,871                   | 0,112                    | fresco   | 8,0       | 0,873                   | 0,110                    |

Anexo II. Perfiles de Concentración

Anexo II.A. Datos experimentales de perfiles de concentración de muestras tratadas con una disolución de sacarosa de 55Brix+ 1%LaCa.

| t      | d    | x <sup>w</sup> | x <sup>ss</sup> | x <sup>Ca</sup> | t      | d    | x <sup>w</sup> | x <sup>ss</sup> | x <sup>Ca</sup> |
|--------|------|----------------|-----------------|-----------------|--------|------|----------------|-----------------|-----------------|
| (h)    | (mm) | (g/g)          | (g/g)           | (mg/g)          | (h)    | (mm) | (g/g)          | (g/g)           | (mg/g)          |
| 0,5    | 0,5  | 0,713          | 0,265           | 0,388           | 3      | 0,5  | 0,635          | 0,342           | 0,737           |
|        | 1,5  | 0,834          | 0,152           | 0,049           |        | 1,4  | 0,816          | 0,162           | 0,118           |
|        | 2,6  | 0,847          | 0,136           | 0,036           |        | 2,3  | 0,857          | 0,128           | 0,042           |
|        | 3,6  | 0,849          | 0,135           | 0,031           |        | 3,2  | 0,863          | 0,122           | 0,030           |
|        | 4,6  | 0,849          | 0,130           | 0,030           |        | 4,1  | 0,867          | 0,122           | 0,029           |
|        | 5,6  | 0,850          | 0,130           | 0,031           |        | 5,0  | 0,866          | 0,118           | 0,026           |
|        | 6,7  | 0,850          | 0,130           | 0,027           |        | 5,9  | 0,872          | 0,119           | 0,030           |
|        | 7,7  | 0,850          | 0,132           | 0,035           |        | 6,8  | 0,867          | 0,118           | 0,028           |
|        | 8,7  | 0,850          | 0,130           | 0,033           |        | 7,7  | 0,869          | 0,121           | 0,029           |
|        | 9,8  | 0,850          | 0,130           | 0,028           |        | 8,6  | 0,868          | 0,119           | 0,030           |
| fresco | 10,3 | 0,844          | 0,132           | 0,036           | fresco | 9,1  | 0,859          | 0,118           | 0,030           |
| 1      | 0,5  | 0,700          | 0,278           | 0,415           | 9      | 0,4  | 0,529          | 0,426           | 0,775           |
|        | 1,4  | 0,846          | 0,137           | 0,054           |        | 1,3  | 0,698          | 0,271           | 0,197           |
|        | 2,3  | 0,870          | 0,113           | 0,030           |        | 2,1  | 0,754          | 0,194           | 0,127           |
|        | 3,2  | 0,874          | 0,109           | 0,033           |        | 3,0  | 0,804          | 0,172           | 0,052           |
|        | 4,1  | 0,877          | 0,108           | 0,029           |        | 3,8  | 0,835          | 0,143           | 0,033           |
|        | 5,1  | 0,876          | 0,108           | 0,028           |        | 4,6  | 0,843          | 0,133           | 0,032           |
|        | 6,0  | 0,877          | 0,107           | 0,029           |        | 5,5  | 0,847          | 0,130           | 0,032           |
|        | 6,9  | 0,878          | 0,109           | 0,034           |        | 6,3  | 0,849          | 0,129           | 0,042           |
|        | 7,8  | 0,876          | 0,107           | 0,029           |        | 7,2  | 0,850          | 0,133           | 0,042           |
|        | 8,7  | 0,876          | 0,107           | 0,028           |        | 8,0  | 0,849          | 0,128           | 0,041           |
| fresco | 9,2  | 0,868          | 0,111           | 0,026           | fresco | 8,4  | 0,857          | 0,121           | 0,026           |
| 1,5    | 0,5  | 0,678          | 0,303           | 0,576           | 24     | 0,4  | 0,517          | 0,414           | 1,132           |
|        | 1,5  | 0,842          | 0,137           | 0,067           |        | 1,1  | 0,667          | 0,281           | 0,369           |
|        | 2,4  | 0,877          | 0,112           | 0,032           |        | 1,9  | 0,739          | 0,228           | 0,156           |
|        | 3,4  | 0,880          | 0,108           | 0,031           |        | 2,7  | 0,761          | 0,195           | 0,093           |
|        | 4,4  | 0,880          | 0,106           | 0,027           |        | 3,4  | 0,782          | 0,172           | 0,058           |
|        | 5,3  | 0,881          | 0,107           | 0,028           |        | 4,2  | 0,803          | 0,162           | 0,048           |
|        | 6,3  | 0,878          | 0,105           | 0,023           |        | 4,9  | 0,812          | 0,155           | 0,037           |
|        | 7,3  | 0,880          | 0,107           | 0,028           |        | 5,7  | 0,820          | 0,156           | 0,033           |
|        | 8,2  | 0,880          | 0,108           | 0,029           |        | 6,5  | 0,819          | 0,154           | 0,030           |
|        | 9,2  | 0,881          | 0,107           | 0,031           |        | 7,2  | 0,824          | 0,149           | 0,032           |
| fresco | 9,7  | 0,880          | 0,104           | 0,025           | fresco | 7,6  | 0,858          | 0,119           | 0,015           |
| 2      | 0,5  | 0,647          | 0,348           | 0,517           | 33     | 0,4  | 0,496          | 0,506           | 1,070           |
|        | 1,4  | 0,817          | 0,158           | 0,075           |        | 1,1  | 0,618          | 0,442           | 0,462           |
|        | 2,3  | 0,854          | 0,128           | 0,037           |        | 1,8  | 0,698          | 0,288           | 0,201           |
|        | 3,2  | 0,859          | 0,124           | 0,032           |        | 2,6  | 0,746          | 0,213           | 0,124           |
|        | 4,1  | 0,862          | 0,121           | 0,025           |        | 3,3  | 0,778          | 0,190           | 0,103           |
|        | 5,0  | 0,863          | 0,120           | 0,033           |        | 4,1  | 0,790          | 0,183           | 0,080           |
|        | 5,9  | 0,863          | 0,119           | 0,028           |        | 4,8  | 0,808          | 0,164           | 0,073           |
|        | 6,8  | 0,862          | 0,119           | 0,028           |        | 5,5  | 0,816          | 0,158           | 0,070           |
|        | 7,7  | 0,864          | 0,118           | 0,023           |        | 6,3  | 0,813          | 0,153           | 0,064           |
|        | 8,6  | 0,864          | 0,118           | 0,027           |        | 7,0  | 0,806          | 0,159           | 0,054           |
| fresco | 9,0  | 0,866          | 0,118           | 0,022           | fresco | 7,4  | 0,863          | 0,115           | 0,027           |

