UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Departamento de Tecnología de Alimentos

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SECADO EN PARÁMETROS DE CALIDAD RELACIONADOS CON LA ESTRUCTURA Y EL COLOR DE MANZANA Y FRESA DESHIDRATADAS

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Carolina Contreras Monzón

Dirigida por:

Nuria Martínez Navarrete

Mª Eugenia Martín Esparza

Valencia, 2006

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

LA DRA. NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE, CATEDRÁTICA DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS, Y LA DRA. Mª EUGENIA MARTÍN ESPARZA, PROFESORA TITULAR DE ESCUELA UNIVERSITARIA DEL MISMO DEPARTAMENTO,

CONSIDERAN: que la memoria titulada **INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SECADO EN PARÁMETROS DE CALIDAD RELACIONADOS CON LA ESTRUCTURA Y EL COLOR DE MANZANA Y FRESA DESHIDRATADAS,** que presenta Dña. Carolina Contreras Monzón para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Politécnica de Valencia, y que ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, reúne las condiciones adecuadas para constituir su tesis doctoral, por lo que AUTORIZAN a la interesada su presentación.

Valencia a 07 de Febrero de 2006

Fdo.: Nuria Martínez Navarrete
Directora de la tesis

Fdo.: Mª Eugenia Martín Esparza
Directora de la tesis

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directoras por su incondicional apoyo, por la confianza que han depositado en mí, por todo el tiempo que compartimos y sobre todo por su amistad.

A cada uno de los profesores y personal del DTA, por su aporte en este camino de crecimiento.

A la Dra. Amparo Chiralt, que junto con mis directoras, me dio la bienvenida a esta casa de estudio, llenándome de ilusión y de ganas para comenzar este trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por el financiamiento mediante los proyectos AGL2002-01793 y AGL2005-05994.

A mis compañeros y amigos del DTA, curiosa y alegre mezcla cultural entre España, Chile, Colombia, México, Uruguay y Costa Rica, quienes me han acogido, apoyado y acompañado durante todos estos años llenando mis días con alegres momentos.

Y a todos aquellos que han estado junto a mí durante este proyecto de vida...

A mi Patria
y a mi Familia

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de la temperatura del aire de secado, de la aplicación de microondas y del pre-tratamiento de impregnación a vacío o deshidratación osmótica con pulso de vacío en la cinética de deshidratación y rehidratación de manzana y fresa, así como algunas características relacionadas con la estructura y el color de las muestras deshidratadas y rehidratadas. En relación al efecto de la **temperatura del aire de secado**, se ha observado que las muestras de manzana sometidas a un tratamiento de secado por aire a 50ºC se deshidratan más rápidamente que a 30ºC, lo que a su vez conlleva un menor pardeamiento del producto. Además, la mayor temperatura del aire provoca un mayor cambio en la solubilidad de las pectinas relacionado con un incremento de la fracción hidrosoluble y una disminución de la oxalato soluble y de la pectina residual, que hace que las muestras deshidratadas presenten una mayor resistencia mecánica. La **aplicación de microondas** al secado por aire caliente provoca una gran disminución del tiempo de proceso y lleva asociado un cambio aún mayor de la solubilidad de las pectinas en el mismo sentido que el aumento de la temperatura del aire de secado. Por lo tanto, de igual forma, al aplicar microondas tanto la manzana como la fresa deshidratadas muestran mayor resistencia mecánica y además, en el caso de la fresa, se observa un mejor mantenimiento de la forma. Sin embargo, el daño estructural asociado a la deshidratación se refleja en una menor resistencia de las correspondientes muestras rehidratadas y también en una menor capacidad de retención de la fase líquida. Por otra parte, los tratamientos con microondas inducen un aumento de la luminosidad de la fresa, que ve disminuido su contenido en antocianinas. El **pre-tratamiento** de las muestras por impregnación a vacío o por deshidratación osmótica con pulso de vacío supone una mayor duración del proceso de secado sólo por aire, pero no afecta significativamente al tiempo requerido en un secado combinado con microondas. No obstante, en ambos casos se promueve una mayor solubilización péctica, que junto con el aumento del contenido en azúcar confiere muestras deshidratadas una mayor resistencia mecánica. A su vez, el azúcar añadido durante el pre-tratamiento osmótico de la fresa es responsable de un mejor comportamiento mecánico después de la rehidratación y contribuye a una menor disminución del volumen con la deshidratación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la impregnación a vacío de la manzana incrementa la traslucidez y acentúa los cambios de color que ocurren durante la deshidratación, mientras que el pre-tratamiento osmótico de la fresa no afecta significativamente al color. En base a todo lo anterior, para la obtención de manzana o fresa deshidratadas con alta resistencia mecánica, sería recomendable el pre-tratamiento de las muestras y la aplicación de microondas, aunque habría un mayor cambio de color en estos casos, especialmente en la manzana. A mayor cantidad de azúcar introducido con dicho pre-tratamiento, mayor resistencia de las muestras a la fractura, pero también mayor probabilidad de que el producto se encuentre en estado gomoso. Si el objetivo es obtener un producto que presente buenas características después de la rehidratación, también sería recomendable el pre-tratamiento, especialmente el de deshidratación osmótica, pero no lo sería tanto la aplicación de microondas.

SUMMARY

The influence of air temperature, microwave application and vacuum impregnation or pulsed vacuum osmotic dehydration as pre-treatments on convective drying and rehydration kinetics of apple and strawberry and also on some characteristics of the dried and rehydrated samples has been studied. It was observed that air drying at 50ºC was faster than this at 30ºC, which implies a lower degree of sample's browning. Also, the higher air temperature induces a greater change on the pectin solubility, as a result of an increase on the water soluble fraction and a decrease on both the oxalate soluble fraction and the residual pectins, which implies a higher mechanical resistance of the dried samples. Microwave application to hot air drying provokes a great reduction on process time and changes on pectin solubility similar but greater than those observed when increasing the air temperature on the convective drying. Hence, when applying microwaves, dried strawberry and apple showed a higher mechanical resistance and moreover, strawberry kept better the initial shape. However, the structural damage associated to dehydration is reflected on the lower mechanical resistance of the corresponding rehydrated samples and also in a lower capacity to retain the liquid phase. On the other hand, microwave application induces an increase in luminosity of the strawberry, which shows an anthocyanin content loss. Related to pre-treatments, vacuum impregnation of apple increases translucency and and remarks the colour changes that take place during drying, although the osmotic pre-treatment did not affect significantly its colour. Both kinds of pre-treatments implied higher process times when using convective drying but no significant differences were found when applying microwaves. Nevertheless, both promoted pectic solubilization which, together with the higher sugar content when dried, could explain the higher mechanical resistance observed on the pre-treated samples. At the same time, the sugar added during the osmotic pre-treatment contributes to a better mechanical response of the tissue when rehydrated and to a lower decrease on the sample volume after drying. Taking into account all these considerations, it is recommended to use these pre-treatments and microwave application to hot air drying in order to obtain dried apple or strawberry with a high mechanical resistance, although colour changes would be greater in these cases, especially in apple. The higher the sugar introduced on the product with the pre-treatment, the higher the resistance of the dried fruit to fracture, but there is also a higher probability for obtaining a product at rubbery state. If the objective of the process is mainly to obtain a product with good response to further rehydration, osmotic pre-treatment is recommended as well, but not microwave application to convective drying.

RESUM

S'ha estudiat la influència de la temperatura de l'aire d'assecatge, de l'aplicació de microones i del pre-tractament d'impregnació a buit o deshidratació osmòtica amb pols de buit en la cinètica de deshidratació i rehidratació de poma i maduixa, així com algunes característiques relacionades amb l'estructura i el color de les mostres deshidratades i rehidratades. En relació a aquest efecte de la **temperatura de l'aire d'assecatge**, s'ha observat que les mostres de poma sotmeses a un tractament d'assecatge per aire a 50ºC es deshidraten més ràpidament que a 30ºC, la qual cosa comporta un menor enfosquiment del producte. A més, la major temperatura de l'aire provoca un major canvi en la solubilitat de les pectines relacionat amb un increment de la fracció hidrosoluble i una disminució de l'oxalat soluble i de la pectina residual, que fa que les mostres deshidratades presenten una major resistència mecànica. **L'aplicació de microones** a l'assecatge per aire calent provoca una gran disminució del temps de procés i porta associat un canvi encara major de la solubilitat de les pectines en el mateix sentit que l'augment de la temperatura de l'aire d'assecatge. Per tant, de la mateixa forma, a l'aplicar microones tant la poma com la maduixa deshidratades mostren major resistència mecànica i a més, en el cas de la maduixa, s'observa un millor manteniment de la forma. No obstant, el dany estructural associat a la deshidratació es reflecteix en una menor resistència de les corresponents mostres rehidratades i també en una menor capacitat de retenció de la fase líquida. D'altra banda, els tractaments amb microones indueixen un augment de la lluminositat de la maduixa, que veu disminuït el seu contingut en antocians. El **pre-tractament** de les mostres per impregnació a buit o per deshidratació osmòtica amb pols de buit suposa una major duració del procés d'assecatge només per aire, però no afecta significativament el temps requerit en un assecatge combinat amb microones. No obstant, en ambdós casos es promou una major solubilització péctica, que junt amb l'augment del contingut en sucre confereix mostres deshidratades una major resistència mecànica. Al seu torn, el sucre afegit durant el pre-tractament osmòtic de la maduixa és responsable d'un millor comportament mecànic després de la rehidratació i contribueix a una menor disminució del volum amb la deshidratació. No obstant, cal tindre en compte que la impregnació a buit de la poma incrementa la translucidesa i accentua els canvis de color que ocorren durant la deshidratació, mentre que el pre-tractament osmòtic de la maduixa no afecta significativament el color. Basant-se en tot l'anterior, per a l'obtenció de poma o maduixa deshidratades amb alta resistència mecànica, seria recomanable el pre-tractament de les mostres i l'aplicació de microones, encara que hi hauria un major canvi de color en aquestos casos, especialment en la poma. A major quantitat de sucre introduït amb tal pre-tractament, major resistència de les mostres a la fractura, però també major probabilitat que el producte es trobe en estat gomós. Si l'objectiu és obtindre un producte que present bones característiques després de la rehidratació, també seria recomanable el pre-tractament, especialment el de deshidratació osmòtica, però no ho seria tant l'aplicació de microones.

Índice de contenidos

I. Justificación e interés del estudio 1

II. Introducción 7

II.1. El proceso de secado en los alimentos 9

II.1.1. El secado por convección 11

II.1.2. Calentamiento por microondas 12

II.1.3. Secado combinado convección-microondas 15

II.2. Mecanismos y cinética de secado 17

II.2.1. Modelización de las curvas de secado. Ecuaciones para la transferencia de materia 19

II.3. La calidad en los alimentos deshidratados 22

II.3.1. Importancia del color en los alimentos 22

II.3.2. La textura en los alimentos 25

II.3.2.1. Las pectinas 26

II.3.2.2. Transición vítrea en la fracción líquida de un alimento 29

II.3.3. Cambios en el volumen de los alimentos debidos a la deshidratación 31

II.3.4. La rehidratación de los productos deshidratados 32

II.3.4.1. Modelización de la rehidratación 33

II.4. Aplicación de tratamientos previos al secado 35

II.4.1. La impregnación a vacío de alimentos 35

II.4.2. La deshidratación osmótica de alimentos 36

II.5. El mercado de las frutas deshidratadas 39

III. Objetivos y plan de trabajo 43

IV. Estudios en manzana (var. Granny Smith) 49

IV.1. Aspectos generales sobre la manzana 51

IV.2. Materiales y métodos 52

IV.2.1. Materia prima 53

IV.2.2. Preparación de las muestras deshidratadas 53

IV.2.2.1. Tratamientos de secado 53

IV.2.2.2. Acondicionamiento del nivel de humedad de las muestras 55

IV.2.3. Análisis composicional de la materia prima y de las muestras deshidratadas 55

IV.2.3.1. Determinación de la humedad 55
IV.2.3.2. Determinación del contenido en sólidos solubles 56
IV.2.3.3. Determinación de la actividad del agua 56
IV.2.3.4. Determinación del pH 56
IV.2.3.5. Cuantificación de las fracciones pécticas 57
IV.2.4. Caracterización física de la materia prima y de las muestras deshidratadas 60
IV.2.4.1. Análisis de las propiedades ópticas 60
IV.2.4.2. Análisis de las propiedades mecánicas 63
IV.2.4.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea 64
IV.2.5. Estudio de la rehidratación de las rodajas de manzana deshidratadas 64
IV.2.5.1. Análisis de las propiedades ópticas y mecánicas de las muestras rehidratadas 65
IV.2.5.2. Capacidad de retención de la fase líquida 65
IV.2.6. Análisis estadístico 66
IV.3 Resultados y discusión 67
IV.3.1. Caracterización de la materia prima y evaluación del pre-tratamiento de impregnación a vacío 67
IV.3.2. Efecto de las condiciones de secado en la velocidad del proceso 73
IV.3.3. Modelización de las curvas de secado de rodaja de manzana 81
IV.3.3.1. Secado por aire caliente 81
IV.3.3.2. Secado combinado aire caliente y microondas 89
IV.3.4. Influencia del método de secado en algunos parámetros de calidad 92
IV.3.4.1. Composición péctica de la manzana deshidratada 93
IV.3.4.2. Propiedades mecánicas de la manzana deshidratada 95
IV.3.4.3. Temperatura de transición vítrea de la manzana deshidratada 100
IV.3.4.4. Propiedades ópticas de la manzana deshidratada 105
IV.3.5. Comportamiento de las muestras deshidratadas frente a la rehidratación 112
IV.3.5.1. Modelización de la cinética de rehidratación 118
IV.3.5.2. Capacidad de retención de la fase líquida 124
IV.3.5.3. Propiedades mecánicas de la manzana rehidratada 127
IV.3.5.4. Propiedades ópticas de la manzana rehidratada 130

V. Estudios en fresa (var. Camarosa) 135
V.1. Aspectos generales sobre la fresa 137
V.2. Materiales y métodos 142
V.2.1. Materia prima 142
V.2.2. Tratamientos de secado 142
V.2.3. Análisis composicional de la materia prima y de las muestras deshidratadas 144
V.2.3.1. Cuantificación de las fracciones pécticas 144
V.2.3.2. Análisis de antocianinas 145
V.2.4. Caracterización física de la materia prima y de las muestras deshidratadas 146
V.2.4.1. Análisis de las propiedades ópticas 146
V.2.4.2. Análisis de las propiedades mecánicas 146
V.2.4.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea 147
V.2.4.4. Determinación del volumen de las muestras 147
V.2.5. Análisis estadístico 148
V.3. Resultados y discusión 149
V.3.1. Caracterización de la materia prima y de los cambios debidos al pre-tratamiento de deshidratación osmótica 149
V.3.2. Efecto de las condiciones de secado en la velocidad del proceso 154
V.3.3. Modelización de las curvas de secado de mitades de fresa 158
V.3.3.1. Secado por aire caliente 158
V.3.3.2. Secado combinado aire caliente y microondas 161
V.3.4. Influencia del método de secado en algunos parámetros de calidad de la fresa deshidratada 164
V.3.4.1. Cambios en la forma y en el volumen de la fresa deshidratada 164
V.3.4.2. Composición péctica de la fresa deshidratada 166
V.3.4.3. Propiedades mecánicas de la fresa deshidratada y fresa rehidratada 168
V.3.4.4. Temperatura de transición vítrea de la fresa deshidratada 173
V.3.4.5. Cambios en el color de la fresa debido al proceso de deshidratación 174

Índice de contenidos

VI. Conclusiones 181

VII. Bibliografía 187

VIII. Anexo 203

I. JUSTIFICACIÓN E INTERÉS DEL ESTUDIO

Las frutas constituyen un grupo de alimentos indispensable para nuestra salud y bienestar, especialmente por su aporte de fibra, vitaminas, minerales y sustancias de acción antioxidante (vitamina C, vitamina E, β-caroteno, licopeno, luteína, flavonoides, antocianinas, etc.). La gran diversidad de especies, con sus distintas propiedades sensoriales (sabor, aroma, color, textura, etc.) y la distinta forma de prepararlas, hacen de ellas productos de gran aceptación por parte de los consumidores.

Desde hace varios años se ha puesto gran interés en determinar los beneficios de la dieta en la salud y diferentes estudios ponen énfasis sobre los beneficios de los productos vegetales en la reducción del riesgo de diferentes enfermedades como el cáncer (Hennekens, 1986; Block *et al*., 1992), enfermedades cardiovasculares, cataratas y otras (Armstrong *et al*., 1975; Jacques *et al*., 1988; Mares-Perlman *et al*., 1995). Cada vez más, los consumidores muestran una mayor conciencia por su salud a la hora de seleccionar sus alimentos, aumentando el interés por consumir alimentos saludables, sin colesterol, bajos en grasa y sodio, con altos niveles de vitaminas, minerales y fibras. Esta tendencia se ha visto reforzada por las recomendaciones realizadas por diferentes organismos de gran impacto social, como la Organización Mundial de la Salud (OMS) o el Instituto Nacional del Cáncer de Estados Unidos. Juan Manuel Hidalgo, director de la asociación "5 al día", destaca las recomendaciones y beneficios de consumir cinco o más porciones al día de frutas y hortalizas con el fin de equilibrar el consumo de alimentos de origen animal (Hidalgo, 2005).

En España el consumo de fruta fresca sufrió un descenso paulatino desde 1987 hasta 1997, año en el que se estabilizó, empezando a aumentar de nuevo a partir del año 2000. No obstante, a pesar del incremento, aún estamos lejos de los baremos recomendados para conseguir una dieta equilibrada (aproximadamente 400 g/día según la OMS), por lo que aún es necesario aumentar la ingesta de frutas y hortalizas.

Una problemática que puede limitar el consumo de frutas es que, en general, se trata de productos con una estacionalidad muy marcada y con un alto contenido en agua que los hace muy perecederos. Además, los hábitos

más recientes de alimentación en lo que se refiere a la preferencia del consumidor por productos duraderos y "listos para comer" (comida rápida, compra de alimentos con una vida útil relativamente larga), debido al escaso tiempo disponible asociado a un sistema laboral intenso, han supuesto una barrera al consumo de fruta fresca (Olmedilla, 2002). En este sentido, el desarrollo de nuevos productos a base de fruta deshidratada, de alta calidad, con una vida útil razonable y atractivos para el consumidor, resultaría interesante para ampliar y diversificar su disponibilidad en el mercado.

El mercado de la fruta deshidratada, aunque con buenas perspectivas futuras, es aún modesto. La fruta deshidratada se ha comercializado tradicionalmente como postre y se ha empleado en repostería. Actualmente puede encontrarse en presentaciones individuales y familiares. También se emplea en la formulación de alimentos especialmente preparados para deportistas, mezclada con los cereales de desayuno, o incorporada en postres lácteos. Sin embargo, todavía es necesario mejorar la calidad y su uniformidad en la producción industrial, lo que depende no sólo del proceso de secado sino también de la calidad de la materia prima empleada, de las operaciones de pre-tratamiento previas a la propia deshidratación y de las condiciones de almacenamiento y distribución posterior del producto final.

Hasta hace unas décadas se investigaba sobre cómo lograr procesos de alto rendimiento, limitar los consumos de energía para reducir los costos, emplear los subproductos y aumentar la productividad. La calidad no era una prioridad. En épocas recientes, sin dejar de considerar los aspectos mencionados, se ha tomado la calidad del producto como factor determinante en la orientación a los consumidores y en consecuencia en las técnicas de producción industrial. Desde un punto de vista puramente tecnológico, la reducción de los daños irreversibles de diferente naturaleza que puede sufrir un alimento durante su elaboración hasta llegar al consumidor, puede lograrse si se escoge la técnica y las condiciones más adecuadas. Por tanto, en la consecución de este objetivo de mejorar la calidad del alimento deshidratado, es fundamental la optimización de las condiciones de la operación de deshidratación para conseguir no solamente la máxima eficacia y un suficiente

control del proceso, sino también unas determinadas características en el producto final relacionadas con el color, la textura, la actividad del agua, el valor nutritivo, etc.

El secado por aire caliente es desde hace muchos años la técnica elegida para deshidratar alimentos, pues ha resultado ser suficientemente eficiente y productiva, versátil y de fácil manejo gracias a las nuevas tecnologías. Sin embargo, la pérdida de funcionalidad en las membranas celulares ocasionada incluso a bajas temperaturas provoca cambios considerables en la calidad sensorial y nutricional de los productos (Spiess y Beshnilian, 1998). Algunos trabajos de investigación hacen referencia a las ventajas que ofrece el asistir con energía microondas al secado convectivo, asociadas al rápido calentamiento volumétrico del producto y su elevado poder de penetración (Feng y Tang, 1998; Funebo *et al*., 2000; Prothon *et al*., 2001; Torringa *et al*., 2001; Bilbao, 2002; Martín, 2002). La consecuente reducción en los tiempos de proceso permite obtener productos con mejores atributos de calidad, tales como el aroma y la capacidad de rehidratación (Funebo y Ohlsson, 1998), o el sabor, textura y valor nutricional (Giese, 1992). Desde este punto de vista, un proceso de secado que combine ambos métodos puede aunar las ventajas que proporciona cada uno de ellos.

Por otra parte, la aplicación de ciertos pre-tratamientos previos a la operación de secado, tales como la impregnación a vacío o la deshidratación osmótica (con o sin pulsos de vacío), podrían ayudar, al no llevarse a cabo a temperaturas elevadas y permitir la incorporación de solutos específicos en el producto poroso, a preservar o incluso favorecer la estabilidad así como ciertos atributos de calidad como el color, aroma, flavour o textura (Wrolstad *et al*., 1990; Álvarez *et al*., 1995; Fito *et al*., 2001; Torreggiani *et al*., 1998b; Chiralt *et al*. 1999).