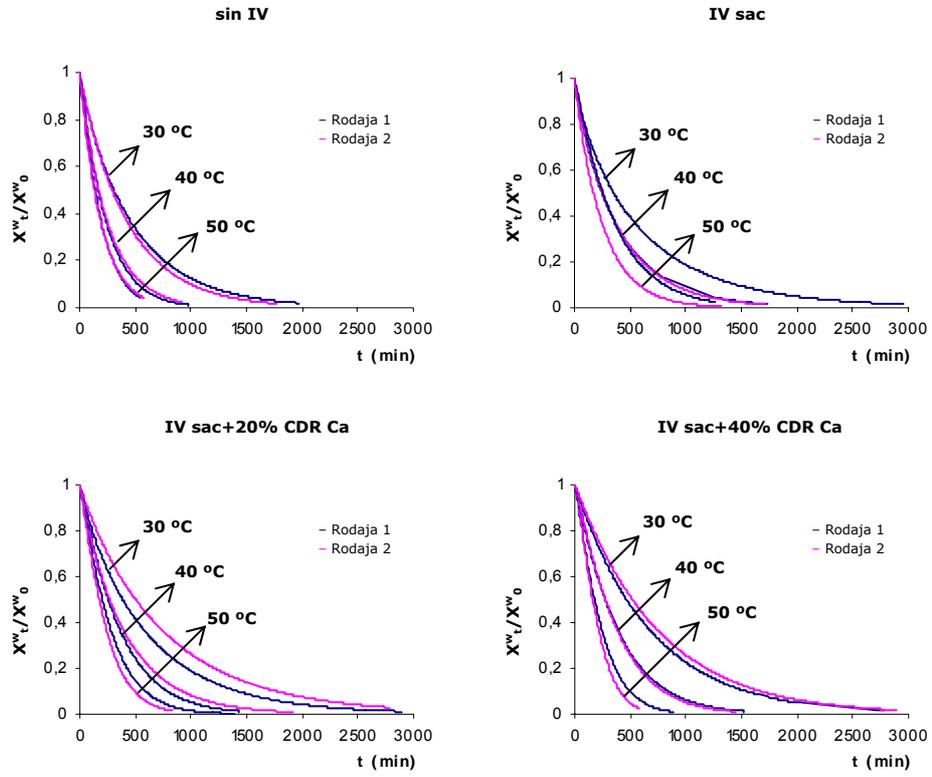
## ANEXO III. *Secado por Aire Caliente*



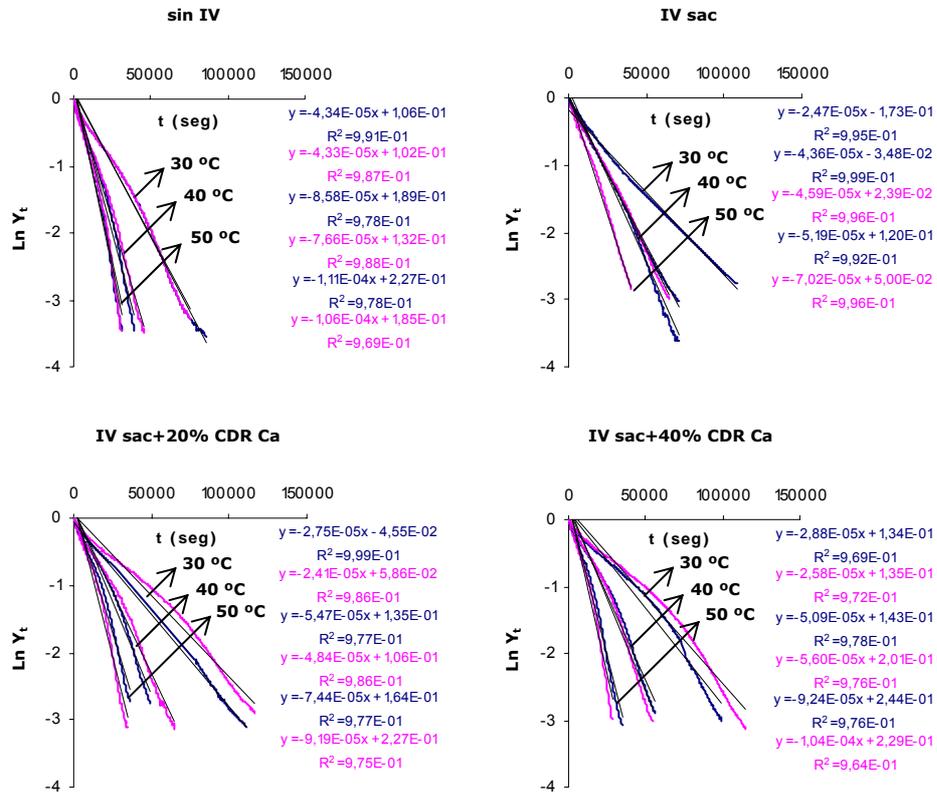
Anexo III.A. Condiciones de secado y composición de la materia prima.