En base a todo lo expuesto anteriormente, en la presente tesis doctoral se plantea evaluar la influencia de la aplicación de microondas combinada con el secado por aire caliente en muestras con o sin tratamientos osmóticos previos (impregnación a vacío y deshidratación osmótica), para la obtención de manzana y fresa deshidratada a bajos niveles de humedad. El estudio se ha

centrado en el análisis de la influencia de las condiciones del proceso de secado en la cinética del mismo y en algunos parámetros de calidad relacionados con la estructura y el color del producto final. Como parámetros relacionados con la estructura se han elegido la resistencia de las muestras deshidratadas a la deformación en un ensayo de punción, el contenido en las diferentes fracciones pécticas características, el estado físico, vítreo o gomoso, de la fracción líquida residual, el volumen y la capacidad de rehidratación. Respecto al color se ha cuantificado la reflectancia, la translucidez y, en el caso de las fresas, el contenido en antocianos. En este documento se incluye una introducción preliminar que persigue englobar los aspectos más relevantes relacionados con el tema. Seguidamente, se exponen los objetivos y el plan del trabajo realizado. Tanto los materiales y métodos empleados como los resultados obtenidos para cada fruta han sido presentado en capítulos diferentes (capítulos IV y V). Las conclusiones se han considerado en conjunto.

II. INTRODUCCIÓN

II.1. EL PROCESO DE SECADO EN LOS ALIMENTOS

El secado o deshidratación es una técnica de conservación de alimentos cuyo objetivo principal es la disminución de la actividad del agua de los mismos. Desde la antigüedad se ha reconocido que los alimentos con mayor contenido en humedad son los más perecederos, de tal manera que el control del contenido en agua es una herramienta para su conservación. Se ha observado también que diferentes alimentos con el mismo nivel de humedad pueden ser muy diferentes en su estabilidad por lo que se deben tener en cuenta además las interacciones del agua con otros componentes del alimento. En este sentido, un aumento de la estabilidad se relaciona con una depresión de la actividad del agua (a_w), de manera que este parámetro puede ser considerado como una medida indirecta de la disponibilidad del agua presente en el producto para participar en las reacciones de deterioro o en el crecimiento microbiano. La operación de deshidratación permite además reducir el coste de transporte y almacenamiento por la disminución del peso y volumen de los productos. Y en último término, puede ser una herramienta para el desarrollo de nuevos productos.

Si bien, como se ha comentado, el principal objetivo de la operación de secado es aumentar la estabilidad, el proceso en sí provoca ciertos cambios en los alimentos que deben tenerse en cuenta. La deshidratación de alimentos constituidos por células vegetales, tales como las frutas, supone una serie de cambios físicos, químicos y sensoriales como consecuencia del estrés térmico e hídrico al que se ve sometido el tejido vegetal, de morfología compleja, durante todo el proceso. La ruptura y la degradación de la lámina media, la separación y ruptura de las paredes celulares, la lisis del citoplasma, la pérdida de la funcionalidad de la membrana y el colapso estructural de las células (Moraga, 2002), pueden ocasionar cambios físicoquímicos tales como la cristalización de la celulosa, despolimerización y solubilización de pectinas, desnaturalización de proteínas, cambios en los sólidos solubles y en la capacidad de rehidratación, encogimiento, así como cambios en las propiedades mecánicas relacionadas con la textura (Crapiste, 2000). Los

cambios químicos contribuyen a la calidad final tanto de los productos deshidratados como de sus equivalentes reconstituidos, en lo referente al color, sabor, textura, viscosidad, velocidad de reconstitución, valor nutritivo y estabilidad en el almacenamiento. El grado en que ocurren estos cambios depende de la composición del alimento y de la severidad del método de secado. Las reacciones de oscurecimiento pueden deberse a acciones enzimáticas (por lo que se suele inactivarlas mediante tratamientos de escaldado) o pueden deberse a reacciones no enzimáticas, las cuales se aceleran cuando los alimentos se someten a altas temperaturas y el alimento posee una elevada concentración de grupos reactivos. Otra consecuencia de la deshidratación de los alimentos es la dificultad que presenta su rehidratación en el caso de que éste sea un objetivo deseado. Las causas son de origen físico y químico, teniendo en cuenta por una parte el encogimiento y daño celular ocasionado, y por otra, la desnaturalización de las proteínas ocasionada por el calor y la concentración de sales. En estas condiciones estas proteínas de las paredes celulares no son capaces de absorber de nuevo el agua tan fácilmente, perdiendo así el tejido la turgencia y alterando la textura que caracteriza a un determinado alimento. La pérdida parcial de componentes volátiles y de sabor es otro efecto de la deshidratación; por esta razón algunos métodos pretenden atrapar y condensar los vapores producidos en el secador y devolverlos al producto seco, aunque un control de la temperatura empleada puede evitar en gran medida la volatilización de estas sustancias.

Estos factores relacionados con la calidad del producto deben ser analizados cuando se va a diseñar una operación de deshidratación de alimentos, para así provocar un mínimo daño al alimento, sin olvidarse de otros aspectos más tecnológicos relacionados con la eficacia y el coste del proceso.

A nivel industrial, cuando el secado se hace por transmisión de calor al sólido húmedo, diversos son los tipos de secadores utilizados dependiendo de las características y propiedades físicas del producto húmedo y/o del procedimiento deseado para que ocurra dicha transmisión de calor. Entre ellos se encuentran:

- *Secadores directos*: se caracterizan por utilizar gases calientes para suministrar el calor en contacto directo con el alimento, fundamentalmente por convección, y arrastrar el líquido vaporizado. Ejemplo de este tipo son los secadores de horno o estufa, de bandejas o de armario, de túnel, de cinta transportadora, de torre o bandejas giratorias, de cascada, rotatorios, de lecho fluidizado, por arrastre neumático, por atomización.
- *Secadores indirectos*: el calor se transmite al alimento por conducción a través de la pared que lo contiene, eliminándose el líquido vaporizado independientemente del medio calefactor; entre ellos se encuentran los secadores de bandeja a vacío, por sublimación (liofilizadores), de tornillo sin fin, de rodillo.
- Otro tipo de secadores menos frecuentes son los *secadores por radiación*, en donde la energía se produce eléctricamente (infrarrojos) o por medio de refractarios únicamente calentados con gas, y los *secadores dieléctricos* y *por microondas*.

Los tipos de secadores de interés en este estudio son los secadores directos y por microondas, por lo que a continuación se hará un mayor énfasis en evaluar estos tipos de secado.

II.1.1. El secado por convección

Durante la deshidratación tiene lugar un transporte simultáneo de calor y materia. En los secadores convectivos el calor se transfiere al alimento mediante una corriente de aire caliente que además de transmitir el calor necesario para la evaporación del agua, es también el agente transportador del vapor de agua que se elimina del alimento (Fito *et al.*, 2001). Al calentar al producto por convección, el calor penetra hacia el interior del alimento a través de la superficie principalmente por conducción, mientras que la humedad debe salir a través de ella, por lo que el gradiente de temperatura es contrario al gradiente de humedad. En consecuencia, únicamente se produce el secado o la reducción del contenido en agua cuando el interior ha alcanzado suficiente

temperatura para que nuevamente emigre la humedad hacia la superficie y, finalmente, al exterior (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995). Aunque la fuerza impulsora para el calentamiento es el gradiente de temperatura, para la transferencia de materia lo es, en este caso, el gradiente de concentración de agua existente entre el interior y la superficie seca.

El secado por convección es frecuentemente un proceso lento, que requiere altas temperaturas externas para generar las diferencias de concentración requeridas (Fito *et al.*, 2001). Como consecuencia, los mecanismos de transferencia de calor y de materia durante el proceso dependerán de variables inherentes al aire de secado (temperatura, velocidad másica, humedad, características del flujo, etc.) y al producto (humedad, forma, estructura, etc.).

II.1.2. Calentamiento por microondas

Las microondas pertenecen a la gama de ondas del espectro electromagnético y su frecuencia se sitúa entre la de los rayos infrarrojos y la de las ondas de radio y televisión. Durante la Segunda Guerra Mundial, los científicos observaron que estas microondas podían usarse con otros fines, además de aplicarse a los sistemas de comunicación. Desde entonces, las aplicaciones de esta tecnología han seguido evolucionando (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995).

Calentar y secar con energía microondas es totalmente diferente al calentamiento y secado convencional. Los alimentos contienen moléculas (fundamentalmente agua) cargadas negativa y positivamente que adquieren la forma de un dipolo eléctrico. Si se somete al alimento a una radiación electromagnética, éste se calienta por conversión de la radiación en energía térmica como consecuencia de la fricción intermolecular resultante del movimiento de las cargas eléctricas por fuerzas de atracción y repulsión (reorientación de los dipolos con cada cambio de polaridad), bajo la influencia del campo eléctrico correspondiente (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995). La reorientación de los dipolos disipa la energía aplicada en

forma de calor. En consecuencia, el calentamiento es selectivo ya que la interacción del campo electromagnético es generalmente con el disolvente y no con el sustrato. Por lo tanto, es el agua lo que se calienta y se elimina, mientras que el sustrato es calentado principalmente por conducción (Fito *et al.*, 2001). Esto da lugar a un calentamiento de todo el volumen de producto y no sólo de su superficie como sucede en el secado por aire caliente. En alimentos con altos niveles de humedad la absorción de energía es muy rápida. Otros materiales como el vidrio, papel y algunos polímeros son transparentes en algún grado a las microondas y en consecuencia no se calientan (Buffler, 1993). En resumen, las microondas no son formas de calor sino formas de energía que se manifiestan como calor a través de su interacción con la materia.

En el calentamiento con energía microondas sucede prácticamente lo contrario que en el calentamiento por convección. El gradiente de temperatura en el producto es positivo del interior a la superficie, lo mismo que el gradiente de humedad y lo más frecuente es que el calor se genere preferentemente en las partículas de agua facilitando su emigración posterior (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995). Con la generación interna de calor, la transferencia de masa es primordialmente debida al gradiente total de presión parcial de vapor de agua establecido a causa de la rápida generación de vapor dentro del material. Si la muestra está inicialmente muy húmeda y la presión interna aumenta muy rápidamente, el líquido puede ser eliminado bajo la influencia del gradiente de presión de vapor de agua generado. Esto contribuye a un secado muy rápido sin la necesidad de sobrecalentar el alimento (Fito *et al.*, 2001). De esta forma, la calidad de los productos puede ser mejorada, dado que no se generan elevadas temperaturas en la superficie y, por lo tanto, no tienen lugar sobrecalentamientos y encostramientos, tan frecuentes en los métodos de calentamiento convencionales (Fito *et al.*, 2001; Maskan, 2001a).

Los parámetros que gobiernan este tipo de calentamiento son: la masa del material, su calor específico, sus propiedades dieléctricas, su geometría, los mecanismos de disipación de calor y la eficiencia acoplada, es decir, la relación entre la potencia aplicada y la potencia absorbida por el material.

No obstante, si bien este tipo de calentamiento reduce el tiempo de proceso, deben tenerse ciertas precauciones ya que un calentamiento excesivamente rápido puede ser destructivo y provocar quemaduras en la muestra o la ruptura de las piezas debido a que los vapores generados no pueden escapar rápidamente.

La lenta implantación de la tecnología de microondas en la industria es debida principalmente al alto coste de los equipos y a la falta de información en relación con los aspectos técnicos de dicha tecnología. En ciertos casos el consumo energético no se justifica en muchas posibles aplicaciones, ante el reducido valor de los productos. Las limitaciones económicas y tecnológicas de los equipos de calentamiento por microondas estarán compensadas cuando las ventajas de productividad, espacio requerido, mejora de la calidad del producto final o del proceso y rendimiento energético sean suficientes para justificar el mayor precio de los equipos.

Los equipos para el calentamiento por microondas están constituidos esencialmente por un transformador (elevador de tensión de entrada), un rectificador para alimentar en corriente continua el cátodo, un generador de microondas (magnetrón), una guía de ondas y una carga de agua para absorber la energía no recibida por la carga útil. La Figura II.1 muestra, a modo de ejemplo, el equipo empleado para el estudio del secado combinado por aire caliente y microondas realizado en este trabajo, diseñado y construido por Martín *et al*. (2003). Estos equipos se ponen inmediatamente en funcionamiento y con la misma rapidez se desconectan de la línea eléctrica de suministro, por lo que pueden fácilmente acoplarse a las líneas de fabricación de los productos (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995).

Las aplicaciones posibles son muy diversas y es un campo que presenta grandes posibilidades de avance. Las principales aplicaciones en la Industria Alimentaria se han realizado en procesos de acondicionamiento, calentamiento de productos pre-cocinados e incluso para la cocción de ciertos alimentos. A nivel industrial también se ha aplicado en el secado de pastas alimenticias en combinación con un secadero tradicional (Berteli y Marsaioli, 2005), en el horneado de pan (Ozge *et al*., 2004), en la pasteurización de leche (Valero *et*

al., 2000) o de jugo de fruta (Cañumir *et al*., 2002) o para el calentamiento de semillas de comino (Behera *et al*., 2004).

Figura II.1. Equipo de secado combinado por aire caliente y microondas.

II.1.3. Secado combinado convección-microondas

Un proceso de secado que combine el secado convectivo con el de microondas puede aunar lo ventajoso de cada uno de ellos, mejorando la eficiencia y la economía de los procesos de secado. El aire caliente por sí mismo, es relativamente eficiente en eliminar agua libre en o cerca de la superficie, mientras la acción bombeadora de los secadores por microondas proporciona una manera eficiente de eliminar el agua interna. Combinando estas propiedades es posible maximizar la eficacia y conseguir reducir, en ciertos casos, los costes de secado (Fito *et al*., 2001).

La evaluación de la idoneidad de implementar el secado combinado, aire caliente-microondas, así como su optimización, requiere del estudio de la cinética del proceso y de las ventajas comparativas que esta técnica de secado pueda aportar a la calidad de los productos deshidratados. A este respecto, a continuación se comentan algunos de los estudios más recientes y sus alcances:

Estudios en frutas y verduras

- Deshidratación de **kiwi** mediante aire caliente-microondas. La combinación de estas técnicas permitió reducir un 60% el tiempo del proceso en comparación con el secado exclusivamente por aire caliente. Además el producto obtenido presentó un menor grado de encogimiento y mejores características de rehidratación (Maskan, 2001a).

- Deshidratación de **manzana** mediante aire caliente-microondas. Durante la rehidratación el producto presentó mayor ganancia de peso y recuperó mayor volumen (Prothon *et al.*, 2001; Andrés *et al.*, 2004; Bilbao *et al.*, 2005).

- Deshidratación de **plátano** aplicando microondas en la etapa final del secado. El producto obtenido presenta mejor color y mayor capacidad de rehidratación (Maskan, 2000).

- Deshidratación de **ajo** mediante aire caliente-microondas. La combinación de estas técnicas permitió reducir un 80-90% el tiempo de secado en comparación con el secado exclusivamente por aire caliente, obteniendo además un producto final de mejor calidad (Sharma y Prasad, 2001; Sharma y Prasad, 2004).

- Deshidratación de **zanahoria** mediante aire caliente-microondas. La combinación de estas técnicas permitió reducir en un 98% el tiempo de proceso en comparación con el secado exclusivamente por aire caliente. Además se obtuvo un producto deshidratado de alta calidad y con menores variaciones en el color (Cui *et al.*, 2004; Sumnu *et al.*, 2005; Wang y Xi, 2005).

- Deshidratación de **espárragos** mediante arrastre neumático y microondas. El proceso fue mucho más rápido y el producto obtenido presentó buenas características de rehidratación y color (Nindo *et al.*, 2003).

- Deshidratación de patata mediante aire caliente-microondas. El producto obtenido presentó mayor retención del ácido ascórbico (menor destrucción) y un mayor potencial de rehidratación (Khraisheh et al., 2000; McMinn et al., 2003; Khraisheh et al., 2004; Severini et al., 2005).

Estudios en otros alimentos

- Secado de **pasta** mediante aire caliente-microondas. La combinación de estas técnicas permitió reducir en más de diez veces el tiempo de proceso, comparado con el secado tradicional (Berteli y Marsaioli, 2005).

- Horneado de **pan** y **biscuits** con aplicación parcial de microondas en el proceso tradicional. Además de la reducción del tiempo de proceso, el producto presentó una mejor textura (Ahmad *et al.*, 2001; Ozge *et al.*, 2004).

II.2. MECANISMOS Y CINÉTICA DE SECADO

Teniendo en cuenta que el alimento sometido a deshidratación se puede considerar como un sistema trifásico (matriz sólida, fracción líquida y fracción gaseosa), pueden distinguirse varios mecanismos de transporte de materia según la fase a través de la cual se produce el transporte y según se trate de agua líquida, agua líquida más solutos o vapor de agua. Sin embargo, los mecanismos de transferencia más importantes en el interior del sólido son la difusión de agua en forma vapor o en fase líquida y la capilaridad. Por otro lado, en el seno del aire de secado también tiene lugar transporte de agua en forma vapor por mecanismo turbulento. El transporte de calor tiene lugar, en primer término, hacia la interfase sólido-gas (transferencia externa) y, en segundo lugar, a través del sólido (transferencia interna). La transferencia de calor hacia la interfase puede realizarse por mecanismos de convección, conducción y radiación. En algunas ocasiones es alguno de estos mecanismos el que predomina, mientras que en otras el calor se transmite por combinación de ellos (Fito *et al.*, 2001).

El estudio de estos fenómenos de transmisión de calor y materia, precisa de la cuantificación de los flujos que ocurren durante el secado y, frecuentemente, del uso de modelos cinéticos que permitan predecir la evolución del proceso, lo cual puede llegar a ser de gran ayuda en el diseño y optimización de la operación a nivel industrial. La modelización de la deshidratación requiere identificar las posibles etapas del proceso y los

mecanismos de transferencia de materia que las gobiernan. A este respecto, es importante mencionar que en los procesos de secado por aire caliente se observan normalmente los siguientes periodos de secado:

- *Periodo de inducción o de velocidad de secado creciente*: en esta etapa se inicia el proceso de secado de manera que el producto se calienta y aumenta la temperatura de la interfase, produciéndose una adaptación del material a las condiciones de secado. La duración de este periodo es función del contenido inicial de humedad del sólido, de su temperatura, de la velocidad del aire, etc., pero a fines de cálculo se prescinde de él ya que se considera que en su transcurso el secado tiende al régimen estacionario y suele ser de corta duración.
- *Periodo de velocidad de secado constante*: la velocidad con que se elimina agua de la superficie del sólido es igual que la velocidad con que llega a ella desde el interior del mismo. De esta manera la superficie del material se mantiene constantemente mojada y se comporta como una masa de líquido. De aquí que la velocidad de secado sea igual a la velocidad de evaporación del agua, que será a su vez proporcional a la velocidad de flujo de calor que llega desde el aire al sólido. En tales condiciones, la temperatura de la interfase permanece constante y el calor que llega al sólido se invierte totalmente en evaporar el líquido.
- *Periodo de velocidad de secado decreciente*: la humedad del producto sigue disminuyendo hasta alcanzar la humedad de equilibrio. Cuando la disminución de la velocidad de secado es lineal con el contenido en humedad, se supone que la evaporación del agua que contiene el material continua produciéndose en la misma forma que en el periodo de velocidad constante, con la salvedad de que no ocurre en toda la superficie, ya que comienzan a aparecer zonas secas, de manera que la velocidad de secado disminuye a medida que lo hace la superficie mojada.

Con relación al secado combinado, aire caliente-microondas, puede que los periodos de secado mencionados no sean tan fáciles de distinguir y, por lo tanto, la modelización del proceso sea más compleja (Bilbao, 2002; Andrés *et al.*, 2004).

II.2.1. Modelización de las curvas de secado. Ecuaciones para la transferencia de materia

Tal como se ha mencionado previamente, es importante disponer de modelos apropiados que permitan simular las curvas de secado bajo diferentes condiciones. La cinética de secado de los materiales en general puede ser descrita considerando las propiedades de transporte del medio de secado y del material en sí, tales como la conductividad y difusividad térmica, la difusividad de agua y los coeficientes superficiales de calor y masa (Sokhansanj *et al*., 1984; Vagenas y Karathanos, 1993; Karathanos y Belessiotis, 1999). Sin embargo, en ocasiones, sobre todo en el caso de los alimentos, las ecuaciones diferenciales fundamentadas en los fenómenos de transporte de materia y calor involucrados en un proceso de secado resultan ser matemáticamente complejas de solucionar. Por tanto, en la mayoría de las ocasiones se hace necesario recurrir a la simulación computacional y aún así los tiempos de trabajo son largos (Maroulis *et al*., 1995; Karathanos y Belessiotis, 1999; Simal *et al*., 2005). Además, resulta complicado determinar experimentalmente algunos de los parámetros involucrados en dichas ecuaciones. Normalmente, se buscan simplificaciones que reduzcan el número de incógnitas en el sistema y que faciliten el uso de estas ecuaciones. Tal es el caso de las soluciones propuestas a la segunda ley de Fick para la transferencia de materia, que permiten calcular la difusividad eficaz del agua en función de la geometría del producto (Crank, 1975). En concreto, la ecuación II.1 se corresponde con la solución propuesta para el caso de una lámina semi-infinita. Cuando la resistencia a la difusión de agua se localiza en la superficie del producto, es suficiente considerar un solo término de la ecuación (n=0) (Iguaz *et al*., 2003).