| sin IV                   |            |                         |                          |                                    |                                      |                                       |  |
|--------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| T <sub>sec</sub><br>(°C) | v<br>(m/s) | φ <sub>amb</sub><br>(%) | T <sub>amb</sub><br>(°C) | M <sup>o</sup> <sub>0</sub><br>(g) | x <sup>w</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | z <sup>ss</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | x <sup>Ca</sup> <sub>0</sub><br>(mg/g) |
| 30                       | 4,0        | 35,0                    | 27,8                     | 32,566                             | 0,8575                               | 0,126                                 | 0,028                                  |
|                          | 3,8        | 25,0                    | 24,4                     | 34,914                             | 0,8544                               | 0,132                                 |  |
| 40                       | 3,9        | 28,6                    | 26,7                     | 32,008                             | 0,8662                               | 0,125                                 |  |
|                          | 3,9        | 23,0                    | 25,8                     | 32,097                             | 0,8620                               | 0,123                                 |  |
| 50                       | 3,8        | 23,4                    | 25,5                     | 34,740                             | 0,8452                               | 0,138                                 |  |
|                          | 3,8        | 42,9                    | 26,3                     | 35,350                             | 0,8572                               | 0,128                                 |  |
| IV sac                   |            |                         |                          |                                    |                                      |                                       |  |
| T <sub>sec</sub><br>(°C) | v<br>(m/s) | φ <sub>amb</sub><br>(%) | T <sub>amb</sub><br>(°C) | M <sup>o</sup> <sub>0</sub><br>(g) | x <sup>w</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | z <sup>ss</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | x <sup>Ca</sup> <sub>0</sub><br>(mg/g) |
| 30                       | 3,6        | 57,0                    | 28,3                     | 48,482                             | 0,8470                               | 0,151                                 | 0,024                                  |
|                          | 3,6        | 54,0                    | 27,1                     | 45,065                             | 0,8282                               | 0,157                                 |  |
| 40                       | 3,7        | 50,5                    | 27,4                     | 46,548                             | 0,8449                               | 0,143                                 |  |
|                          | 3,6        | 38,0                    | 27,0                     | 42,203                             | 0,8394                               | 0,141                                 |  |
| 50                       | 3,7        | 50,1                    | 26,4                     | 40,823                             | 0,8394                               | 0,143                                 |  |
|                          | 3,5        | 52,5                    | 29,4                     | 47,895                             | 0,8316                               | 0,170                                 |  |
| IV sac+20% CDR Ca        |            |                         |                          |                                    |                                      |                                       |  |
| T <sub>sec</sub><br>(°C) | v<br>(m/s) | φ <sub>amb</sub><br>(%) | T <sub>amb</sub><br>(°C) | M <sup>o</sup> <sub>0</sub><br>(g) | x <sup>w</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | z <sup>ss</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | x <sup>Ca</sup> <sub>0</sub><br>(mg/g) |
| 30                       | 3,6        | 54,9                    | 28,9                     | 35,582                             | 0,8391                               | 0,140                                 | 1,21                                   |
|                          | 3,6        | 56,1                    | 28,7                     | 39,104                             | 0,8563                               | 0,128                                 |  |
| 40                       | 3,7        | 40,3                    | 28,7                     | 40,843                             | 0,8689                               | 0,117                                 |  |
|                          | 3,5        | 48,1                    | 27,7                     | 47,727                             | 0,8539                               | 0,128                                 |  |
| 50                       | 3,4        | 56,3                    | 28,9                     | 42,623                             | 0,8497                               | 0,135                                 |  |
|                          | 3,4        | 53,0                    | 29,1                     | 49,481                             | 0,8481                               | 0,133                                 |  |
| IV sac+40% CDR Ca        |            |                         |                          |                                    |                                      |                                       |  |
| T <sub>sec</sub><br>(°C) | v<br>(m/s) | φ <sub>amb</sub><br>(%) | T <sub>amb</sub><br>(°C) | M <sup>o</sup> <sub>0</sub><br>(g) | x <sup>w</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | z <sup>ss</sup> <sub>0</sub><br>(g/g) | x <sup>Ca</sup> <sub>0</sub><br>(mg/g) |
| 30                       | 3,6        | 54,3                    | 27,5                     | 36,576                             | 0,8598                               | 0,116                                 | 2,8                                    |
|                          | 3,6        | 55,2                    | 28,8                     | 45,969                             | 0,8610                               | 0,122                                 |  |
| 40                       | 3,5        | 56,8                    | 28,4                     | 37,940                             | 0,8419                               | 0,137                                 |  |
|                          | 3,5        | 58,2                    | 28,0                     | 43,387                             | 0,8683                               | 0,113                                 |  |
| 50                       | 3,4        | 51,3                    | 28,8                     | 49,636                             | 0,8434                               | 0,133                                 |  |
|                          | 3,4        | 54,1                    | 27,0                     | 35,720                             | 0,8547                               | 0,126                                 |  |