La integración de la ecuación diferencial de Fick asume unas determinadas hipótesis de partida, en concreto que la humedad inicial del producto es homogénea y constante a lo largo de todo su espesor, que el alimento es isotrópico y que la difusividad es constante a lo largo del proceso. Cada simplificación supone una modificación de la realidad en lo que se refiere a los fenómenos que tienen lugar durante el secado de alimentos; así, no se tienen

en cuenta los cambios en la estructura celular y en el volumen (encogimiento) que sufre el producto a medida que se deshidrata.

$$Y = \frac{X_w^t - X_w^e}{X_w^o - X_w^e} = \frac{8}{\pi^2} * \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} * \exp\left(\frac{-\pi^2 * (2n+1)^2}{4 * l^2} * D_e * t \right) \quad \text{(II.1)}$$

Y: fuerza impulsora reducida
X_w: humedad del producto ($g_{agua}/g_{materia\ seca}$)
l: semi-espesor de la lámina (m)
D_e: difusividad efectiva del agua (m^2/s)
t: tiempo de proceso (s)
n: número de términos de la serie considerados
Superíndices: o, inicial; e, equilibrio, t, para cada tiempo considerado

La complejidad del uso de las ecuaciones diferenciales que consideran las propiedades de transporte del alimento y del medio de secado (tal como una corriente de aire caliente), hace que diversos autores hayan empleado modelos (empíricos o semi-empíricos) relativamente sencillos que permitan reproducir las curvas de secado experimentales, lo que siempre es importante si se pretende mejorar el control de la operación de secado (Doymaz y Pala, 2003; Simal *et al*., 2005). Las ecuaciones propuestas por estos modelos no consideran normalmente los fundamentos del proceso de secado y suelen incluir parámetros sin sentido físico, por lo que no ofrecen una visión precisa de los fenómenos que tienen lugar, aunque pueden describir las curvas de secado obtenidas bajo ciertas condiciones de secado con bastante rigurosidad. Uno de los modelos más simples es el conocido como modelo exponencial descrito por la ecuación II.2, con la misma nomenclatura que la ecuación II.1 y en la que K es una constante de velocidad (Kajuna *et al*, 2001; Simal *et al*., 2005).

$$\frac{(X_w^t - X_w^e)}{(X_w^o - X_w^e)} = \exp(-K * t) \quad \text{(II.2)}$$

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

Para soslayar las limitaciones del modelo exponencial, el modelo de Page introduce un segundo parámetro de secado, N, que supone una modificación empírica en el término del tiempo (ecuación II.3) (Morey y Li, 1984; Karathanos y Belessiotis, 1999; Simal *et al*., 2005). Sin embargo, la introducción del exponente N conduce a un modelo puramente empírico. El parámetro N modera el tiempo y mejora los resultados de predicción de la pérdida de la humedad (Azzouz *et al*., 2002). Este modelo ha sido ampliamente aplicado para reproducir adecuadamente las curvas de secado de láminas de patata (Akpinar *et al*., 2003), arroz crudo (Iguaz *et al*., 2003), alubias verdes, patatas y guisantes (Senadeera *et al*., 2003), zanahoria (Doymaz, 2004), kiwi (Simal *et al*., 2005), pasas de corinto, sultanas, higos y ciruelas (Karathanos y Belesiotis, 1999), tomate cherry (Moreira y Xidieh, 2004), yuca (Kajuna *et al*., 2001), entre otros.

$$\frac{(X_w^t - X_w^e)}{(X_w^o - X_w^e)} = \exp(-K * t^N) \qquad \text{(II.3)}$$

La ecuación anterior, al igual que el modelo exponencial, asume que la resistencia al movimiento de agua y por consiguiente también los gradientes dentro del producto, son despreciables. Por tanto, para una temperatura, presión y humedad relativa determinadas, esta ecuación es válida si el secado tiene lugar a velocidad decreciente, característico de productos de baja humedad como los cereales (Kajuna *et al*., 2001).

II.3. LA CALIDAD EN LOS ALIMENTOS DESHIDRATADOS

La calidad, en términos generales, es un concepto abstracto, de difícil definición, donde el consumidor se constituye en el principal elemento para su evaluación. Para el consumidor, algunos de los atributos fundamentales de la calidad de cualquier alimento son la ausencia de defectos, la textura, el aroma, el valor nutritivo, el aspecto, que incluye tamaño, color y forma (Jarén, 2005).

Al deshidratar los alimentos, se producen cambios físicos y químicos que influyen en la calidad final, por lo que la producción de cualquier alimento deshidratado no sólo pasa por optimizar la operación en sí, en términos de volumen de producción o coste, sino que además es requisito fundamental ofrecer productos que satisfagan las necesidades y requerimientos del consumidor. El interés por mejorar la calidad de este tipo de productos, especialmente de frutas y vegetales secos, nos conduce a diseñar procesos que tiendan no sólo a mejorar la estabilidad durante el almacenamiento, sino también a procurar conservar sus propiedades sensoriales lo más parecidas a las del alimento fresco.

En este trabajo, se dará una mayor consideración a ciertos atributos de interés como el color, la textura, el volumen y la capacidad de rehidratación, los cuales pueden ser discriminantes a la hora de definir las condiciones de secado y por consiguiente la calidad del producto.

II.3.1. Importancia del color en los alimentos

El color es una característica de gran importancia en nuestra valoración física y de la calidad de los alimentos. Desde el momento en que la conservación y elaboración de los alimentos comenzó a desplazarse desde los hogares a las fábricas, existió el deseo de mantener el color de los alimentos procesados y conservados lo más parecido al de la materia prima de origen.

En el caso de las frutas y vegetales el color depende de la presencia de cuatro tipos fundamentales de pigmentos, carotenoides, antocianinas, clorofilas

y compuestos fenólicos, los cuales pueden cambiar durante el procesado y almacenamiento.

Por otra parte, en ciertos alimentos la aparición de coloraciones marrones frecuentemente indeseadas, se asocia a reacciones de pardeamiento no enzimático (reacción de Maillard, propiciada por las altas temperaturas), pardeamiento de tipo enzimático y el producido por la caramelización de los azúcares, en la superficie del alimento. Todo esto puede afectar en forma negativa a la presentación y al sabor de los productos (Guerrero y Nuñez, 1991).

Cuando el deterioro del color es visualmente extenso el producto resulta inaceptable, por lo que industrialmente, el color puede ser una característica determinante para el éxito comercial de innumerables productos. Debido a ello se vuelve cada día más imprescindible su control, lo que supone poder medir y comparar el color. En este sentido, es necesario disponer de métodos objetivos de medida de esta propiedad que permitan la obtención de valores comparables y reproducibles.

La medición del color se ve afectada por muchos factores tales como la iluminación, el observador, la naturaleza y características de la propia superficie (tamaño de la muestra, su textura y brillo). Además el color es un fenómeno de interpretación subjetivo dependiente del observador, siendo más difícil su medida que la de un fenómeno objetivo como es medir una masa.

Desde hace muchos años existe interés en estudiar el color y establecer estándares y modelos para interpretar y comunicar el color. Desde que se estableció la definición de una serie de fuentes de iluminación estándar y observadores patrón, que permitieron establecer una medida del color en base a las coordenadas triestímulo X, Y, Z, se han introducido muchas otras coordenadas colorimétricas calculadas a partir de ellas, a partir de relaciones matemáticas más o menos complicadas. Tales coordenadas sitúan cada color en un espacio determinado, que tendrá tantas dimensiones como número de coordenadas se necesiten. Aparecen así los denominados espacios de color, definidos como la representación geométrica de los colores en el espacio, normalmente en tres dimensiones. Por tanto, elegidas unas coordenadas

colorimétricas a emplear, queda definido un espacio de color (Gilabert, 1992). Tras los esfuerzos encaminados a lograr un espacio de color lo más uniforme posible, la CIE (Comisión Internacional d´ Eclérage) o Instituto Internacional del color recomendó en 1976 el espacio de color CIEL*a*b*, adoptado también como norma UNE. Este espacio es un sistema coordenado cartesiano definido por tres condenadas colorimétricas L*, a*, b*, magnitudes que derivan matemáticamente de los valores de las coordenadas triestímulo. A partir de estas coordenadas es posible definir las magnitudes colorimétricas tono y saturación o croma (Hunt, 1998). A continuación se comenta la especificación de los parámetros colorimétricos del espacio de color CIEL*a*b* (Gilabert, 1992):

- L*: recibe el nombre de "luminosidad", atributo según el cual una superficie parece emitir más o menos luz. Para superficies reflectoras o transmisoras se reserva el término de "claridad", por la que un cuerpo parece reflejar (o transmitir) por difusión una fracción mayor o menor de la luz incidente. Puede tomar valores entre 0 (negro absoluto) y 100 (blanco absoluto).
- a*: define la desviación del punto acromático correspondiente a la claridad, hacia el rojo si a* > 0, hacia el verde si a* < 0.
- b*: define la desviación del punto acromático correspondiente a la claridad, hacia el amarillo si b* > 0, hacia el azul si b*< 0.
- C^*_{ab}: identificado como "saturación" o "croma", es el atributo que permite estimar la proporción de color cromático puro contenido en la sensación total. Este concepto representa, por lo tanto, la pureza o intensidad relativa de un color. Numéricamente corresponde, en el plano cromático a*-b*, a la distancia desde el centro de la esfera de color al punto en cuestión.
- h^*_{ab}: corresponde al "tono", atributo que ha suscitado nombres como azul, verde, amarillo, rojo, etc. Numéricamente, también en el plano cromático a*-b*, es una medida angular y corresponde al ángulo de matiz definido desde el eje positivo de la coordenada a*, que varía entre 0 y 360º.

II.3.2. La textura en los alimentos

Uno de los objetivos de la Industria Alimentaria es producir alimentos que sean agradables y fáciles de comer. El placer es derivado de los sentidos del gusto, del olfato y de la visión. Sin embargo, la percepción de la textura también produce placer y es la sensación más relevante relacionada con la estructura del alimento. La textura se define como "todos los atributos mecánicos, geométricos y superficiales de un producto perceptibles por medio de receptores mecánicos, táctiles y, si es apropiado, visuales y auditivos" (Rosenthal, 2001). Evidentemente, como se desprende de la definición anterior, la textura de los alimentos es esencialmente una experiencia humana que surge de nuestra interacción con el alimento y su estructura y con el comportamiento cuando es manipulado o comido. Nuestra percepción de la textura a menudo constituye un criterio por el cual juzgamos su calidad y frecuentemente es un factor importante para seleccionar un artículo o rechazarlo. Por este motivo, es necesario recurrir a métodos objetivos que permitan su medida. No obstante, dada la complejidad de percepciones que conforman la textura, únicamente es posible evaluar de forma objetiva alguna o algunas de las propiedades texturales, que deberán ser aquellas que estén más directamente relacionadas con la textura percibida del producto. En este sentido, en los últimos años se han realizado grandes avances en el desarrollo de técnicas microscópicas para el estudio de estructuras vegetales, en la evolución de nuevos métodos instrumentales de la medición de la textura y en métodos de análisis sensorial. El desafío persiste en encontrar la convergencia entre estas tres áreas.

La textura de los tejidos vegetales tiene su base en la estructura celular, de manera que existe un efecto combinado de la presión de turgencia de los componentes celulares y de la elasticidad de las paredes celulares lo que determina las propiedades viscoelásticas de los tejidos vegetales. Estas propiedades están también afectadas por la composición de la fracción péctica de la pared celular y especialmente por la fuerza de las uniones celulares a través de la lámina media y el grado de empaquetamiento celular. La fuerza de

las uniones celulares y el nivel de turgencia son determinantes de su comportamiento mecánico (Chiralt *et al*., 2001).

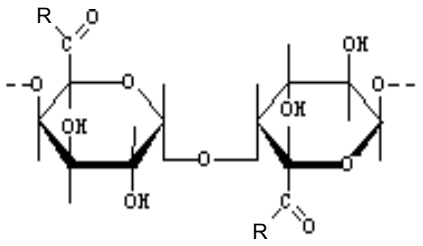
Los métodos de procesado de alimentos destruyen la integridad del plasmalema y la capacidad de la célula para mantener su turgencia. El procesado del alimento por calor también dará como resultado cambios en la pared celular, particularmente en la lámina media (el inicio de la rotura de la pectina conduce a la separación celular), así como otros cambios dependientes de la composición del producto como puede ser la gelatinización del almidón en el caso de que esté presente. En particular, en procesos de secado, la pérdida de agua y la exposición a altas temperaturas durante el proceso provocan el encogimiento celular y por consiguiente cambios en la textura de los productos obtenidos. Por lo tanto, la textura final depende de la importancia relativa de cada factor que contribuye a su textura y al grado con que ese factor se ha cambiado mediante el método de procesado utilizado (Rosenthal, 2001).

Tal como se ha mencionado, los cambios en la estructura celular inciden directamente en la textura resultante de muchos productos. Al respecto existe un componente celular, la pectina, que juega un papel fundamental en las características mecánicas de los tejidos vegetales, no sólo por su evolución durante la maduración fisiológica, sino también por su comportamiento durante el procesado. No obstante, un aspecto que también puede ser decisivo en la textura del tejido vegetal es el estado físico de sus componentes y, en particular, el estado vítreo o gomoso en que se encuentre la fase líquida. En este sentido, a continuación se describen ciertos aspectos relacionados con las pectinas así como también con el estado físico en que se puede encontrar la fracción líquida del alimento.

II.3.2.1. Las pectinas

La estructura principal de todas las moléculas de pectina es una cadena lineal de unidades de ácido α-D-galacturónico unidas por enlaces 1-4 con una determinada proporción de sus grupos carboxilo esterificados con metanol (Fishman *et al.*, 2000; Pérez *et al.*, 2000; Majumder y Mazumdar, 2002;

Tanczos *et al.*, 2003*)*. Al porcentaje de unidades de ácido galacturónico esterificadas se le conoce como grado de esterificación (DE). Si se utiliza amoniaco para desesterificar una pectina con un elevado número de grupos metoxi, se produce su amidación (Wong, 1995). También están presentes azúcares neutros, sobre todo L-ramnosa (Fennema, 2000). Las pectinas se caracterizan principalmente por su contenido en ácido galacturónico, por la longitud de sus cadenas y por el número de grupos sustituidos, tal como muestra la Figura II.2.



R= OH → ácidos pécticos

R= OH, OCH_3 → pectina (ácidos pectínicos)

R= OH, OCH_3, NH_2 → pectina amidada

Si $COOCH_3 \geq 50\%$ → pectina de alto metoxilo

Si $COOCH_3 < 50\%$ → pectina de bajo metoxilo

Figura II.2. Estructura química de un segmento de ácido galacturónico (adaptado de Primo, 1997).

A modo de ejemplo, el grado de esterificación de la pectina de la pulpa de manzana o de corteza de limón, frutas que contienen altos niveles de pectina, es del 60%, mientras que en la pectina de pulpa de fresa únicamente es del 10 % aproximadamente (Coultate, 1984).

Las sustancias pécticas se encuentran en la mayor parte de los tejidos vegetales, muy especialmente en los tejidos parenquimáticos y meristemáticos. En ellos las zonas más ricas corresponden a la pared primaria de las células y a la lámina media que las separa. En estas zonas de la célula, la protopectina, término utilizado para designar a las sustancias pécticas recién sintetizadas e insolubles de los tejidos vegetales, se halla asociada a los otros constituyentes de la membrana (celulosa, hemicelulosa, lignina, etc.) mediante uniones físicas

y/o químicas actuando como “cementante intercelular” y dando así rigidez a los tejidos (Pagan, 1998).

En general durante la maduración de los frutos, los tejidos se reblandecen y pierden cohesión, hay un incremento de pectina soluble en agua acompañada de una pérdida de protopectina. Este incremento de pectina soluble en agua se adscribe a la acción de las poligalacturonasas actuando en concierto con otras enzimas tales como las pectinmetilesterasas y varias glicosidasas. Simultáneamente durante el reblandecimiento hay un decrecimiento en el DE de la lámina media pectínica debido a la acción de la pectinmetilesterasa (Pagan, 1998). Por lo tanto, durante la vida fisiológica de frutas y vegetales y en los procesos de transformación y almacenamiento de los productos derivados, se producen cambios en el contenido en pectinas y en su estructura que, en gran medida, determinan las modificaciones que se producen en su textura.

La determinación analítica de las pectinas a menudo presenta dificultades debidas en parte a la complejidad de su estructura química y, en parte, a las interferencias de los carbohidratos no urónicos que contiene la muestra, tales como celulosa, almidón, glucosa, fructosa y sacarosa (Kinter y Van Buren, 1982). Se han propuesto diversos métodos de análisis del contenido en pectinas en productos vegetales tales como las técnicas gravimétricas, volumétricas, cromatográficas, electroforéticas y colorimétricas.

Dado el interés particular de este estudio en analizar el contenido de pectina en manzana y fresa, vale la pena destacar ciertos aspectos relacionados con su determinación. La técnica de extracción más empleada en el análisis de pectinas, etapa previa a su cuantificación, es la precipitación alcohólica directamente de la muestra. Posteriormente, a partir de los sólidos insolubles en alcohol y mediante el método de disolución fraccionada (Shewfelt *et al.*, 1971; Forni *et al.*, 1986; Yu *et al.*, 1996; Torreggiani *et al.*, 1998b), es posible obtener tres fracciones de sustancias pécticas (Primo, 1997):

- La pectina soluble en agua, que es la que tiene casi todos los grupos carboxílicos esterificados con metanol. Esta fracción comprende las pectinas de alto metoxilo.

- La pectina que ha sufrido la hidrólisis de una proporción de los grupos de éster metílico (pectina de bajo metoxilo). En presencia de los iones de calcio de la fruta es insoluble en agua pero se hace soluble en presencia de secuestradores del calcio (por ejemplo oxalato de amonio). Cuando la proporción de grupos carboxilo esterificados es pequeña, se llaman ácidos pectínicos, y cuando es nula ácido péctico (ácido poligalacturónico).
- Una fracción de pectina está unida a la celulosa en forma insoluble (protopectina), pero puede extraerse con bases fuertes.

Dado que los residuos de ácido galacturónico son las unidades fundamentales de las cadenas de pectinas, su cuantificación puede considerarse como una forma de estimar el contenido de pectinas presentes en las diferentes fracciones extraídas (Kinter y Van Buren, 1982; Rumpunen *et al.*, 2002). Una técnica sencilla, selectiva y frecuentemente utilizada en el análisis del ácido galacturónico es el método colorimétrico del m-hidroxidifenol (Ahmed y Labavitch, 1977; Kinter y Van Buren, 1982; Forni *et al.*, 1987; Pitifer *et al.*, 1994; Yu *et al.*, 1996; Kalapathy y Proctor, 2001; Constenla *et al.*, 2002; Rumpunen *et al.*, 2002), el cual se basa en la reacción de ese reactivo cromógenico con los ácidos urónicos (ácido galacturónico mayoritariamente + ácido glucurónico) presentes en la muestra.

II.3.2.2. Transición vítrea en la fracción líquida de un alimento

Los alimentos son sistemas multicomponente, y en la mayoría de los casos multifásicos. Sus componentes pueden experimentar cambios de fase en el intervalo de temperaturas o presiones en que son procesados, almacenados o consumidos. Estos cambios afectan de manera importante a su calidad y estabilidad y pueden ser determinantes de las condiciones de procesado. Los estudios de las transiciones de fase en alimentos son relativamente recientes, pero han puesto de manifiesto la gran importancia de su control para la mejora de productos y procesos. Las transiciones de fase de los materiales conllevan variaciones importantes en las propiedades físicas (térmicas, mecánicas,

eléctricas, difusionales, etc.) del sistema y en la cinética de los posibles fenómenos ocurridos en el mismo, como consecuencia de los cambios en la movilidad molecular asociados a la transición (Martínez-Navarrete *et al*., 2000).

La transición vítrea es una transición de fase de segundo orden que lleva asociado un cambio en la capacidad calorífica del sistema pero que no requiere aporte en forma de calor latente para que ocurra. Puede tener lugar en componentes puros o en mezclas de éstos y por lo tanto, en disoluciones. La transición vítrea ocurre siempre a temperaturas inferiores a la de cristalización de los componentes, de manera que sólo se da si los cambios impuestos al sistema han sido de tal manera que se ha impedido la formación de los cristales, normalmente por problemas cinéticos. La diferencia en este caso será que el material estará en un estado amorfo de no equilibrio termodinámico, vítreo o gomoso, en lugar de estar en un estado cristalino termodinámicamente estable. Los materiales en estado gomoso se corresponden con los líquidos subenfriados o sobresaturados en los que no ha habido formación de cristales de agua o solutos, respectivamente. En ellos la movilidad molecular es menor que en estado líquido. El enfriamiento de un material gomoso a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) conlleva el cambio al estado vítreo, con una movilidad molecular aún más limitada, casi similar a la de los cristales.

Cuando un producto se deshidrata y se alcanza el límite de solubilidad de los solutos la separación de estos en forma de cristales no es frecuente por problemas cinéticos. En esta situación el sistema queda en ese estado amorfo que puede ser vítreo o gomoso dependiendo de la temperatura y de la humedad. Cuando aumenta el contenido en humedad disminuye el valor de la T_g de la mezcla, de forma más acusada cuando ésta está presente en cantidades extremadamente pequeñas. Este fenómeno se llama plastificación, y está relacionado con el pequeño tamaño molecular del agua y su capacidad movilizadora de los solutos. El peso molecular del sustrato influye en la T_g, de manera que los valores de T_g de componentes de alimentos anhidros normalmente disminuyen cuando disminuye el peso molecular promedio de los solutos (Martínez-Monzó, 1998).

La transición vítrea comporta cambios muy importantes en la movilidad molecular del sistema y, por tanto, en los tiempos de relajación o de respuesta ante distintas perturbaciones del sistema. Esto se refleja en cambios en las propiedades mecánicas, difusionales y dieléctricas del alimento. Además, un producto en estado vítreo mostrará una textura muy diferente a uno gomoso, con valores de viscosidad y módulo de elasticidad o rigidez mucho mayores. Además, todos los procesos dependientes de la difusión molecular presentan cinéticas mucho más lentas en estado vítreo que en el gomoso. Esta situación lleva a establecer contenidos de humedad críticos a una determinada temperatura (por ejemplo la de almacenamiento del producto) que delimitan las condiciones de estado vítreo o gomoso del sistema y por lo tanto la zona de mayor estabilidad o inestabilidad del mismo frente a los procesos deteriorativos (Labuza *et al.*, 1970; Katz y Labuza, 1981).

II.3.3. Cambios en el volumen de los alimentos debidos a la deshidratación

La transferencia de masa en los procesos de deshidratación de tejidos celulares supone una gran reducción del volumen de la muestra debido a la pérdida de agua del protoplasto. Como consecuencia, las células se deforman dando lugar a formas irregulares. Este proceso puede almacenar energía dependiendo de las propiedades viscoelásticas de las paredes celulares y de las zonas de unión. La pérdida de volumen total durante el proceso de secado puede explicarse teniendo en cuenta la pérdida parcial de volumen de cada una de las fases que constituyen el volumen total de la muestra (la fase líquida, la fase gas ocluida en los poros y la fase sólida insoluble). La variación en el volumen de la fase líquida es el resultado de la pérdida de agua y de la consiguiente concentración de solutos. La diferencia entre la variación de volumen total y las variaciones de volumen de la fase líquida y de la fase sólida insoluble se corresponderá a la variación de volumen de la fase gas (que se comprime o expande). La magnitud del volumen de gas perdido establece la porosidad del material. Los materiales que se encogen excesivamente revelan

una reducción significativa del número de poros y del tamaño de los mismos. Sin embargo, los materiales que forman una capa externa rígida se deforman más difícilmente durante el secado (Bilbao, 2002).

Si el producto deshidratado se sumerge posteriormente en una fase líquida, la liberación de la energía almacenada como tensión mecánica en el proceso de pérdida de volumen asociado a la deshidratación causará la relajación de la estructura del tejido y por lo tanto la recuperación, al menos parcial, de su volumen. La cinética de recuperación de volumen y el nivel de volumen recuperado están afectados en gran medida por las características particulares del tejido y por las condiciones de deshidratación (Bilbao, 2002).

II.3.4. La rehidratación de los productos deshidratados

La rehidratación en sí es un proceso que va dirigido a restaurar las propiedades de la materia prima al poner al producto deshidratado en contacto con una fase líquida. Si bien el medio de rehidratación más habitual es el agua, también pueden emplearse otros medios tales como disoluciones azucaradas con diferentes composiciones y concentraciones a fin de obtener productos con distintas propiedades funcionales. Es importante tener en cuenta que durante la rehidratación de los tejidos vegetales no sólo ocurre la absorción de agua sino también, simultáneamente, ocurren pérdidas de solutos (azúcares, ácidos, minerales y vitaminas), debido a que el daño en la estructura celular y la pérdida de turgencia sufridas durante la deshidratación dejan al material permeable a los solutos y, por lo tanto, durante la rehidratación cantidades significativas de solutos pueden ser eliminados en el medio de rehidratación.

La rehidratación no puede considerarse como un proceso reversible a la deshidratación ya que existen ciertos factores intrínsecos (composición química del alimento, los tratamientos previos al secado, la formulación del producto y las técnicas y condiciones de secado) y extrínsecos (composición del medio en el que se lleve a cabo la rehidratación o la temperatura), que provocan cambios en la estructura y composición de los tejidos vegetales, lo que afecta a las propiedades de reconstitución, es decir, afectan a la capacidad de rehidratación

del alimento (Taiwo *et al*., 2002). En particular, durante el secado, el tamaño y la forma pueden cambiar considerablemente, de manera que cuando se reconstituye el alimento, éste no recupera sus características originales. El cambio del color debido a la exposición a las altas temperaturas también perdura después de la reconstitución. El encogimiento celular puede limitar la capacidad de los productos secos para absorber agua durante la rehidratación. Krokida *et al*. (1999) señalan que la rehidratación puede ser, por lo tanto, considerada como una medida del daño provocado en el producto, a nivel celular y estructural, a causa de los pre-tratamientos y de la deshidratación.

Independientemente del producto deshidratado, si se requiere que éste sea rehidratado para su consumo, se torna fundamental evaluar tanto la capacidad de rehidratación como la velocidad a la cual se realiza (por ejemplo en las sopas instantáneas). Para ello es necesario optimizar las condiciones de deshidratación/rehidratación a fin de mejorar las características de calidad final del mismo, no sólo respecto a su capacidad de absorción, sino también en relación con sus características sensoriales y composicionales.

Dado que cada producto se comporta de una manera distinta debido a su matriz estructural y al estado en que ésta se encuentre, el estudio cinético de la rehidratación será de gran ayuda en la optimización de procesos de deshidratación y a la hora de definir las características de los productos obtenidos.

II.3.4.1. Modelización de la rehidratación

Mediante el análisis matemático de los resultados experimentales se puede mejorar la comprensión del fenómeno de transporte de masa en el alimento y por consiguiente optimizar las condiciones del proceso. Es interesante no sólo conocer lo rápido que puede absorberse el agua, sino también cómo pueden afectar las variables de proceso a la velocidad de rehidratación y cómo predecir el tiempo de rehidratación bajo determinadas condiciones. En este sentido, muchos análisis se han basado de nuevo en las leyes difusionales de Fick, las cuales resultan complejas e involucran numerosas funciones y parámetros que

dificultan el poder describir el proceso de absorción de agua en términos sencillos (Sopade *et al*., 1992). Al respecto Bilbao (2002) concluyó en su estudio sobre la cinética de rehidratación de muestras de manzana deshidratadas (por métodos combinados aire caliente-microondas) que el proceso no se ajustó a las leyes correspondientes a un proceso difusional fickiano, lo que hizo suponer que la difusión no fue el único mecanismo responsable de la absorción de agua.

Un modelo sencillo con el que se ha podido describir la cinética de rehidratación de varios productos alimenticios es el propuesto por Peleg (1988). Este modelo utiliza una ecuación no exponencial, empírica y que no deriva de leyes físicas (ecuación II.4). Este modelo ha sido aplicado en estudios de rehidratación de leche descremada en polvo (Peleg, 1988), semillas de soja y cacahuetes (Sopade y Obekpa, 1997), guisantes (Hung *et al*., 1993), maíz, mijo y sorgo (Sopade *et al*., 1992), garbanzos (Hung *et al.,* 1993; Turhan *et al*., 2002) y cereales inflados (Machado *et al*., 1999).

$$X_w^{\,t} = X_w^{\,o} + \frac{t}{K'_1 + K'_2 * t} \qquad \text{(II.4)}$$

X_w: humedad del producto ($g_{agua}/g_{materia\ seca}$)
t: tiempo de proceso (h)
K'_1 ($h*g_{ss}/g_{agua}$) y K'_2 (g_{ss}/g_{agua}): constantes del modelo
Superíndices: o, inicial; t, para cada tiempo considerado

Calculando el valor de la inversa de las dos constantes ($1/K'_1$ y $1/K'_2$) es posible obtener la velocidad de transferencia de masa y la transferencia de masa en condiciones de equilibrio. Es decir, para un proceso de rehidratación, un valor bajo de K'_1 implica una alta velocidad inicial de absorción de agua. Por otra parte, un valor bajo de K'_2, implicaría una alta capacidad de absorción de agua (Peleg, 1988; Turhan *et al*., 2002).

II.4. APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS PREVIOS AL SECADO

Cualquiera que sea el método de secado utilizado es inevitable inducir, en mayor o menor grado, la degradación de ciertos atributos de calidad de la fruta (textura, color, flavor). Actualmente existe un amplio interés en la investigación y desarrollo de técnicas de conservación de alimentos que permitan obtener productos de alta calidad nutricional y cuyas características sensoriales sean lo más similares a la de los productos frescos. Al respecto, diversos autores (Torreggiani *et al.* 1999; Wrolstad *et al.* 1990; Bilbao, 2002; Martín, 2002) han propuesto el uso de ciertas técnicas, tales como la deshidratación osmótica o la impregnación a vacío, como tratamientos previos al secado a fin de preservar algunos atributos, como por ejemplo el color. Presumiblemente, una combinación de técnicas de secado podría permitir mejorar la calidad final de los productos. A continuación se describen ciertos aspectos tecnológicos relacionados con la impregnación a vacío y con la deshidratación osmótica, ambas técnicas seleccionadas en la presente tesis doctoral como tratamientos previos a la deshidratación de las frutas en estudio.

II.4.1. La impregnación a vacío de alimentos

Basándose en la estructura porosa de muchos alimentos, Fito (1994) explica fenomenológicamente la operación de impregnación a vacío (IV) a través del denominado mecanismo hidrodinámico (HDM). Cuando el producto se sumerge en un líquido y se somete a presiones subatmosféricas el gas ocluido en los poros sufre una expansión para equilibrarse con la presión impuesta al sistema, lo que implica, por una parte, un nivel de desgasificación de la estructura porosa del alimento, en función de la presión aplicada y, por otra, una penetración del líquido externo por capilaridad una vez alcanzado el equilibrio de presiones en el sistema. Posteriormente, cuando se reinstaura la presión atmosférica se crea un nuevo gradiente de presiones que actúa como fuerza impulsora y que hace que los espacios intercelulares o poros se llenen parcialmente de líquido. La cantidad de líquido que impregne el alimento

dependerá del nivel de desgasificación y, por tanto, de la presión de trabajo. Además de variaciones en la composición, los cambios de presión comportan cambios considerables en la estructura, debido a las propiedades viscoelásticas de los alimentos, lo que ha llevado a la conclusión de que el HDM puede tener lugar acoplado con fenómenos de deformación-relajación (DRP) de la matriz sólida del alimento poroso. La actuación del HDM y DRP estará muy afectada por la microestructura del alimento y sus propiedades mecánicas, pudiendo a su vez ambos fenómenos provocar importantes cambios en las propiedades físicas del producto (Martínez-Monzó, 1998). La estructura del tejido celular (espacios intercelulares y compartimentación celular), juega un papel muy importante en la operación de impregnación. Existen varios trabajos que recogen la influencia de la porosidad del producto en la respuesta del tejido al transporte hidrodinámico (Fito, 1994; Fito y Pastor, 1994; Fito *et al*., 1996; Fito y Chiralt, 1997).

La impregnación a vacío puede ser una técnica más en el procesado de frutas por la posibilidad que ofrece de introducir en el alimento una solución externa con ciertos solutos tales como agentes crioprotectores, antipardeantes, minerales, vitaminas, etc. (Martínez-Monzó *et al*., 1998; Chiralt *et al*., 1999). Esto, a su vez, hace factible que se utilice la impregnación a vacío como pre-tratamiento frente a la congelación (Martínez-Monzó, 1998) o deshidratación (Bilbao, 2002, Martín, 2002; Cortés, 2004) de piezas de fruta.

II.4.2. La deshidratación osmótica de alimentos

El proceso de deshidratación osmótica consiste básicamente en la inmersión del alimento sólido, ya sea entero o en piezas, en soluciones acuosas de alta concentración en solutos (azúcar y/o sal fundamentalmente). Se dan al menos dos flujos principales simultáneos en contracorriente, debidos a los gradientes de potencial químico del agua y de los solutos a un lado y otro de las membranas que forman el tejido parenquimático del producto (Torreggiani, 1993):

- Un importante flujo de agua del alimento hacia la disolución, normalmente acompañado de una salida de solutos como son los ácidos orgánicos, vitaminas y pigmentos.
- Una simultánea transferencia de solutos desde la disolución hacia el alimento.

En consecuencia, el producto pierde agua y algunos solutos solubles, gana sólidos solubles externos, se encoge, se deforma y reduce su volumen (Spiazzi y Mascheroni, 1997). Se ha comprobado que la velocidad a la que sale el agua del alimento hacia la disolución concentrada, es mayor que la entrada de los sólidos solubles hacia el interior de la pieza.

Esta operación puede realizarse bajo diferentes condiciones de trabajo:

- OD: proceso realizado en condiciones de presión atmosférica.
- VOD: proceso realizado en condiciones de vacío.
- PVOD: proceso de deshidratación osmótica a vacío por pulsos, donde la presión atmosférica es restaurada una vez expulsado el gas del interior de los poros en condición de vacío.

Los mecanismos que ocurren durante la OD pueden dividirse en dos grupos (Fito *et al.*, 1994):

- Un conjunto de mecanismos dependientes de gradientes de concentración (denominados de forma genérica pseudodifusionales) que incluyen los mecanismos osmóticos y fickianos.
- Un mecanismo dependiente de gradientes de presión y/o temperatura denominado mecanismo hidrodinámico, que incluye los efectos capilares, y que esta sumamente afectado por la estructura.

Las frutas obtenidas mediante este proceso, dependiendo del grado de deshidratación, por lo general no son productos estables, sino semi-elaborados. Diferentes trabajos de investigación mencionan el uso potencial del proceso de OD como un pre-tratamiento para mejorar las cualidades sensoriales de frutas conservadas posteriormente por diferentes métodos. Así por ejemplo se ha usado la OD combinada con la refrigeración, la congelación, el secado por aire caliente o el secado al vacío (Shi, 1994; Castro *et al.*, 1997; Talens, 2002; Moraga, 2002). Someter al producto a un proceso de OD antes

de una operación de secado podría permitir mejorar la calidad del mismo, especialmente en aquellos productos con características termolábiles (Genina, 2002). Así, por ejemplo, Torreggiani (1993) señala que la retención de volátiles durante el secado convencional es mayor si la fruta ha sido con anterioridad deshidratada osmóticamente debido a su mayor concentración de azúcar.

Además de su utilización como pre-tratamiento, la OD tiene otras aplicaciones como la elaboración de alimentos de humedad intermedia o productos semi-confitados, presentando una excelente posibilidad para la exportación y aprovechamiento de frutas tropicales. Otras aplicaciones se usan ya de forma generalizada, aunque se conocen con otro nombre, como es el caso del salado de alimentos como por ejemplo quesos, carnes y pescados (Barat *et al.*, 1998) o el escarchado de frutas (Barat *et al*., 2001).

Existen varios factores que influyen en la velocidad de deshidratación osmótica y en la calidad de los productos obtenidos, los cuales están estrechamente relacionados con las características propias de la fruta y de la disolución osmótica, así como de las condiciones en que se realice el proceso en sí. Algunas consideraciones con respecto a estos factores son:

- Factores inherentes a la fruta, tales como la permeabilidad y la selectividad de la pared o membrana celular, la cantidad de sólidos solubles presentes, así como la cantidad y distribución de los espacios intercelulares del tejido, afectarán a los procesos de intercambio de materia en la OD (Barat *et al.*, 1998).
- Factores inherentes a la disolución osmótica, tanto la composición como la concentración de la disolución osmótica son factores que deben ser considerados en el diseño del proceso. La disolución osmótica deberá ser rica en solutos que depriman la actividad del agua de la misma y que por lo tanto creen una diferencia de presión osmótica entre el producto a deshidratar y la disolución. Los solutos comúnmente utilizados son mono y disacáridos (glucosa, fructosa, sacarosa, etc.), sales (cloruro sódico), hidrolizados de productos ricos en almidón (hidrolizado de maíz) (Barat *et al.*, 1998).
- Condiciones de operación, tales como:

- Temperatura del proceso: el aumento de la temperatura va a provocar cambios en la permeabilidad de la pared celular y en la viscosidad del jarabe. Por su parte, el aumento de la permeabilidad produce una mayor velocidad de deshidratación, debido a la mayor movilidad de las moléculas y a la pérdida de la selectividad de la membrana, la cual permite un mayor intercambio de agua que sale de la fruta, pero también un mayor ingreso de solutos (Chaudhari *et al.*, 1993).
- La agitación del sistema fruta-solución osmótica: la agitación periódica del sistema también favorece al aumento de la velocidad de deshidratación, ya que evita que a medida que el proceso avanza la fruta se vaya rodeando de su propia agua. Al estar rodeada de agua la fruta, la diferencia de concentraciones entre la disolución osmótica y la pared celular se haría menor, con lo que disminuiría la velocidad de salida de agua. Por lo tanto, la agitación permite la recirculación constantemente por el entorno de la fruta.
- Relación fruta-disolución osmótica: si ésta es demasiado alta, la deshidratación de la fruta puede conllevar cambios importantes en la concentración de la disolución osmótica que afectarían a la velocidad de deshidratación progresiva de la fruta (Chaudhari *et al.*, 1993).
- Presión de trabajo: el gas ocluido en el interior de las paredes de la fruta puede llegar a ser una barrera para la osmodeshidratación. Si se disminuye la presión atmosférica mediante la aplicación de vacío al sistema parte de este gas puede ser eliminado. Las bajas presiones hacen que el proceso sea más rápido en tanto la porosidad de la fruta sea mayor (Fito *et al.*, 1996; Castro *et al.*, 1997).

II.5. EL MERCADO DE LAS FRUTAS DESHIDRATADAS

De acuerdo a los datos facilitados en el Panel Alimentario del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, el consumo per cápita anual de frutas frescas ha sido claramente descendente desde el año 1987. A pesar de

incrementarse el gasto en alimentación y crecer la población española, durante el año 2003 se consumieron aproximadamente las mismas toneladas de frutas que en el año 1987 (Hidalgo, 2005). Según un estudio realizado por Riba (2002) sobre una población de estudiantes de la Universidad Autónoma de Barcelona (entre 18 y 25 años), un 64 % afirma consumir diariamente fruta en estado fresco, mientras que el consumo diario de fruta seca se reduce a un 4 % de la población. No obstante, a pesar del pequeño porcentaje de consumo de fruta deshidratada éste puede ayudar a incrementar la ingesta de alimentos vegetales y beneficiar con ello el equilibrio de una dieta saludable.

Si bien el mercado de la fruta deshidratada es considerablemente mas reducido, éste puede llegar a ser muy atractivo tanto para productores como para los consumidores. La fruta deshidratada es una alternativa para conservar la producción de los fruticultores. Se calcula que cerca del 40% de las cosechas se arruinan por las condiciones climáticas o por pérdidas durante el transporte. Tradicionalmente, la fruta con algún tipo de maltrato se emplea para elaborar productos como mermeladas. Aún son pocas las empresas que han encontrado en la deshidratación del producto una forma de recuperar parte de las mermas y una posibilidad de ofrecer nuevos productos (Quezada, 2001).

El consumidor dispone actualmente de una amplia oferta de productos deshidratados, principalmente en frutas (melocotones, albaricoques, manzanas, uvas, ciruelas, higos, plátanos, etc.) (Figura II.3), verduras (pimiento, zanahorias, patata, tomate etc.), carnes y cereales. Estos alimentos pueden consumirse directamente secos o rehidratados, dependiendo de los requerimientos del consumidor, o bien como ingredientes en alimentos formulados como es el caso de snacks, salsas y sopas en polvo.

En este sentido, Josa (2005) señala ciertas características que impulsan a que el consumo de fruta deshidratada pueda llegar a ser cada día mayor:

- Pueden consumirse directamente en la mayoría de los casos, con la comodidad y rapidez que la vida actual impone.
- Son alimentos naturales disponibles todo el tiempo, excelentes para la salud y de fácil y satisfactorio consumo.

- Sus múltiples aplicaciones las hacen muy útiles en nuestra dieta alimentaria, solas o mezcladas entre sí o con otros productos.
- Presentan una fácil y larga conservación, con bajo costo, en un lugar fresco y seco.
- Presentan una relación calidad/precio adecuada.
- Ciertas dietas naturistas y macrobióticas las incorporan y recomiendan.

Figura II.3. Ejemplos de las diferentes frutas deshidratadas encontradas en el mercado.

Actualmente, diversas son las investigaciones que persiguen minimizar las alteraciones ocasionadas por el tratamiento de deshidratación (Maskan, 2001a; Maskan, 2001b; Prothon *et al.*, 2001; Bilbao, 2002; Martín, 2002; McMinn *et al.*, 2003; Nindo *et al.*, 2003; Cui *et al.*, 2004; Khraisheh *et al.*, 2004; Sharma y Prasad, 2004; Severini *et al.*, 2005; Sumnu *et al.*, 2005; Wang y Xi, 2005) a fin de ofrecer al mercado productos deshidratados de mayor calidad.

III. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Objetivo general:

Evaluar la influencia del método de secado (aire caliente y microondas, con o sin pre-tratamiento de impregnación a vacío/deshidratación osmótica) en algunos parámetros de calidad relacionados con la estructura y el color de manzana y fresa deshidratadas a bajos niveles de humedad.

Objetivos específicos:

1. Estudiar la cinética de deshidratación de manzana y fresa considerando diferentes tratamientos de secado y analizar la influencia de las variables de proceso (temperatura del aire, potencia de microondas y pre-tratamiento de las muestras) en dicha cinética.