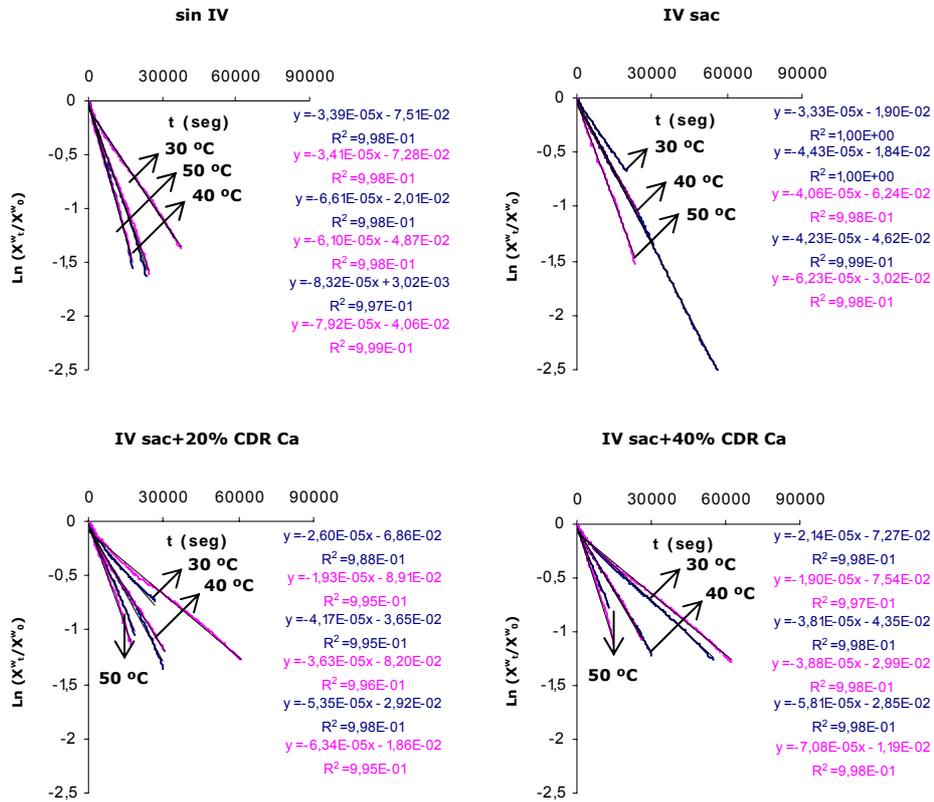
Anexo III.B. Curvas de secado por aire caliente a diferentes temperaturas.