2. Analizar los cambios estructurales ocasionados por el proceso de deshidratación aplicando los diferentes tratamientos de secado, desde la perspectiva de su relación con:
- El cambio en las diferentes fracciones pécticas de las frutas.
- La resistencia mecánica de las muestras a la deformación.
- La temperatura de transición vítrea de la fracción líquida de los productos deshidratados.
- El cambio en el volumen y en la forma de la fresa.

3. Evaluar la alteración de las propiedades ópticas del producto como consecuencia de los tratamientos, así como los cambios en los pigmentos responsables del color en el caso de la fresa.

4. Estudiar las características de rehidratación de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de deshidratación. En concreto estudiar:
- La cinética de rehidratación de la manzana.
- El cambio en las propiedades ópticas de la manzana.
- La resistencia mecánica, tanto de la manzana como de la fresa rehidratadas, a la deformación.

Plan de trabajo:

Para conseguir los objetivos fijados, con cada fruta (manzana variedad Granny Smith y fresa variedad Camarosa) se propuso el siguiente plan de trabajo:

1. Caracterización de las dos materias primas en cuanto a humedad, sólidos solubles (ºBrix), composición de las fracciones pécticas (contenido en ácido galacturónico presente en la fracción hidrosoluble, oxalato-soluble y total), resistencia mecánica (ensayo de punción), propiedades ópticas (medida de la reflectancia para cuantificar la translucidez y las coordenadas CIEL*a*b*) y, en el caso de la fresa, cuantificación de las antocianinas (espectrofotometría) y del volumen de la muestra (por picnometría).

2. Pre-tratamiento de las materias primas:

2.1 Impregnación a vacío de las rodajas de manzana con solución de isotónica.

2.2 Deshidratación osmótica parcial de mitades de fresa con un pulso de vacío y en disolución de sacarosa de 55 ºBrix.

2.3 Caracterización de las dos frutas pre-tratadas en las mismas propiedades descritas en el punto 1.

3. Deshidratación de las muestras sin y con pre-tratamiento aplicando diferentes procesos de secado por aire caliente y secado combinado por aire caliente y microondas (temperatura del aire entre 30 y 50ºC y potencia de microondas entre 0 y 0.5 W/g). En todas las experiencias de secado se controlará la variación de peso de las muestras en función del tiempo de proceso.

4. Estudio de la cinética de secado. A partir de los datos de humedad inicial de la fruta (sin y con pre-tratamiento) y variación de peso en función del tiempo de proceso, se obtendrán las curvas de secado y de velocidad de secado y se modelizará la transferencia de materia (agua), evaluando la

idoneidad del (los) modelo(s) propuesto(s). Se analizará la influencia de las variables de proceso en los parámetros de dicho modelo.

5. Caracterización de las muestras deshidratadas.

5.1. En todas las muestras deshidratadas, análisis de las mismas propiedades caracterizadas en fresco y después de los pre-tratamientos.

5.2. En manzana: equilibrado de las muestras a tres niveles de actividad del agua (entre 0 y 0.22) y estudio de la resistencia mecánica y temperatura de transición vítrea (calorimetría diferencial de barrido).

5.3. En fresa: determinación de la temperatura de transición vítrea de las muestras deshidratadas.

6. Estudio de la influencia de las condiciones de secado en el comportamiento del producto durante su rehidratación.

6.1. Inmersión de las muestras deshidratadas por los diferentes tratamientos en agua el tiempo necesario para asegurar la máxima rehidratación.

6.2. En manzana:

- Control de la ganancia de peso, humedad y ºBrix de la muestra a diferentes tiempos de rehidratación y también control de los ºBrix del agua de rehidratación.
- Modelización de la ganancia de agua y pérdida de solutos (elección del modelo más adecuado). Análisis del efecto de las condiciones de deshidratación sobre la cinética de rehidratación.
- Análisis de la resistencia mecánica y de las propiedades ópticas de las muestras rehidratadas por los mismos métodos utilizados para su caracterización en fresco o deshidratadas.
- Estudio de la capacidad de la estructura rehidratada de retener la fase líquida posterior a la centrifugación de las muestras.

6.3. En fresa:

- Análisis de la resistencia mecánica de las muestras rehidratadas por los mismos métodos utilizados para su caracterización en fresco o deshidratadas.

IV. ESTUDIOS EN MANZANA (var. Granny Smith)

IV.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE LA MANZANA

La manzana es una de las frutas de mayor consumo y una excelente fuente de vitaminas (C, E) y minerales, especialmente potasio. La amplia variedad de manzanas disponible en el mercado (Golden, Gala, Granny Smith, Reineta, Fuji, etc.) hace que pueda ser consumida durante todo el año. La manzana Granny Smith es una variedad originaria de Australia, de piel verde, carne firme y crujiente, jugosa, de sabor agradablemente ácido. No sólo es consumida como fruta fresca, sino que sus características la hacen también adecuada para ser seleccionada como materia prima para la elaboración de salsas, zumos, snacks, productos de repostería, etc. Por este motivo, además de por su disponibilidad prácticamente durante todo el año, ésta ha sido la variedad elegida para este estudio.

La manzana es un fruto monotalámico de corteza carnosa y comestible que se desarrolla a partir del receptáculo. La división celular se completa en la etapa de crecimiento, por elongación de las células parenquimáticas y por el aumento del tamaño de los espacios intercelulares. Las células se organizan de modo algo imperfecto en forma de conjuntos de cinco o seis células agrupadas de forma que van creando grandes espacios intercelulares. El tejido de manzana es muy esponjoso, debido precisamente a la presencia de estos espacios intercelulares que se mantienen conectados entre si y que llegan a ocupar el 25-30% del volumen total del tejido (Albors, 2002).

Quiles (2002) señala que el tamaño y la forma de las células de la manzana Granny Smith son variables; cerca de la piel son grandes y redondeadas y a medida que se aproximan al corazón son más pequeñas y alargadas. Las células de manzana fresca están unidas pared con pared mediante una lámina media perfectamente delimitada constituida por materiales cementantes, principalmente pectina y hemicelulosa. Mavroudis *et al.* (1998) concluyen en su estudio que en esta misma variedad de manzana prácticamente no se observan diferencias en la densidad de espacios intercelulares, entre la región más cercana a la piel y la más cercana al corazón.

IV.2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Figura IV.1 esquematiza de forma simplificada la metodología de preparación y análisis seguida en el desarrollo experimental de este trabajo, la cual se describe a continuación.

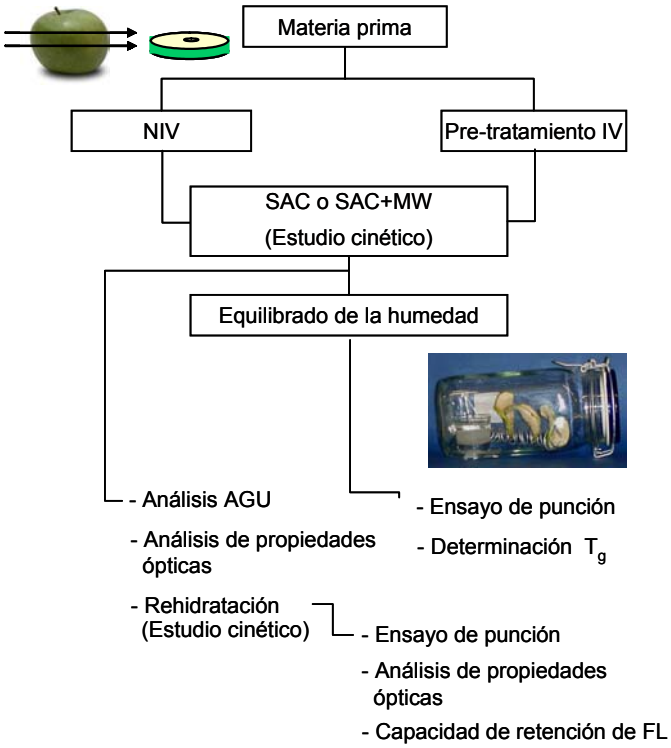


Figura IV.1. Metodología experimental de preparación y análisis de rodajas de manzana deshidratada. IV: impregnación a vacío; NIV: no impregnación a vacío; SAC: secado por aire caliente; MW: microondas; T_g: temperatura de transición vítrea; AGU: ácido galacturónico; FL: fase líquida.

IV.2.1. Materia prima

Las manzanas de la variedad Granny Smith utilizadas en este estudio fueron adquiridas en un supermercado local. Para las experiencias, de la zona central de la fruta se obtuvieron tres rodajas de 7 mm de espesor, perpendiculares al eje axial de la fruta. Las muestras no fueron peladas y se les extrajo el corazón con un sacabocados metálico de 20 mm de diámetro.

Las experiencias de secado fueron llevadas a cabo utilizando muestras frescas y muestras previamente impregnadas a vacío. Éstas últimas se prepararon por inmersión de las rodajas en una solución comercial e isotónica de jugo de manzana (misma a_w que la manzana fresca), 12 ºBrix y pH 3.6±0.2, aplicando una presión de vacío de 50 mbar durante 5 minutos y restaurando luego la presión atmosférica, manteniendo las muestras inmersas en la solución durante 15 minutos más. El peso de las muestras fue controlado antes y después de la impregnación a vacío.

IV.2.2. Preparación de las muestras deshidratadas

IV.2.2.1. Tratamientos de secado

Las rodajas de manzana impregnadas a vacío (IV) y las no impregnadas (NIV) fueron deshidratadas por aire (SAC) y por combinación de aire-microondas (SAC+MW), utilizando en ambos casos un horno microondas modificado, el cual permite controlar la temperatura y velocidad del aire y además, la potencia incidente de microondas (Martín *et al*., 1999; Martín *et al*., 2003). Así mismo, este equipo permite el control continuo del peso de la muestra durante el secado gracias a una balanza y a un ordenador que están acoplados al mismo. La Figura II.1 de la introducción muestra el equipo utilizado. Las experiencias se realizaron a una velocidad constante del aire de 2 m/s (HR 39±5%), a 30 y 50ºC y potencia incidente de microondas de aproximadamente 0.5 W/g. Las muestras IV tratadas por SAC+MW sólo fueron procesadas a 30ºC debido al fuerte daño térmico que se observó en las

muestras al aplicar 50ºC. Por lo tanto, 7 fueron los tratamientos de secado considerados (Tabla IV.1).

Tabla IV.1. Tratamientos de secado ensayados para la deshidratación de rodajas de manzana.

	NIV		IV	
	SAC	SAC+MW	SAC	SAC+MW
Temperatura del aire de secado (ºC)	30	30	30	30
	50	50	50	-

Las muestras fueron secadas hasta lograr un nivel de humedad aproximado a 10 g agua/100 g muestra deshidratada. Esto fue posible mediante el control continuo de la pérdida de peso de las muestras a lo largo del proceso y teniendo en consideración el contenido inicial promedio de agua (x_w^o) de las muestras, analizado según se describe más adelante en el apartado IV.2.3.1. Asumiendo que la disminución del peso es debida únicamente a la pérdida de agua, la ecuación IV.1 permite determinar la humedad de las muestras en cada instante del proceso de secado.

$$x_w{}^t = \frac{x_w{}^o * M^o + \Delta M}{M^t} \qquad \text{(IV.1)}$$

x_w: fracción másica de agua ($g_{agua}/g_{muestra}$)

M: masa de la muestra (g)

ΔM: variación de masa (M^t-M^o)

Superíndices: o, inicial; t, para cada tiempo considerado

Cada tratamiento de secado fue realizado sobre seis rodajas provenientes de dos manzanas del mismo lote, repitiendo el proceso cinco veces, obteniendo, por lo tanto, 30 rodajas deshidratadas bajo las mismas condiciones en cada caso. En cada una de las cinco repeticiones de cada tratamiento de

secado, se controló a lo largo del proceso (cada tres minutos) el peso de una de las rodajas. Seis rodajas deshidratadas fueron destinadas para el análisis de las propiedades ópticas y de las fracciones pécticas. Otras dieciocho muestras deshidratadas fueron acondicionadas a diferentes niveles de humedad para determinar sus propiedades mecánicas (ensayo de punción) y temperatura de transición vítrea en función del contenido en agua. Las restantes seis muestras fueron rehidratadas para la medición de sus propiedades mecánicas, ópticas y capacidad de retención de la fase líquida. La metodología utilizada para cada análisis se describe a continuación.

IV.2.2.2. Acondicionamiento del nivel de humedad de las muestras

Las muestras deshidratadas (hasta $x_w \approx 10$ g agua/100 g muestra), fueron acondicionadas a tres niveles de humedad diferentes. Para ello dichas muestras fueron colocadas en cámaras, a 20ºC, en las cuales la humedad relativa (HR) fue controlada utilizando diferentes soluciones salinas saturadas: P_2O_5 HR=0%, LiCl HR=11.5% y CH_3COOK HR=22.6% (Katz y Labuza, 1981). Para cada nivel de HR se destinaron seis rodajas deshidratadas. El peso de las muestras fue controlado periódicamente (durante aproximadamente un mes) hasta que la diferencia de peso fuese ≤ 0.001 g, momento en que se asumió el equilibrio termodinámico entre la muestra y el ambiente.

IV.2.3. Análisis composicional de la materia prima y de las muestras deshidratadas

IV.2.3.1. Determinación de la humedad

El contenido de agua en la materia prima fue determinado por triplicado según el método 20.013 (AOAC, 1980) para frutas ricas en azúcar. Las muestras fueron colocadas en una estufa a vacío a una presión de 50 mm Hg y a una temperatura de 60ºC y secadas hasta alcanzar peso constante. El agua evaporada se calculó a partir de la diferencia de peso de la muestra antes y

después de ser sometida al secado, determinada con una balanza analítica METTLER (AE 100, sensibilidad 0.0001 g). Para las muestras deshidratadas se calculó la fracción másica de agua a partir de la humedad analizada en el producto antes de la deshidratación y de la pérdida de peso ocurrida durante la misma, tal y como se ha descrito anteriormente (ecuación IV.1).

IV.2.3.2. Determinación del contenido en sólidos solubles

La determinación de los sólidos solubles (ºBrix) se realizó en la manzana fresca e impregnada mediante la medida del índice de refracción de la fracción líquida de las muestras previamente homogeneizadas con un equipo ultraturrax a 8000 rpm. Se efectuaron tres lecturas de los ºBrix (Refractómetro ABBE ATAGO 89553, sensibilidad 0.01 ºBrix) a 20ºC y se calculó el valor medio. La fracción másica de sólidos solubles en la muestra fue calculada mediante la ecuación IV.2.

$$x_s = \frac{{}^{o}\text{Brix} * x_w}{(100 - {}^{o}\text{Brix})} \qquad \text{(IV.2)}$$

x_s: fracción másica de sólidos solubles (ss) ($g_{ss}/g_{muestra}$)
x_w: fracción másica de agua ($g_{agua}/g_{muestra}$)

IV.2.3.3. Determinación de la actividad del agua

La actividad del agua (a_w) de la materia prima (previamente triturada) fue medida por triplicado a 25-30ºC utilizando un higrómetro de punto de rocío (Decagón, CX-1, sensibilidad 0.001) previamente calibrado con soluciones salinas saturadas.

IV.2.3.4. Determinación del pH

El pH de la materia prima (fruta previamente triturada) se determinó con un pH-metro (Microph 2001, Crison, España) con electrodo de contacto.

Previamente, el equipo fue calibrado con soluciones tampón (pH 7.0 y 4.0) a una temperatura de 20ºC.

IV.2.3.5. Cuantificación de las fracciones pécticas

El análisis de las fracciones pécticas se realizó mediante la cuantificación del ácido galacturónico (AGU) presente en las fracciones de pectina hidrosoluble (PHS), oxalato soluble (POS) y pectina total (PT). Estas fracciones fueron obtenidas mediante extracción selectiva de la muestra homogeneizada de acuerdo al método descrito por Yu *et al*. (1996). Esta extracción fue realizada en muestra fresca y en las muestras deshidratadas. Para cada tipo de muestra el procedimiento se repitió tres veces, utilizando cada vez dos rodajas de manzana (fresca o deshidratada). La Figura IV.2 presenta el diagrama de proceso seguido para la extracción de las diferentes fracciones pécticas.

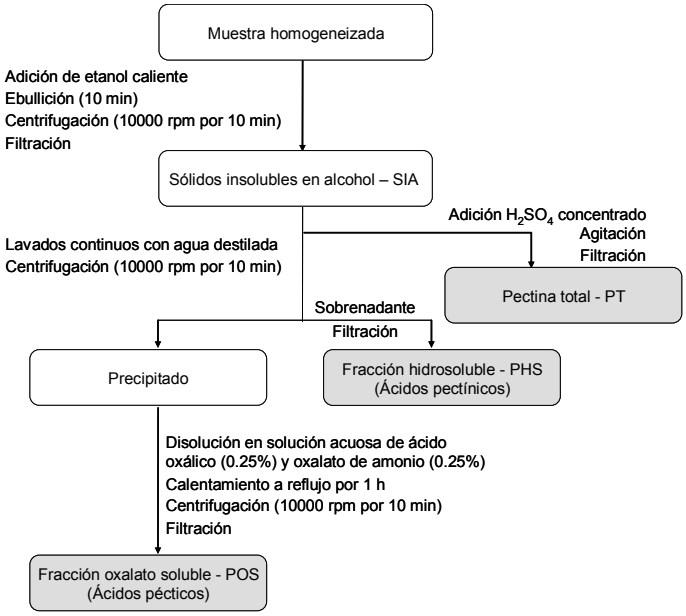


Figura IV.2. Diagrama de proceso utilizado para la extracción de las diferentes fracciones pécticas.

El proceso comienza con la homogeneización de las muestras utilizando un ULTRA-Turrax a 8000 rpm por 2 min. Las muestras deshidratadas fueron previamente rehidratadas (durante 12 h a 4ºC) con exactamente la cantidad de agua que perdieron durante el secado (calculada por diferencia de peso entre la muestra fresca inicial y la muestra deshidratada, asumiendo que durante la deshidratación sólo hay pérdida de agua), a fin de facilitar su posterior homogenización. Las muestras homogeneizadas (5 g) fueron mezcladas con etanol caliente (30 ml) a fin de inactivar enzimas endógenas y eliminar los sólidos solubles en alcohol. La mezcla se sometió a ebullición (10 min), centrifugación (10 min a 10000 rpm) y filtración (filtro Whatman Nº 1), repitiendo el lavado del residuo tres veces más con etanol, obteniendo con ello un extracto con los sólidos insolubles en alcohol (SIA), el cual fue secado durante 24 h en un horno convencional a 35ºC. Los SIA así obtenidos corresponden a la fracción del tejido vegetal que contiene los polisacáridos estructurales.

Parte de los SIA (80 mg) se dispersaron en agua (20 ml), posteriormente fueron centrifugados (10 min a 10000 rpm) y el sobrenadante filtrado (filtro Whatman Nº 1), obteniendo de este modo la PHS. Este procedimiento de extracción fue repetido tres veces y los sobrenadantes filtrados recolectados fueron diluidos con agua destilada hasta 100 ml. El precipitado de la centrifugación fue posteriormente dispersado en una solución acuosa (20 ml) que contiene 0.25 g/L de oxalato de amonio y 0.25 g/L de ácido oxálico, calentado a reflujo durante 1 h, centrifugado (10000 rpm por 10 min) y filtrado (filtro Whatman Nº 1) a fin de obtener la fracción POS. Este proceso de extracción fue repetido dos veces y los sobrenadantes recolectados fueron diluidos con agua destilada hasta 100 ml. Por otra parte, la PT fue extraída a partir de los SIA (5 mg) por hidrólisis ácida con ácido sulfúrico concentrado (2 ml) y agua destilada (1 ml añadido gota a gota), en agitación suave utilizando una barra magnética hasta la total disolución de los SIA (aproximadamente 30 min). Finalmente la muestra disuelta fue filtrada (filtro de fibra de vidrio). El filtrado resultante de la hidrólisis fue recolectado y diluido con agua destilada hasta 25 ml. Todas las extracciones anteriores fueron conservadas a 5ºC durante 24 h previo a la cuantificación analítica del AGU.

El contenido de AGU en las diferentes fracciones pécticas fue determinado mediante el método espectrofotométrico de determinación cuantitativa de ácidos urónicos propuesto por Kinter y Van Buren (1982), el cual se basa en la reacción del AGU con el reactivo cromóforo m-hidroxidifenil (MHDP) para dar un compuesto coloreado, que tiene un máximo de absorbancia en la longitud de onda correspondiente a 520 nm. Para ello, se mezclaron en un tubo de ensayo 400 μl del extracto obtenido (PHS, POS o PT según corresponda) con 2400 μl de una solución de ácido sulfúrico concentrado/tetraborato de sodio (0.0125 M) en un baño de agua con hielo, la mezcla se realizó cuidadosamente usando un Vortex a velocidad moderada, con paradas intermitentes a fin de asegurar la mezcla completa. Posteriormente, los tubos fueron calentados en un baño a 100ºC durante exactamente 5 min e inmediatamente enfriados en un baño con hielo. Seguidamente se adicionó 40 μl de una solución de MHDP al 0.15% (preparada en NaOH 0.5%) y se mezcló con la ayuda de un Vortex. Posteriormente, la mezcla se dejó durante 1 min en un baño de ultrasonidos para desairearla. Posteriormente, las muestras se mantuvieron en reposo a temperatura ambiente durante 15 min para estabilizar el color formado antes de realizar la lectura de la absorbancia. La presencia de carbohidratos no urónicos que contiene la muestra (celulosa, almidón, glucosa, fructosa y sacarosa) pueden producir cierta coloración cuando son calentados con la solución de ácido sulfúrico/tetraborato de sodio. Esta coloración adicional afectaría a la lectura de la absorbancia de las muestras. Para descartar esta interferencia, de forma paralela se preparó otro tubo de ensayo siguiendo el mismo procedimiento descrito, pero añadiendo 40 μl de NaOH 0.5% en vez de la solución de MHDP. En consecuencia este segundo tubo corresponde al blanco de cada muestra. La absorbancia del blanco de la muestra fue restada a la absorbancia total a fin de cuantificar únicamente la absorbancia debida a la reacción entre los ácidos urónicos y el MHDP. Cada medida se realizó por duplicado. Se prepararon disoluciones con concentraciones conocidas de ácido galacturónico (Sigma Aldrich) con el fin de construir la recta de calibrado. Este método tiene la ventaja de la sensibilidad y especificidad de los ácidos urónicos en relación con los azúcares solubles y de la estabilidad del color formado con

el tiempo (Carbonell *et al.*, 1990). Los resultados fueron expresados como g AGU/100 g de manzana fresca inicial (también en las muestras deshidratadas). La diferencia entre PT y la suma de PHS y POS fue la relación considerada para estimar el contenido de la pectina no extraíble o pectina residual (PR), la cual corresponde a la fracción de protopectina.

IV.2.4. Caracterización física de la materia prima y de las muestras deshidratadas

IV.2.4.1. Análisis de las propiedades ópticas

Se realizó una medida de la reflectancia de las rodajas frescas, una vez aplicado el pre-tratamiento de impregnación a vacío y una vez deshidratadas, empleando un espectrocolorímetro (MINOLTA, CM 3600D, Tokio, Japón) y utilizando como referencia el observador suplementario 10º e iluminante D65. Las medidas se hicieron en cuatro zonas diferentes de cada rodaja. Tal como ya se indicó, para cada tratamiento de secado se destinaron 6 muestras para este análisis, obteniéndose un total de 24 mediciones por cada condición. Todas las medidas se realizaron sobre fondo blanco y negro.

Se evaluó el grado de translucidez de las muestras aplicando la teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple (Judd y Wyszecki, 1975; Hutchings, 1999; Talens *et al.*, 2002) a los espectros de reflexión obtenidos. Esta teoría se basa en que la luz que incide en un producto traslúcido puede ser absorbida o dispersada en función del coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S) del material. Si las medidas de los espectros de reflexión se realizan sobre un fondo blanco (soporte inerte) y sobre un fondo negro, puede determinarse la relación K/S a través de la ecuación IV.3, resuelta mediante las ecuaciones IV.4 a IV.6.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \qquad \text{(IV.3)}$$

$$R_\infty = a - b \qquad \text{(IV.4)}$$

$$a = \frac{1}{2}\left(R + \frac{R_o - R + R_g}{R_o * R_g}\right) \qquad \text{(IV.5)}$$

$$b = \left(a^2 - 1\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.6)}$$

R_∞: reflectancia de una lámina infinita de muestra (grosor suficiente para que no afecte el fondo a la medida)

R: reflectancia de la muestra determinada sobre un fondo blanco

R_g: reflectancia de un fondo blanco

R_o: reflectancia de la muestra determinada sobre un fondo negro ideal

A partir del espectro de reflexión de las muestras, el equipo utilizado permite obtener por lectura directa los valores de las coordenadas del espacio uniforme de color CIEL*a*b*, así como las coordenadas psicométricas tono (h^*_{ab}) y croma (C^*_{ab}). La coordenada a* representa la cantidad de rojo (+)/verde (-), la coordenada b* la cantidad de amarillo (+)/azul (-) y la coordenada L* recibe el nombre de claridad o luminosidad y puede tomar valores entre 0 y 100. El croma indica la intensidad o saturación del color, toma el valor 0 para estímulos acromáticos y, normalmente, no pasa de 150 aunque puede superar valores de 1000 para estímulos monocromáticos. El tono varía entre 0 y 360º, donde 0º se corresponde con el color rojo-púrpura; 90º con el color amarillo; 180º con el color azulado-verde; y 270º con el color azul (Gilabert, 1992).

No obstante, cuando los resultados de las coordenadas CIEL*a*b* resultaron dependientes del color del fondo de medición, éstas fueron re-calculadas para obtener las correspondientes a una lámina infinita (ecuaciones IV.7 a IV.9), a partir de los valores de las coordenadas triestímulo X, Y, Z, obtenidas mediante el desarrollo de las ecuaciones IV.10 a IV.12. En estas expresiones los valores X_n, Y_n, Z_n corresponden a las coordenadas triestímulo

de la fuente de luz estándar. Los valores de estas coordenadas se presentan en la Tabla 1 (en el Anexo) junto con los valores normalizados del producto entre $S_{(\lambda)}$ y los respectivos valores de $\bar{x}_{(\lambda)}$, $\bar{y}_{(\lambda)}$, $\bar{z}_{(\lambda)}$ para el iluminante D65, observador 10º.

$$L^* = 116 * \left(Y / Y_n\right)^{1/3} - 16 \quad \text{(IV.7)}$$

$$a^* = 500 * \left[\left(X / X_n\right)^{1/3} - \left(Y / Y_n\right)^{1/3}\right] \quad \text{(IV.8)}$$

$$b^* = 200 * \left[\left(Y / Y_n\right)^{1/3} - \left(Z / Z_n\right)^{1/3}\right] \quad \text{(IV.9)}$$

$$X = \Sigma\left[S_{(\lambda)} * R_{(\lambda)} * \bar{x}_{(\lambda)}\right] \quad \text{(IV.10)}$$

$$Y = \Sigma\left[S_{(\lambda)} * R_{(\lambda)} * \bar{y}_{(\lambda)}\right] \quad \text{(IV.11)}$$

$$Z = \Sigma\left[S_{(\lambda)} * R_{(\lambda)} * \bar{z}_{(\lambda)}\right] \quad \text{(IV.12)}$$

$S_{(\lambda)}$: distribución espectral relativa del iluminante a cada longitud de onda

$R_{(\lambda)}$: reflectancia de una muestra de espesor infinito a cada longitud de onda (se corresponde con los valores de R_∞, calculada según las ecuaciones IV.4 a IV.6)

$\bar{x}_{(\lambda)}$, $\bar{y}_{(\lambda)}$, $\bar{z}_{(\lambda)}$: valores triestímulo espectrales del observador estándar 10º a cada longitud de onda

A partir de las coordenadas a* y b* se calculó el croma y tono mediante las ecuaciones IV.13 y IV.14.

$$C^*_{ab} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{(IV.13)}$$

$$h^*_{ab} = \text{arctg}\frac{b^*}{a^*} \quad \text{(IV.14)}$$

Con el fin de cuantificar los cambios globales de color, se calculó la diferencia de color (ΔE) entre las rodajas deshidratadas con respecto a rodajas de manzana fresca (sin o con pre-tratamiento IV según corresponda) mediante la ecuación IV.15.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \qquad \text{(IV.15)}$$

IV.2.4.2. Análisis de las propiedades mecánicas

Las muestras deshidratadas y equilibradas a diferente nivel de humedad fueron analizadas a 25ºC mediante ensayos de punción, empleando un Analizador Universal de Textura (TA.XT2, Stable Micro Systems). El ensayo se realizó con un punzón cilíndrico de 2 mm de diámetro, a velocidad constante de penetración de 1.5 mm/s hasta la total penetración de la muestra. Las determinaciones fueron realizadas por triplicado sobre seis rodajas diferentes obtenidas por el mismo tratamiento de secado (18 repeticiones por tratamiento). La Figura IV.3 señala los parámetros evaluados a partir de las respectivas curvas fuerza-deformación obtenidas del ensayo, los cuales se describen a continuación.

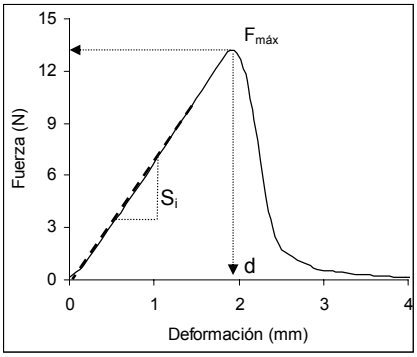


Figura IV.3. Representación esquemática de los parámetros cuantificados a partir de las curvas fuerza-deformación obtenidas del ensayo de punción.

- Fuerza máxima ($F_{máx}$): máxima fuerza (N) requerida por el punzón para atravesar completamente la muestra.
- Distancia (d): distancia (mm) recorrida por el punzón hasta lograr atravesar completamente la muestra.
- Pendiente (S_i): evaluada en el tramo recto inicial de la curva de deformación.
- Cociente Fuerza máxima/distancia ($F_{máx}/d$): razón (N/m) entre la máxima fuerza y su correspondiente distancia

IV.2.4.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) fue medida por triplicado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC 5200Co, Seiko Instruments) en las muestras deshidratadas y equilibradas a diferente nivel de humedad. Alrededor de 10 mg de muestra fueron colocados en cápsulas de aluminio semi-herméticas (P/NSSC000C008). Las muestras encapsuladas fueron colocadas en la cámara calorimétrica junto a otra cápsula que contiene aire como material de referencia inerte. El equipo registra la diferencia en el flujo de calor (mW/ºC) suministrado a la muestra y a la referencia necesario para conseguir el equilibrio térmico entre ambas. El barrido de temperaturas aplicado fue de -20 a 80ºC y la velocidad de calentamiento de las muestras fue de 5ºC/min. El valor de la T_g fue considerado como el correspondiente punto medio de la transición. Las cápsulas analizadas fueron agujereadas y colocadas en una estufa a vacío a una presión de 50 mm Hg y a una temperatura de 60ºC y secadas hasta alcanzar peso constante a fin de determinar la humedad real de las muestras.

IV.2.5. Estudio de la rehidratación de las rodajas de manzana deshidratadas

Seis de las muestras deshidratadas por cada tratamiento, fueron rehidratadas por inmersión en agua destilada a 22ºC durante 8 horas. La proporción fruta-agua utilizada fue de 1:18 (p/p), la cual asegura una suficiente sensibilidad en la medida de los cambios composicionales que se suceden en

la solución de rehidratación durante el proceso. A diferentes tiempos de rehidratación (cada 15 min) se controló experimentalmente el peso de las rodajas (M^t) (las muestras fueron previamente colocadas sobre papel absorbente para eliminar el agua superficial), el peso de la disolución (m_{SR}^t) y los ºBrix de la solución de rehidratación. A partir de estos datos se estimaron las variaciones relativas de masa de las rodajas (ΔM), las cuales están asociadas a la ganancia de agua (ΔM_w) y a la pérdida de solutos (ΔM_s). Las consideraciones referentes al desarrollo de los balances de materia se describirán en mayor extensión durante el análisis de los resultados.

Una vez finalizada la rehidratación a las muestras se les realizó un ensayo de punción para evaluar sus propiedades mecánicas, se les analizaron sus propiedades ópticas y su capacidad para retener la fase líquida.

IV.2.5.1. Análisis de las propiedades ópticas y mecánicas de las muestras rehidratadas

La medición de las propiedades ópticas se realizó sobre la superficie de las seis muestras rehidratadas, deshidratadas previamente bajo las mismas condiciones. Este análisis se realizó tal como se describió anteriormente para las muestras frescas y deshidratadas (apartado IV.2.4.1). Posteriormente, a estas muestras se les realizó, por triplicado, un ensayo de punción. Este análisis fue realizado tal como se describió anteriormente para las muestras deshidratadas (apartado IV.2.4.2), aunque en este caso el diámetro del punzón empleado en el ensayo fue de 4 mm. Este ensayo también fue realizado sobre muestras de manzana fresca, sin y con pre-tratamiento IV, a fin de comparar los resultados con la respuesta mecánica obtenida por el producto rehidratado.

IV.2.5.2. Capacidad de retención de la fase líquida

Para cuantificar la capacidad de retención de la fase líquida (CR_{FL}) de las muestras una vez finalizada la rehidratación, las diferentes muestras (seis por cada tratamiento de secado) fueron centrifugadas durante 10 minutos a 4000

rpm, midiendo la cantidad de líquido lixiviado durante la centrifugación y el contenido de sólidos solubles en la fase líquida de la fruta. Estos datos, junto a las características de las muestras rehidratadas (masa, fracción másica de agua y fracción másica de solutos), permiten calcular individualmente la capacidad de retención de agua (CR_w) y la capacidad de retención de solutos (CR_s), ecuación IV.16 y IV.17, respectivamente, correspondiendo la suma de ambas a la capacidad de retención de la fase líquida.

$$CR_w = \frac{M^{rh} * x_w{}^{rh} - m_L * (1 - z_s^L)}{M^o * (1 - x_w{}^o)} \qquad \text{(IV.16)}$$

$$CR_s = \frac{M^{rh} * x_s{}^{rh} - m_L * z_s^L}{M^o * (1 - x_w{}^o)} \qquad \text{(IV.17)}$$

M: masa de la muestra (g)
m_L: masa del líquido eliminado durante la centrifugación (g)
x_w: fracción másica de agua ($g_{agua}/g_{muestra}$)
x_s: fracción másica de sólidos solubles (ss) ($g_{ss}/g_{muestra}$)
z_s^L: fracción másica de sólidos solubles (ss) en la fase líquida de la fruta (g_{ss}/g_{FL}). Equivale a la medida de ºBrix/100
Superíndices: o, inicio (previo a la deshidratación); rh, valores después de la rehidratación

IV.2.6. Análisis estadístico

El estudio de la significación de los diferentes efectos y de sus posibles interacciones se realizó mediante un análisis de la varianza (ANOVA) y para un nivel de significancia (α) de 0.05. Para ello se utilizó el software Statgraphics Plus 5.1.

IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1. Caracterización de la materia prima y evaluación del pre-tratamiento de impregnación a vacío

La Tabla IV.2 presenta los valores medios experimentales de la humedad (x_w^o), de la fracción másica de sólidos solubles (x_s^o), de los ºBrix de la fracción líquida, de la actividad del agua (a_w) y del pH que caracterizan los diferentes lotes de la manzana fresca utilizada durante este estudio. Estos valores se encuentran dentro del intervalo característico para la variedad de manzana empleada (Martínez-Monzó, 1998; Bilbao, 2002; Martín, 2002).

Tabla IV.2. Características de la manzana fresca utilizada durante el estudio.

x_w^o ($g_{agua}/g_{muestra}$)	x_s^o ($g_{ss}/g_{muestra}$)	ºBrix ($g_{solutos}/100\ g_{FL}$)	a_w	pH
0.858 (0.005)	0.122 (0.04)	12.6 (1.1)	0.991 (0.002)	3.4 (0.2)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Además de la caracterización anterior, se analizó la composición péctica de la manzana fresca (Tabla IV.3). Tal y como se ha descrito en la metodología, la etapa previa a la cuantificación del contenido de AGU consistió en la obtención de los sólidos insolubles en alcohol (SIA) del tejido de la fruta, que presentaron un rendimiento de 2.33±0.03 g SIA/100 g manzana. Los valores del contenido de pectina total (PT) fueron ligeramente superiores a los recogidos para manzana por otros autores (Forni *et al.*, 1987), aunque la variedad y método de extracción no han sido especificados por ellos. El contenido de pectina residual o protopectina (PR), calculados a partir de la diferencia entre PT y la suma de la pectina hidrosoluble (PHS) y de la pectina oxalato soluble (POS), se muestra también en la Tabla IV.3. Los valores obtenidos revelan que la fracción

mayoritaria con respecto a la pectina total presente en la fruta se corresponde con la protopectina, siendo la oxalato soluble la fracción minoritaria.

Tabla IV.3. Contenido de ácido galacturónico analizado en las diferentes fracciones pécticas de manzana fresca.

	PHS	POS	PR	PT
	g AGU/100 g muestra fresca inicial			
Manzana fresca	0.313 (0.002)	0.063 (0.003)	0.468 (0.002)	0.844 (0.003)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Con respecto a las muestras impregnadas a vacío, al utilizar una solución isotónica de jugo de manzana, la composición media inicial de las muestras no varió, siendo la humedad de 0.862±0.03 y los sólidos solubles de 0.123±0.02 g/g muestra, respectivamente. Por lo tanto, la aplicación de este pre-tratamiento supuso un cambio en el volumen de las fases líquida y gaseosa que componen la fruta pero sin cambios en su composición global.

Según estudios realizados por Bilbao (2002) en manzana fresca, dicha fruta presenta una porosidad eficaz de 0.19±0.04 y, bajo ciertas condiciones de impregnación (impregnación con solución isotónica, 10 minutos a 50 mbar y 10 minutos más a presión atmosférica), los espacios intercelulares, antes vacíos, pueden quedar ocupados en un 95% de su volumen con solución isotónica. De hecho, experiencias anteriores (Martínez-Monzó, 1998; Bilbao, 2002) realizadas en esta misma variedad de manzana, señalan que mediante un análisis microestructural es posible comprobar que los espacios intercelulares de la manzana inicialmente vacíos, aparecen totalmente inundados por la solución isotónica después de un proceso de impregnación a vacío. Por otra parte, en estos estudios no se detectaron cambios notables en las células (tamaño, forma, ordenación intracelular, etc.) debidos al tratamiento a vacío. Junto con esto, en el trabajo de Martínez-Monzó (1998) se pone de manifiesto como el proceso de IV supone también un aumento en la densidad de las

muestras y una mayor conductividad térmica debido fundamentalmente a la sustitución del gas de la fracción porosa por un líquido, con unos valores de conductividad térmica más elevados. Sin embargo, la difusividad térmica no es afectada significativamente por el proceso de impregnación. Estos resultados de estudios anteriores habrán de tenerse en cuenta a la hora de evaluar los posibles efectos de la IV sobre el propio proceso de secado y sobre las características de las muestras deshidratadas.

Las propiedades mecánicas de la muestra fresca, sin y con pre-tratamiento IV, fueron evaluadas mediante un ensayo de punción. La Figura IV.4 muestra un ejemplo de la curva fuerza-deformación obtenida en cada caso.

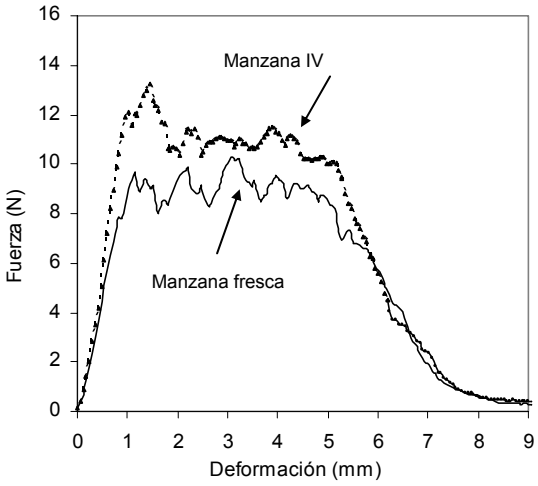


Figura IV.4. Ejemplo de las curvas fuerza-deformación obtenidas en el ensayo de punción de muestra de manzana fresca sin o con pre-tratamiento IV.

Es posible observar que, en ambos tipos de muestra, la fuerza necesaria para romper la estructura en la capa superficial es similar a la ejercida por el punzón en el avance hacia el interior de la muestra. Esto se refleja en un aumento de la fuerza inicial hasta alcanzar un valor máximo, el cual se mantiene describiendo una meseta. La impregnación a vacío implicó la

obtención de muestras pre-tratadas con valores mayores de fuerza en el primer pico de rotura (10.7±0.7 N) con respecto a la muestra sin impregnar (7.8±0.9 N). Este aumento en la resistencia a la fractura pude ser atribuible a la sustitución de gas por solución isotónica de impregnación, lo cual hace que la estructura se presente más firme.

Por otra parte, como consecuencia del pre-tratamiento IV se observó un significativo incremento en la traslucidez de las muestras frescas. Un objeto translúcido deja pasar la luz través de él. En nuestro caso este efecto es fácilmente identificable si al observar las muestras sobre dos fondos de color diferente su apreciación visual cambia. Esta pérdida de opacidad (aumento de la transparencia) es consecuencia presumiblemente de la sustitución de parte del gas ocluido en los poros de la estructura de la manzana por líquido procedente de la solución de impregnación. Esta apreciación ya ha sido mencionada en estudios anteriores (Martínez-Monzó, 1998; Martín, 2002).

El grado de translucidez de las muestras fue evaluado aplicando la teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple (Judd y Wyszecki, 1975; Hutchings, 1999; Talens *et al*., 2002) mediante la ecuación IV.3 descrita en la metodología, en la cual K/S corresponde a la relación entre la absorción y dispersión de la luz. En las muestras IV las diferencias observadas en la reflectancia al evaluar el color sobre un fondo blanco y sobre un fondo negro hizo necesario determinar el valor de R_∞. El espesor de las muestras frescas fue suficiente para que el fondo de la medida no afectase a los resultados, por lo que los valores de reflectancia obtenidos por lectura directa del espectrocolorímetro se corresponden con los valores de R_∞. Los mayores valores del coeficiente K/S obtenidos por las muestras IV (Figura IV.5a) indican el incremento en la translucidez principalmente como consecuencia de la pérdida de gas durante el tratamiento a vacío. Según lo señalado por Talens (2002), valores de K/S bajos estarían asociados con estructuras cerradas y materiales opacos (muestras de manzana fresca), mientras que K/S altos se relacionarían con estructuras abiertas y materiales transparentes (muestras de manzana impregnada a vacío).