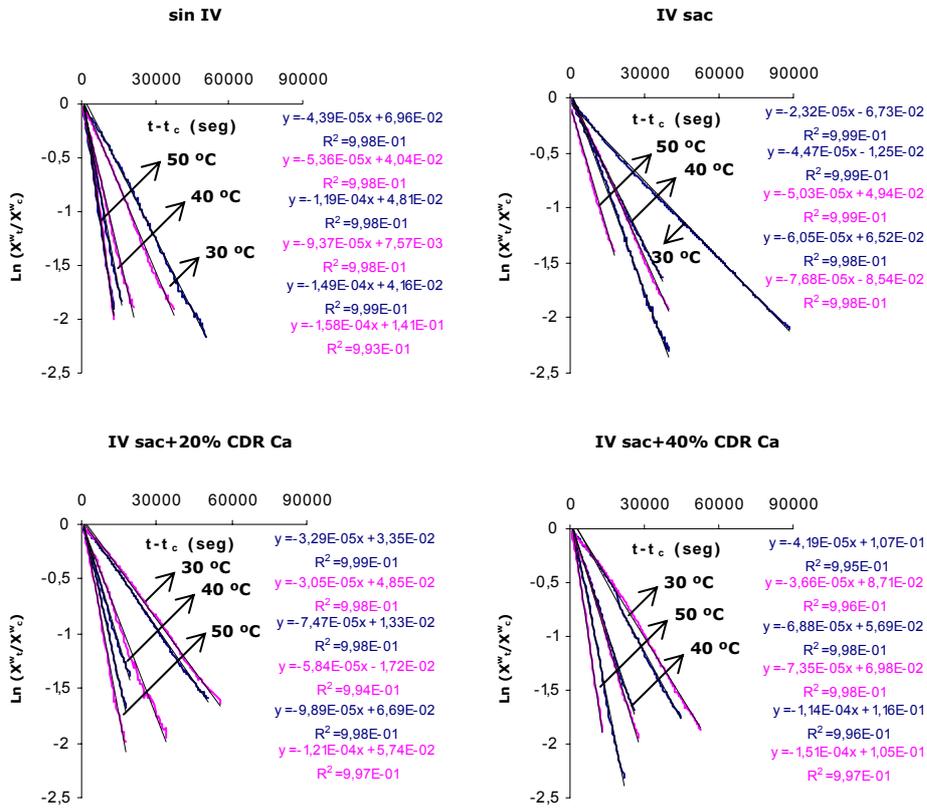
Anexo III.C. Modelización de los datos experimentales mediante el modelo difusional de Fick (ecuación IV.28) en el intervalo de aplicación.



Anexo III.D. Modelización de los datos experimentales mediante el modelo exponencial (ecuación IV.29) en el primer tramo de aplicación.



Anexo III.D. Modelización de los datos experimentales mediante el modelo exponencial (ecuación IV.29) en el segundo tramo de aplicación.

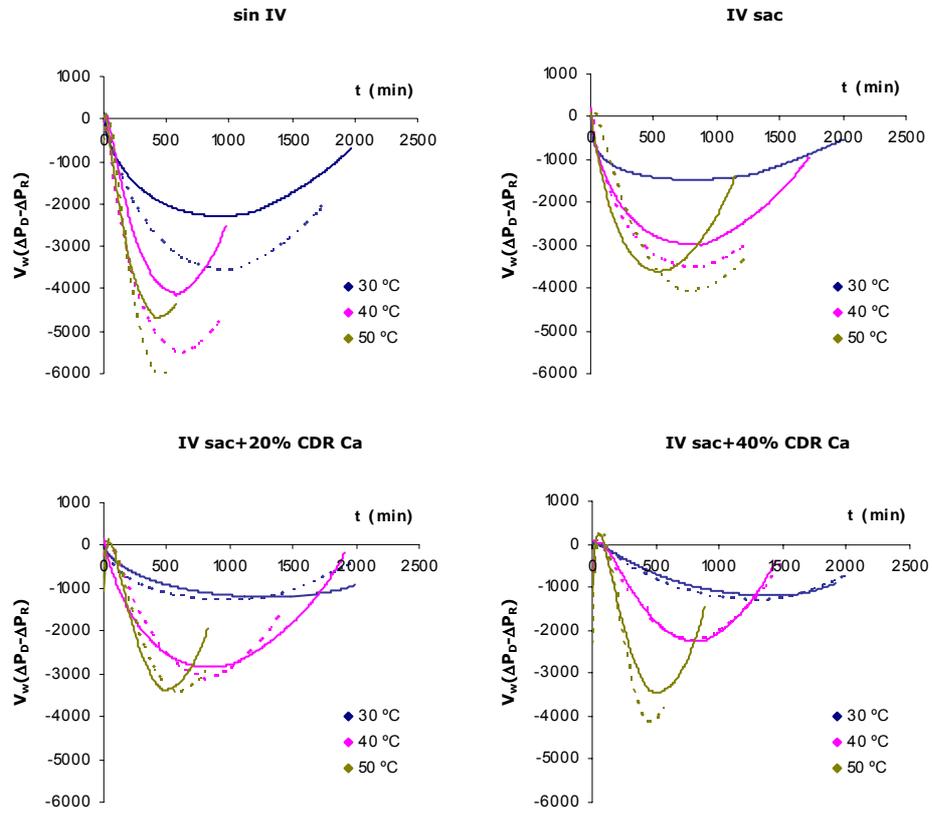


Anexo III.E. Valores del cociente F correspondientes al ANOVA multifactorial de los parámetros cinéticos de secado.

| EFFECTOS          | $D_e$ ( $m^2/s$ , $\times 10^{10}$ ) |     | $K_1$ ( $h^{-1}$ ) |     | $K_2$ ( $h^{-1}$ ) |     | $t_c$ (h) |     | $X_c^w$ |    |
|-------------------|--------------------------------------|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|-----------|-----|---------|----|
| <b>A: T</b>       | 135,12                               | *** | 72,38              | *** | 75,40              | *** | 110,46    | *** | 3,25    | ns |
| <b>C: [Ca] IV</b> | 25,74                                | *** | 14,81              | *** | 18,95              | *** | 19,28     | *** | 7,11    | ** |
| <b>AB</b>         | 2,74                                 | ns  | 2,23               | ns  | 2,24               | ns  | 25,70     | *** | 6,48    | ** |

\*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$

Anexo III.F. Evolución de la energía molar empleada en deformar la estructura durante el secado a diferentes temperaturas.





## ANEXO IV. Rehidratación



Anexo IV.A. Valores del cociente F correspondientes al ANOVA multifactorial de los parámetros cinéticos de rehidratación.

| EFFECTOS   | $k_1$ (min/g) |     | $k_2$ (g <sup>-1</sup> ) |     | M° (g) |     | A     |     | B     |     |
|------------|---------------|-----|--------------------------|-----|--------|-----|-------|-----|-------|-----|
| A: T       | 18,24         | *** | 1,1                      | ns  | 1,11   | ns  | 6,74  | **  | 4,69  | *   |
| C: [Ca] IV | 2,59          | ns  | 40,04                    | *** | 42,46  | *** | 31,11 | *** | 25,05 | *** |
| AB         | 3,68          | **  | 2,30                     | ns  | 2,14   | ns  | 7,00  | *** | 7,92  | *** |

\* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001

Anexo IV.B. Valores del cociente F correspondientes al ANOVA multifactorial de los índices de rehidratación.

| EFFECTOS          | WAC  |     | DHC  |     | RA    |     | CRA  |    |
|-------------------|------|-----|------|-----|-------|-----|------|----|
| <b>A: T</b>       | 0,64 | ns  | 1,20 | ns  | 0,47  | ns  | 1,18 | ns |
| <b>C: [Ca] IV</b> | 28,5 | *** | 8,44 | *** | 20,33 | *** | 4,37 | *  |
| <b>AB</b>         | 5,60 | *** | 3,85 | **  | 3,38  | **  | 1,20 | ns |

\* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001

Anexo IV.C. Valores del cociente F correspondientes al ANOVA multifactorial del ratio entre las propiedades mecánicas de manzana rehidratada y fresca.

| EFFECTOS          | $F_F/F_{F0}$ |     | $\delta_F/\delta_{F0}$ |     | $E_F/E_{F0}$ |     |
|-------------------|--------------|-----|------------------------|-----|--------------|-----|
| <b>A: T</b>       | 1,48         | ns  | 2,33                   | ns  | 4,20         | *   |
| <b>C: [Ca] IV</b> | 32,69        | *** | 12,94                  | *** | 56,46        | *** |
| <b>AB</b>         | 1,65         | ns  | 6,74                   | *** | 3,97         | **  |

\* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001