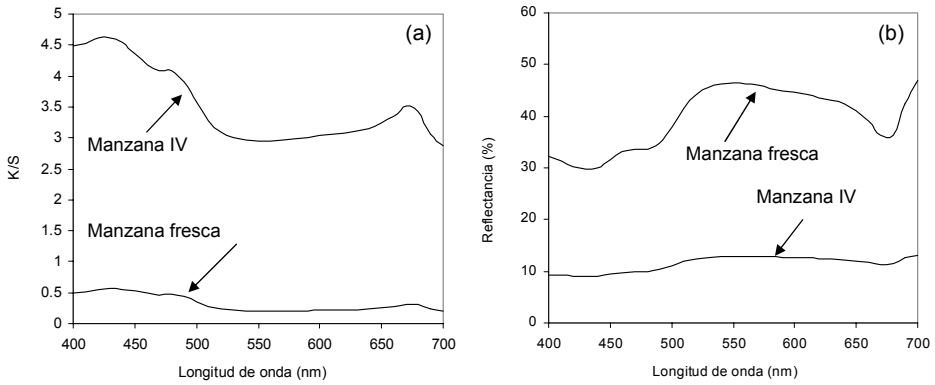


Figura IV.5. Curva media de distribución del coeficiente de Kubelka-Munk (K/S) (a) y espectro medio de reflexión (b) para rodajas de manzana fresca y manzana fresca impregnada a vacío (IV)

En la figura IV.5b se observan las diferencias entre el espectro medio de reflexión de las muestras de manzana fresca y el espectro medio de reflexión (R_∞) de las muestras de manzana impregnada a vacío. Las muestras de manzana fresca presentan su máximo de reflectancia entre 530 y 600 nm, intervalo de longitudes de onda correspondiente a las tonalidades verde-amarillas. Como consecuencia de la impregnación a vacío ocurre una significativa reducción en la reflectancia.

Una forma de caracterizar objetivamente el color es mediante el empleo de espacios cromáticos uniformes, tal como el espacio CIEL*a*b*. Para las muestras de manzana fresca los valores de las coordenadas L*, a* y b* y los valores de las magnitudes croma y tono fueron los obtenidos directamente en el espectrocolorímetro considerando los resultados obtenidos sobre fondo negro. En las muestras IV, como los valores de reflectancia dependieron del color del fondo de medición, las coordenadas fueron re-calculadas mediante las ecuaciones IV. 7 a IV. 9 y el croma y el tono mediante las ecuaciones IV 13 y IV.14. Los valores medios de las coordenadas L*, a* y b* de las muestras frescas y de las muestras posterior al pre-tratamiento IV pueden observarse en la Tabla IV.4 junto a los valores medios del croma y tono.

Tabla IV.4. Valores medios de las coordenadas de color L*, a*, b* y de las magnitudes croma (C^*_{ab}) y tono (h^*_{ab}), obtenidas en muestras de manzana frescas y manzana impregnada a vacío (IV). Diferencia de color (ΔE) entre ambos tipos de muestras.

	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE
Muestra fresca	71.8	-3.8	14.5	15.1	104.7	
	(1.1)	(0.2)	(1.1)	(1.1)	(0.4)	
Muestra fresca pos IV	42	-1.9	8.1	8.2	103.1	31
	(2)	(0.2)	(0.6)	(0.6)	(0.8)	(2)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

La impregnación a vacío de la fruta fresca supuso una significativa ($P<0.05$) disminución en L*, debido a la disminución de la reflectancia medida por el equipo empleado provocada por la mayor penetración del haz luminoso incidente en las muestras menos opacas. Los valores de las coordenadas a* y b* también sufrieron cambios significativos; los valores de a* se vieron incrementados (hacia valores menos negativos) mientras que los valores de b* disminuyeron. Estos cambios en las coordenadas a* y b* se traducen en una significativa menor pureza de color (disminución del croma), como ya se deducía de los espectros mostrados en la Figura IV.5(b), y en una ligera disminución del ángulo de tono, la cual no llego a ser estadísticamente significativa. Estos efectos sobre la materia prima a utilizar para el secado deberán tenerse en cuenta en el análisis del color de las muestras deshidratadas. La Tabla IV.4 presenta además la diferencia de color (ΔE) entre la muestra fresca posterior al pre-tratamiento y la muestras fresca inicial, evaluada a partir de los respectivos valores de L*, a* y b* (ecuación IV.15). El elevado valor calculado para la diferencia de color se justifica mayoritariamente en el efecto del pre-tratamiento sobre la luminosidad y es indicativo de que se trata de diferencias de color perceptibles a simple vista.

IV.3.2. Efecto de las condiciones de secado en la velocidad del proceso

Tal como ya se ha descrito en la metodología, en cada experiencia de secado se determinó, de forma continua, el contenido de humedad de las muestras a lo largo del proceso (x_w^t) mediante un balance de materia (ecuación IV.1). A partir de esta humedad y de la inicial (Tabla IV.5), pero expresadas ambas en base seca (g agua/g materia seca), se obtuvo la relación X_w^t/X_w^o la cual se representó frente al tiempo de proceso, dando lugar a las respectivas curvas de secado reducidas para las muestras impregnadas y no impregnadas a vacío, deshidratadas por aire caliente (Figura IV.6a) o aire caliente combinado con energía microondas (Figura IV.7a). Así mismo, la velocidad de secado fue representada como la relación de incrementos de humedad y tiempo frente a la humedad media del producto, entre dos tiempos de control de peso consecutivos, partido por su humedad inicial, (Figuras IV.6b y IV.7b). La reproducibilidad de las curvas fue bastante buena, lo que se deduce de la pequeña variabilidad de los parámetros obtenidos a partir de ellas para cada tratamiento, tal y como se comenta en el punto siguiente. Por otra parte, la Tabla IV.5 muestra además la humedad final de las muestras después de cada tratamiento de secado.

Tabla IV.5. Valor medio de la fracción másica de agua al inicio (X_w^o) y al final (X_w^f) del proceso de secado de las muestras de manzana correspondientes a los diferentes tratamientos ensayados.

Tratamiento	X_w^o ($g_{agua}/g_{materia\ seca}$)	X_w^f ($g_{agua}/g_{materia\ seca}$)
IV-SAC 30ºC	6.24 (0.15)	0.118 (0.007)
IV-SAC 50ºC	5.9 (0.5)	0.116 (0.008)
IV-SAC+MW 30ºC	6.5 (0.2)	0.12 (0.06)
NIV-SAC 30ºC	5.8 (0.5)	0.106 (0.008)
NIV-SAC-50ºC	5.7 (0.3)	0.112 (0.017)
NIV-SAC+MW 30ºC	5.8 (0.3)	0.129 (0.013)
NIV-SAC+MW 50ºC	6.08 (0.12)	0.12 (0.03)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

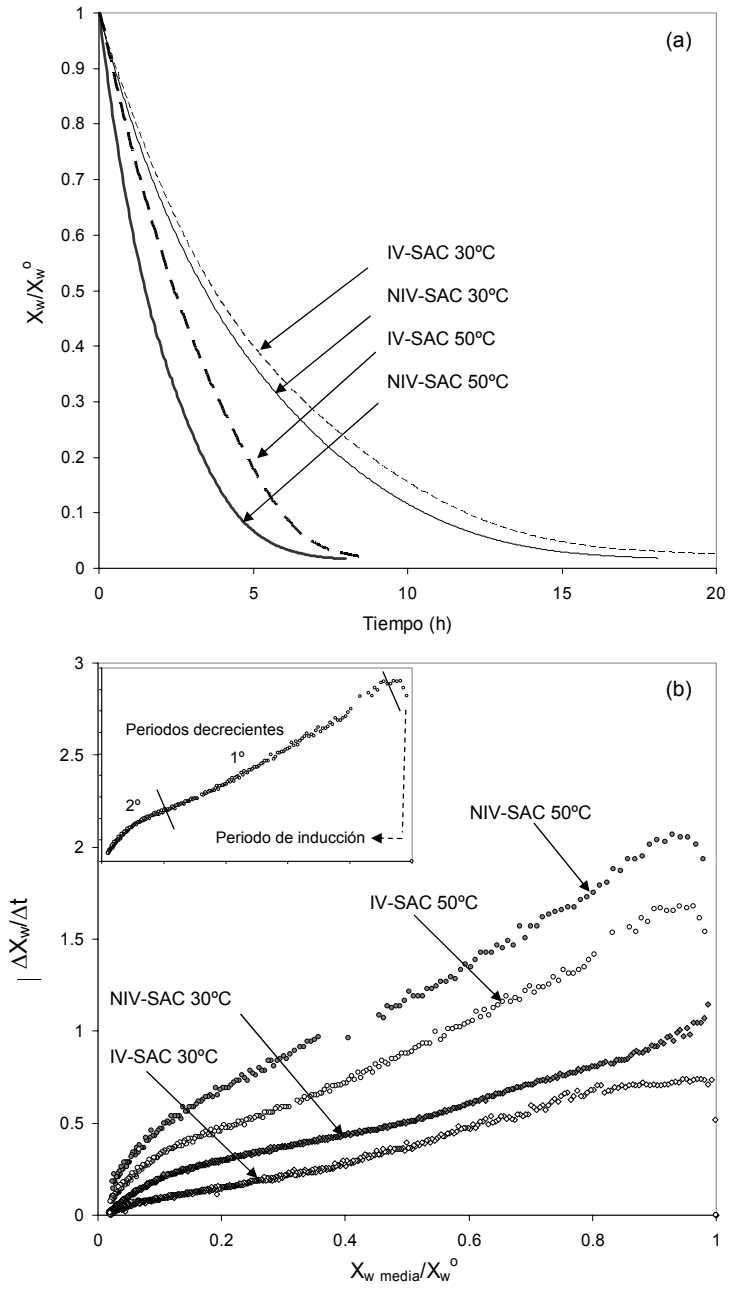


Figura IV.6. Ejemplo del efecto de la temperatura del aire de secado y del pre-tratamiento por impregnación a vacío en las curvas de secado (a) y de velocidad de secado (b) de manzana deshidratada convectivamente (SAC).

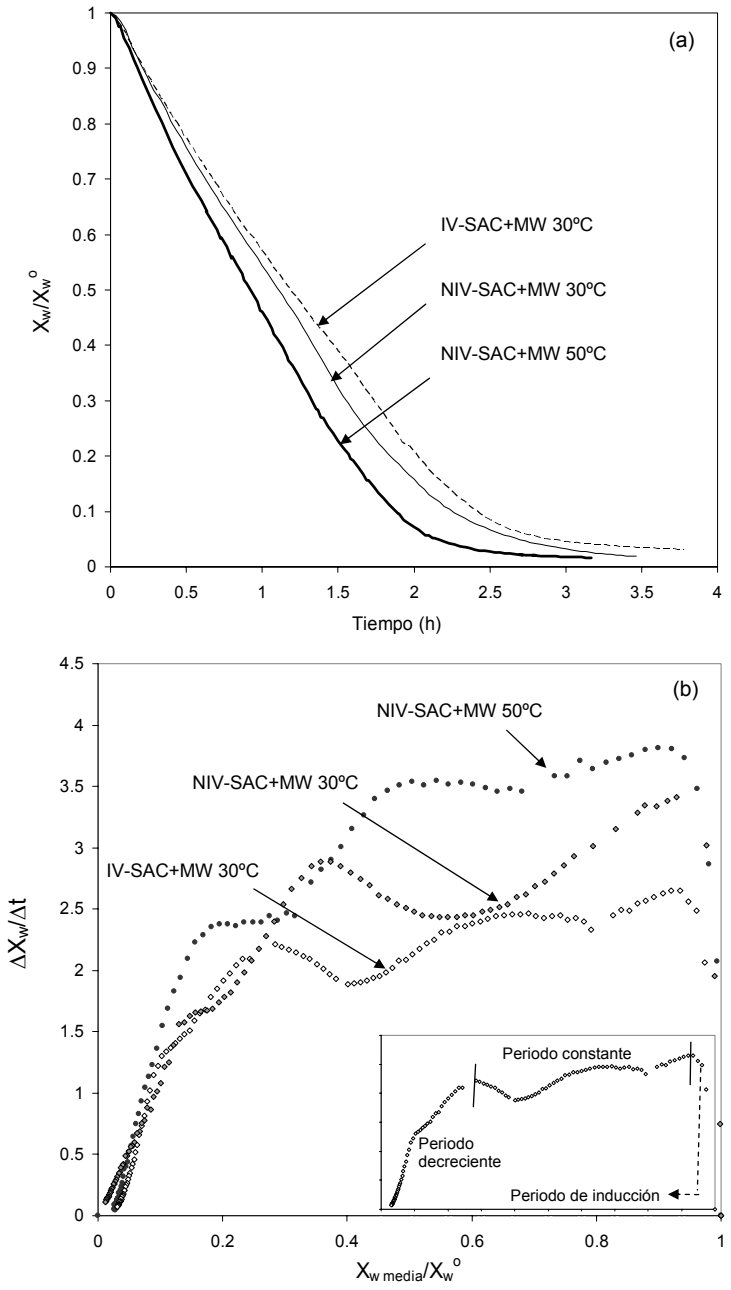


Figura IV.7. Ejemplo del efecto de la temperatura del aire de secado y del pre-tratamiento por impregnación a vacío en las curvas de secado (a) y de velocidad de secado (b) de manzana deshidratada por métodos combinados (SAC+MW).

En la Figura IV.6 es posible observar el efecto de la temperatura del aire de secado y del pre-tratamiento por impregnación a vacío en las curvas de secado convectivo de láminas de manzana. Como era de esperar un aumento de la temperatura del aire desde 30 hasta 50ºC supone una mayor velocidad del proceso de secado tanto en las muestras NIV como en las IV. Por su parte, el pre-tratamiento de impregnación conlleva una disminución de la velocidad del proceso. Esto podría estar relacionado con el intercambio de gas por líquido asociado a la impregnación como se comenta más adelante.

La Figura IV.6(b), correspondiente a la curva de velocidad de secado de la misma muestra, permite observar en todos los casos la existencia de un breve periodo de inducción (adaptación de las muestras a las condiciones de secado) seguido de dos periodos de velocidad de secado decreciente (ambos periodos identificados por el cambio en la pendiente de la curva), lo que indica que la transferencia de materia está gobernada por las características intrínsecas del producto y la resistencia que éste ofrece a la difusión interna de agua hacia la superficie en contacto con la corriente gaseosa, donde es finalmente evaporada. En ningún caso pudo observarse un periodo de velocidad de secado constante.

El efecto de la temperatura del aire de secado y del pre-tratamiento de impregnación a vacío sobre la cinética del secado combinado por aire caliente con aplicación de energía microondas, similar al comentado para las muestras secadas sólo por aire, se puede observar en la Figura IV.7. Respecto a las curvas de velocidad de secado, en los tratamientos combinados también se observa un breve periodo de inducción inicial, pero a diferencia con el secado por aire caliente, posteriormente existe un periodo en el cual la velocidad de secado fluctúa alrededor de un valor relativamente constante y en el que se suceden una serie de picos que podrían corresponderse con evaporaciones súbitas de agua tras un aumento considerable de la temperatura del producto. Posteriormente al periodo constante, el secado evoluciona con velocidad decreciente. La identificación de ambos periodos (constante y decreciente) se realizó, al igual que para el secado convectivo, gráficamente, observando los cambios en las pendientes de las curvas de velocidad de secado.

El periodo de velocidad de secado constante observado durante un cierto tiempo en los tratamientos combinados podría estar asociado a una velocidad de evaporación superficial de agua del mismo orden de magnitud que la velocidad con la que el agua se difunde desde el interior del producto hacia la superficie. La generación interna de calor relacionada con la aplicación de microondas supone un calentamiento interno más rápido, que en ocasiones puede conllevar el cambio de estado del agua líquida a vapor en el interior del producto (Constant y Moyne, 1996; Maskan e Ibanoglu, 1998). Aparece entonces un gradiente de presiones parciales de vapor de agua entre la superficie y el interior del alimento que actúa de fuerza impulsora adicional a la difusión de agua hacia la superficie. Es esta fuerza adicional la que permitiría igualar la velocidad de difusión de agua a la velocidad de evaporación superficial de la misma, lo que no parece lograrse en los tratamientos de secado por aire caliente.

Cuando existe suficiente cantidad de agua en los espacios intercelulares del tejido de la fruta o agua con cierta movilidad molecular, las moléculas de agua son capaces de rotar continuamente con el objetivo de alinearse con el campo electromagnético asociado a las microondas y por tanto, la fricción molecular generada se traduce en una considerable disipación de calor y un aumento rápido de la temperatura en aquellas zonas del producto donde haya tenido lugar este fenómeno. Una vez transcurrido cierto tiempo de proceso, el agua residual presente en la fase líquida del producto ya no dispone de tanta movilidad para rotar por encontrarse ligada a otros compuestos o a la propia matriz celular, o embebida en ésta, por lo que la rotación dipolar no es suficientemente importante como para provocar esos aumentos de temperatura tan acentuados. A partir de este momento se iniciaría el periodo de velocidad de secado decreciente y el aire podría empezar, además, a jugar un papel relevante en el proceso.

Tal como ya se ha comentado un aumento en la temperatura del aire implica mayor velocidad de secado. No obstante, este efecto es mucho menos marcado en los tratamientos combinados SAC+MW que en el caso del secado convectivo. Este hecho manifiesta el efecto predominante de la generación de

calor en el interior del producto debida a la potencia de microondas absorbida. Por tanto, el transporte de calor por convección que tiene lugar desde la fase gaseosa hacia la interfase de contacto con la fruta y el transporte simultáneo de calor por conducción en su interior, no son, en el secado combinado, los mecanismos principales de transporte de calor responsables de la eliminación de agua. Sin embargo, aunque el efecto del aire es menos importante en el secado combinado, parece que su uso permite mejorar la calidad final del producto y reducir el tiempo de proceso si se compara con el secado únicamente por microondas (Khraisheh *et al*., 2000). Además, la corriente de aire actúa de vehículo transportador del agua que se va evaporando, mejorando la eficiencia del proceso.

La ralentización del proceso de secado en las muestras IV ya ha sido observada en trabajos anteriores (Bilbao, 2002; Martín, 2002). Este hecho podría justificarse si se tiene en cuenta que la aplicación de este tratamiento aumenta la cantidad de fase líquida presente en la fruta, ya que lo que antes eran volúmenes ocupados por aire pasan a ser volúmenes impregnados con la solución isotónica. No obstante, la IV no provoca cambios importantes en la superficie por la que tiene lugar la transferencia de materia en el posterior secado, por lo que, aún con flujos similares de agua en el secado, los cambios de concentración volumétrica de agua en la muestra pueden llegar a ser más lentos en el caso de las muestras impregnadas cuando se aplican tratamientos de secado por aire caliente. Además, cuando se evapora el líquido de impregnación que ocupa los espacios intercelulares del tejido de la manzana, se puede llegar a una elevada concentración de azúcares en la fase líquida extracelular del producto impregnado, lo que también podría dificultar la difusión de agua residual hacia el exterior. Por otra parte, la evaporación del agua presente en los espacios intercelulares supondría un enfriamiento superficial más rápido que el ocasionado por la evaporación del agua confinada en las células, con un menor coeficiente de difusión. Este enfriamiento más rápido podría ser además, también en parte responsable de la menor velocidad de secado de las muestras IV, aunque sólo durante un cierto periodo de tiempo. Una vez que el líquido intercelular es eliminado, tanto las muestras NIV

como las IV evolucionan de la misma manera. Cuando se aplican microondas, aunque estos factores también entran en juego, la eliminación del líquido intercelular es más rápida, por el mecanismo de transmisión de calor que opera en ese caso y que ya se ha comentado anteriormente y por lo tanto, este pre-tratamiento, a diferencia de lo que ocurre en el secado convectivo, no llegaría a afectar significativamente al tiempo final de proceso (Tabla IV.6).

Un factor muy importante en la evaluación del proceso de deshidratación, que se deriva de los aspectos relacionados con la velocidad del mismo, es el tiempo necesario para lograr los niveles de humedad requeridos. En este sentido es bien conocido que una mayor temperatura del aire pero también la aplicación de energía microondas permite una significativa reducción en el tiempo de secado (Fito *et al.*, 2001; Maskan, 2000; Piotrowski *et al*., 2004). En el caso de los tratamientos aplicados en este estudio la Tabla IV.6 muestra el tiempo de secado medio requerido por las muestras para alcanzar una humedad final en el producto de 10 g agua/100 g muestra.

Tabla IV.6. Tiempo de secado (t^f) requerido en los diferentes tratamientos ensayados para lograr una humedad final de 10 g agua/100 g muestra.

Tratamiento	t^f (h)
IV-SAC-30ºC	28.9 (0.8)
IV-SAC-50ºC	8.4 (0.2)
IV-SAC+MW-30ºC	3.81 (0.12)
NIV-SAC-30ºC	17.9 (0.3)
NIV-SAC-50ºC	6.8 (0.5)
NIV-SAC+MW-30ºC	3.9 (0.3)
NIV-SAC+MW-50ºC	3.21 (0.12)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

A la vista de estos resultados, se confirma por ejemplo cómo, en las muestras SAC, el incrementar la temperatura desde 30 a 50ºC supuso una

reducción del 60-70% en este tiempo. El efecto de la temperatura del aire es mucho menos marcado cuando se aplican microondas. Por otra parte, la aplicación de energía microondas redujo considerablemente el tiempo de secado, requiriendo únicamente entre 3 y 4 h para lograr una humedad de 10 g agua/100 g producto, en contraste con las 7 a 29 h requeridas por el secado convencional. Como ya se ha comentado, las microondas penetran al interior de la fruta y provocan que el calor se genere preferentemente en las moléculas de agua facilitando su migración posterior y en consecuencia, el secado es mucho más rápido. Se ha observado que durante el secado por microondas la temperatura en el interior sobrepasa a la de la superficie y la humedad es transferida hacia la superficie de forma más dinámica que durante el secado convectivo (Piotrowski *et al*., 2004). La transferencia de masa es primordialmente debida al gradiente total de presión de vapor de agua establecido a causa de la rápida generación de vapor dentro del material. La energía adicional aplicada, la rápida penetración de las microondas en el producto y la expulsión forzada de gas suponen una reducción en el tiempo de secado (Prabhanjan *et al*., 1995; Maskan, 2000).

El pre-tratamiento de impregnación provocó, en las muestras SAC, un aumento del tiempo de secado desde 18 a 29 h o desde 7 a 8 h dependiendo de que la temperatura del aire fuese 30 ó 50ºC, respectivamente. No obstante, tal como se ha comentado, este pre-tratamiento no afectó significativamente al tiempo final de proceso cuando se aplicaron microondas.

La significación de las diferencias en el tiempo total de proceso observado fueron analizados además mediante un análisis estadístico unifactorial (ANOVA). Los resultados se corresponden con las observaciones realizadas, mostrando una influencia significativa ($P<0.05$) de la temperatura tanto en el secado por aire caliente como en el combinado, y del pre-tratamiento de impregnación a vacío únicamente en el primero de ellos.

IV.3.3. Modelización de las curvas de secado de rodajas de manzana

Tal y como se ha visto en el apartado anterior, la observación de las curvas de velocidad de secado obtenidas para los diferentes tratamientos ensayados permitieron identificar diferentes periodos a lo largo del tiempo de proceso. El periodo de inducción se ha considerado despreciable a la vista de la rapidez con la que finaliza. Los restantes periodos identificados han sido modelizados teniendo en cuenta el diferente comportamiento observado en la pendiente de las curvas. El cambio de un periodo a otro define en todos los casos un nivel de humedad crítico, que se alcanza a un determinado tiempo crítico.

IV.3.3.1. Secado por aire caliente

La cinética de secado fue evaluada en primer lugar a partir de la solución analítica propuesta por Crank (1975) a la segunda Ley de Fick de la difusión para una geometría de lámina semi-infinita y tiempos largos (ecuación II.1). En una primera aproximación se consideró un solo término (n=0) del desarrollo en serie (ecuación IV.18) y se obtuvieron los valores de la difusividad efectiva (D_e) para cada tratamiento a partir de las relaciones lineales encontradas entre LnY y el tiempo de proceso (Tabla IV.7). Los valores de D_e obtenidos son del orden de los encontrados por otros autores para el producto y las condiciones de proceso estudiadas (Olmeda, 1998; Bilbao, 2002), aplicando el mismo modelo y utilizándose únicamente el primer término del desarrollo en serie. A pesar del valor del coeficiente de determinación del ajuste lineal ($R^2 \geq 0.94$) y del bajo valor del error estándar del modelo, al representar gráficamente la evolución de la humedad frente al tiempo de secado se observó, en todos los casos, una desviación importante en la predicción de la variación de la humedad de las muestras con respecto a los valores experimentales obtenidos (Figura 1, en el Anexo).

$$Y = \frac{X_w^t - X_w^e}{X_w^o - X_w^e} = \frac{8}{\pi^2} * \exp\left(\frac{-\pi^2}{4 * l^2} * D_e * t\right) \qquad \text{(IV.18)}$$

Tabla IV.7. Valores medios de difusividad efectiva (D_e) y coeficiente de determinación (R^2) para muestras deshidratadas por aire caliente. Error estándar (SE) asociado a la predicción de las curvas de secado mediante el modelo difusional de Fick (ecuación II.1 con n=0 y n=10).

Tratamiento	D_e*10^{10} (m^2/s)	$R^{2(1)}$	$SE^{(2)(*)}$	D_e*10^{10} (m^2/s)	$R^{2(1)}$	$SE^{(2)(*)}$
	n=0			n=10		
IV-SAC 30ºC	2.4 (0.6)	0.94	0.0029	1.8 (0.5)	0.96	0.0018
IV-SAC 50ºC	4.6 (0.4)	0.96	0.0059	3.9 (0.2)	0.97	0.0047
NIV-SAC 30ºC	3.1 (0.3)	0.95	0.0033	2.5 (0.2)	0.98	0.0022
NIV-SAC 50ºC	6.7 (0.3)	0.96	0.0072	5.5 (0.3)	0.97	0.0054

Valor entre paréntesis: desviación estándar
(1) Corresponde al valor del coeficiente de determinación más bajo
(2) Corresponde al valor del error estándar más alto

(*) $SE = \frac{\sqrt{\sum \left(X^t_{w\ experimental} - X^t_{w\ calculada}\right)^2}}{i}$ donde i es el número de observaciones

Por este motivo, para la predicción de las curvas de secado mediante este modelo se optimizaron dichos valores de D_e de manera que se minimizara el error estándar obtenido al evaluar los valores experimentales y los calculados (Tabla IV.7), considerando diez términos del desarrollo en serie (n=10 en la ecuación II.1). Para ello se empleó la herramienta de calculo *Solver* incluida en el programa informático Excel (Microsoft Office XP).

El comportamiento frente a la temperatura de secado y al pre-tratamiento IV se corresponde con las observaciones realizadas a partir de las curvas de secado experimentales (apartado IV.3.2). Una mayor temperatura del aire durante el secado supuso un aumento en el valor de D_e, como era de esperar, teniendo en cuenta el incremento provocado en la fuerza impulsora debido al gradiente de temperaturas establecido entre la superficie y el interior del producto. Por otra parte, la presencia de una mayor cantidad de fase líquida en la fruta impregnada limita la velocidad de difusión de agua (valor menor de D_e). Sin embargo, al comparar los valores experimentales de la variación de la

humedad con los valores calculados a partir del modelo considerando diez términos del desarrollo en serie (Figura IV.8) fue posible observar que el modelo difusional de Fick tampoco permitió reproducir adecuadamente las curvas de secado experimentales obtenidas, ni siquiera al aplicarlo con diez términos. Esto probablemente puede ser debido al elevado encogimiento de las muestras ocasionado en el proceso y a la consideración de determinadas hipótesis para llegar a la solución adoptada, tales como que el alimento es isotrópico y que la difusividad es constante a lo largo del proceso. En una primera etapa y durante un cierto tiempo la humedad predicha por el modelo es menor que los valores experimentales y a medida que el proceso avanza el modelo predice valores de humedad superiores a los realmente obtenidos.

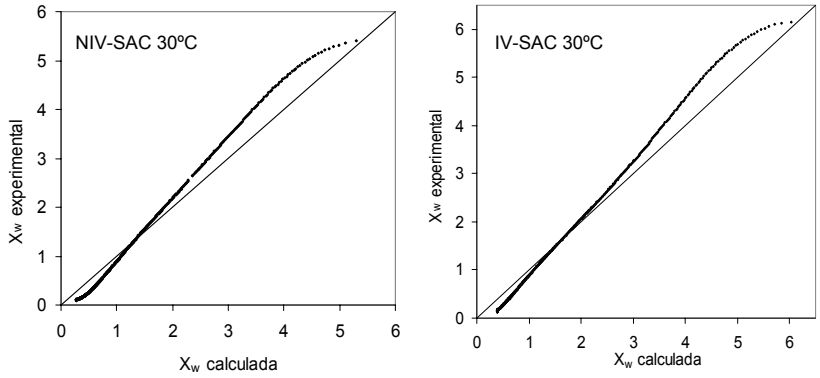


Figura IV.8. Ejemplos de la capacidad de predicción de la curva de secado de rodaja de manzana mediante el modelo difusional de Fick (considerando n=10).

Al no obtenerse buenos resultados obtenidos al aplicar el modelo de Fick, se asumió un análisis de la cinética del proceso a través de coeficientes cinéticos relacionados con la difusión eficaz del agua en el tejido en las diferentes etapas del proceso, tal y como ha sido abordado por otros autores con modelos más o menos complicados (Prabhanjan *et al*., 1995; Kiranoudis *et al*., 1997; Drouzas *et al*., 1999; Maskan, 2001a; Sharma y Prasad, 2001; Ruiz, 2002).

En concreto, se empleó el modelo de Page (ecuación IV.19), modelo difusional de tipo exponencial con dos parámetros, K y N. El fundamento de dicho modelo se ha descrito más detalladamente en el apartado II.2.1 de la introducción. Dado que con los tratamientos de secado aplicados en este trabajo la humedad de equilibrio (X_w^e) del producto es relativamente pequeña, se consideró despreciable su valor, por lo que la ecuación linealizada del modelo queda simplificada en la expresión IV.20. En esta expresión X_w^t corresponde a la humedad del producto para cada tiempo de secado considerado y X_w^o a la humedad inicial del producto (ambas humedades expresadas como fracción másica: g agua/g materia seca), t (h) es el tiempo de secado y K (h^{-1}) y N son las constantes del modelo.

$$\frac{(X_w^t - X_w^e)}{(X_w^o - X_w^e)} = \exp(-K * t^N) \qquad \text{(IV.19)}$$

$$Ln\left[-Ln\left(\frac{X_w^t}{X_w^o}\right)\right] = Ln(K) + N * Ln(t) \qquad \text{(IV.20)}$$

La representación de $Ln(-Ln(X_w^t/X_w^o))$ *versus* Ln(t) permite identificar dos tramos que se corresponden con los dos periodos de velocidad de secado decreciente observados en las correspondientes curvas de velocidad, y cuyo punto de corte define un valor de humedad crítico (X_w^c) correspondiente a un tiempo crítico (t^c), a partir del cual la velocidad de secado decrece con mayor rapidez. La pendiente de la recta representada por la ecuación IV.20 permite obtener el parámetro de Page N, mientras que la ordenada en el origen corresponde a Ln(K). Por consiguiente, la linealización de esta ecuación en los intervalos [t=0, $t \leq t^c$] y [$t > t^c$], para cada uno de los periodos diferenciados (ecuaciones IV.21 y IV.22), permiten obtener los parámetros cinéticos K_1, N_1, K_2 y N_2. La Figura IV.9 muestra un ejemplo de las relaciones lineales obtenidas al aplicar estas ecuaciones y la Tabla IV.8 recoge los valores medios obtenidos para las constantes cinéticas, la humedad y el tiempo críticos.

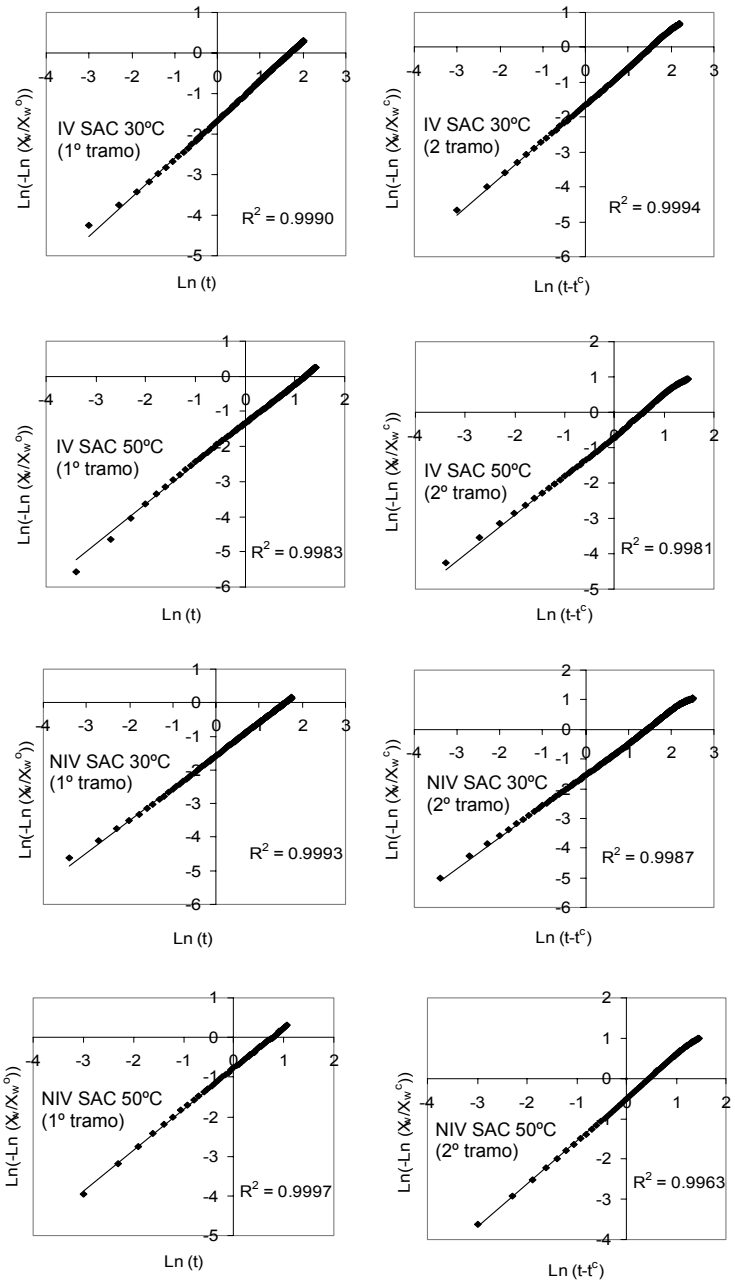


Figura IV.9. Ejemplos del ajuste aplicado (Modelo de Page) a las diferentes muestras deshidratadas (IV y NIV) por aire caliente (SAC). Primer tramo para $t \leq t^c$ y segundo tramo para $t > t^c$.

Tabla IV.8. Valores medios de los parámetros del ajuste lineal (a), modelo de Page (K_1, N_1, K_2 y N_2), humedad crítica (X_w^c) y tiempo crítico (t^c), junto con el error estándar (SE) estimado para cada tratamiento de secado.

Tratamiento de secado	X_w^c (g_{agua}/g_{ms})	t^c (h)	$t \le t^c$			$t > t^c$		SE[(1)] (*)
			K_1 (h^{-1})	N_1	a	K_2 (h^{-1})	N_2	
IV-SAC 30ºC	2.8(0.2)	7.1(0.4)	0.124(0.019)	0.97(0.05)		0.11(0.02)	1.06(0.02)	0.0011
IV-SAC 50ºC	1.39(0.17)	4.1(0.2)	0.32(0.06)	1.04(0.08)		0.51(0.02)	1.12(0.02)	0.0012
NIV-SAC 30ºC	1.9(0.4)	5.9(0.2)	0.19(0.02)	0.95(0.02)		0.209(0.013)	1.09(0.05)	0.0011
NIV-SAC 50ºC	1.40(0.09)	3.1(0.2)	0.43(0.03)	1.022(0.012)		0.65(0.05)	1.12(0.08)	0.0016
IV-SAC+MW 30ºC	1.582(0.004)	2.00(0.14)			2.6(0.3)	1.48(0.03)	0.97(0.04)	0.0076
NIV-SAC+MW 30ºC	2.0(0.2)	1.52(0.16)			2.5(0.3)	1.42(0.24)	1.08(0.02)	0.0039
NIV-SAC+MW 50ºC	1.7(0.3)	1.35(0.16)			3.33(0.11)	1.93(0.18)	1.06(0.05)	0.0016

Valores entre paréntesis: desviación estándar

(1) Corresponde al valor del error estándar más alto

(*) $SE = \frac{\sqrt{\sum \left(X^t_{w\ experimental} - X^t_{w\ calculada}\right)^2}}{i}$, donde i es el número de observaciones

$$t \le t^c \qquad Ln\left[-Ln\left(\frac{X_w^t}{X_w^o}\right)\right] = Ln(K_1) + N_1 * Ln(t) \qquad (IV.21)$$

$$t > t^c \qquad Ln\left[-Ln\left(\frac{X_w^t}{X_w^c}\right)\right] = Ln(K_2) + N_2 * Ln\left(t - t^c\right) \qquad (IV.22)$$

Con el fin de comprobar la bondad del modelo de Page, se obtuvieron las curvas de secado teóricas empleando los valores de los parámetros de las ecuaciones ajustadas y se representaron junto con las curvas de secado experimentales, para cada tratamiento ensayado. La Figura IV.10 muestra un ejemplo de esta representación en cada caso. Puede observarse, que el modelo de Page reproduce con adecuada precisión la evolución de la humedad del producto con el tiempo de proceso. Además los valores obtenidos para el error estándar, que se resumen también en la Tabla IV.8, son bastante bajos (entre 0.001 y 0.002) y de menor orden que los obtenidos mediante la aplicación del modelo difusional de Fick, lo que valida la confiabilidad del modelo utilizado.

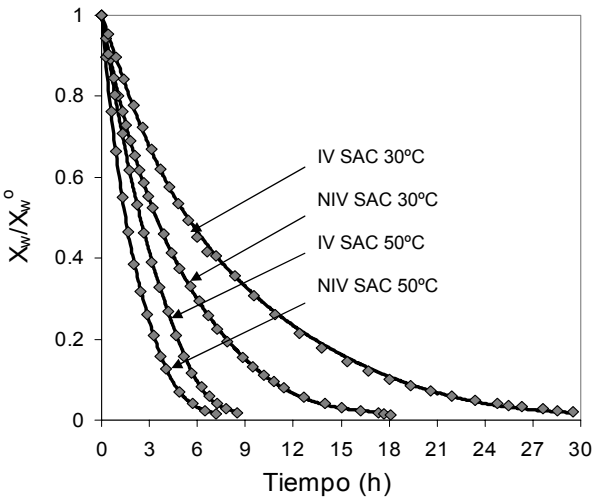


Figura IV.10. Ejemplos de curva de secado experimental (•) y teórica (—) para los diferentes tratamientos de secado por aire caliente.

Por tanto, el modelo propuesto de Page puede considerarse adecuado para predecir cinéticas-tiempos de secado en tratamientos por aire caliente de rodajas de manzana a 30 y 50ºC y 2 m/s de circulación de aire, con o sin pre-tratamiento de impregnación a vacío, lo que resulta de gran utilidad a la hora de determinar rendimientos de la operación y optimizar las condiciones a objeto de diseñar los equipos industriales necesarios. En la Figura 2 y en la Figura 4 (en el Anexo) se muestran los respectivos ajustes y capacidad de predicción para otra repetición de cada uno de los tratamientos de secado.

A partir de los parámetros cinéticos del modelo de Page obtenidos (Tabla IV.8), se puede observar que en los tratamientos a 50ºC se obtuvieron valores superiores para K_2 que para K_1, lo que podría deberse a una disminución de la resistencia a la difusión de agua a medida que el proceso de secado avanza, provocada por la destrucción de la pared celular, mayor a elevadas temperaturas (Maskan y Gögus, 1998). Por otra parte, las constantes K_1 y K_2 resultaron significativamente menores en las muestras impregnadas debido, probablemente, a la mayor concentración de azúcares en la fase líquida de las muestras IV a medida que se deshidratan, lo que podría aumentar su viscosidad, ralentizando el movimiento de las moléculas de agua hacia el exterior. Además, tal como se explicó con anterioridad, la relación cantidad de fase líquida/superficie de intercambio es mayor en este tipo de muestras.

La influencia de las condiciones de tratamiento (temperatura de secado y pre-tratamiento de impregnación a vacío) en las constantes cinéticas, humedad y tiempo críticos se estudió mediante un análisis de la varianza multifactorial. Ambos factores influyen significativamente ($P<0.05$) en los valores de las constantes K_1 y K_2, obteniendo cinéticas más rápidas (valores mayores de las constantes) a mayor temperatura y en las muestras que no han sido previamente impregnadas a vacío. Ni la diferente temperatura del aire de secado ni el pre-tratamiento de impregnación a vacío influyeron sobre los valores resultantes de las constantes N_1 y N_2.

Por otra parte, tanto la humedad como el tiempo críticos que divide los dos periodos de velocidad de secado decreciente fueron afectados significativamente ($P<0.05$) por la diferente temperatura del aire de secado. El

uso de mayores temperaturas contribuye a que el valor de ambos parámetros sea menor. El efecto de la impregnación sólo afecto a los valores de tiempo crítico necesitando de un mayor tiempo para alcanzar el límite crítico. En ningún caso la interacción entre los factores (temperatura/IV) fue significativa.

IV.3.3.2. Secado combinado aire caliente y microondas

En este caso la existencia de un periodo de velocidad de secado prácticamente constante seguido de uno decreciente, tal como se comentó previamente (apartado IV.3.2.), conlleva al planteamiento de un modelo con dos ecuaciones que responden a fenómenos de transporte de materia de diferente naturaleza. Durante el tiempo en el que la curva de secado responde a un comportamiento lineal relativamente constante, la ecuación que permite reproducir la humedad del producto en este periodo se pudo relacionar con el tiempo mediante la ecuación IV.23. El final del periodo de velocidad de secado constante define una humedad y un tiempo críticos, a partir de los cuales la velocidad decrece con el tiempo.

$$X_w^t = X_w^o - a * t \qquad \text{(IV.23)}$$

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la modelización del secado convectivo, el periodo decreciente se modelizó únicamente mediante el modelo de Page (ecuación IV.22). En la Figura IV.11 se presenta un ejemplo, para cada uno de los tratamientos, de los ajustes lineales de las curvas de secado experimentales para el periodo de velocidad de secado constante y decreciente, a partir de los cuales se determinaron los parámetros característicos de cada tramo (*a*, K_2 y N_2). La Tabla IV.8, mencionada anteriormente, resume los valores medios de los parámetros cinéticos obtenidos para los tratamientos ensayados. Esta tabla recoge, al igual que para la modelización del secado por aire caliente, los valores medios de humedad y tiempo críticos, así como los valores máximos del error estándar de los modelos.

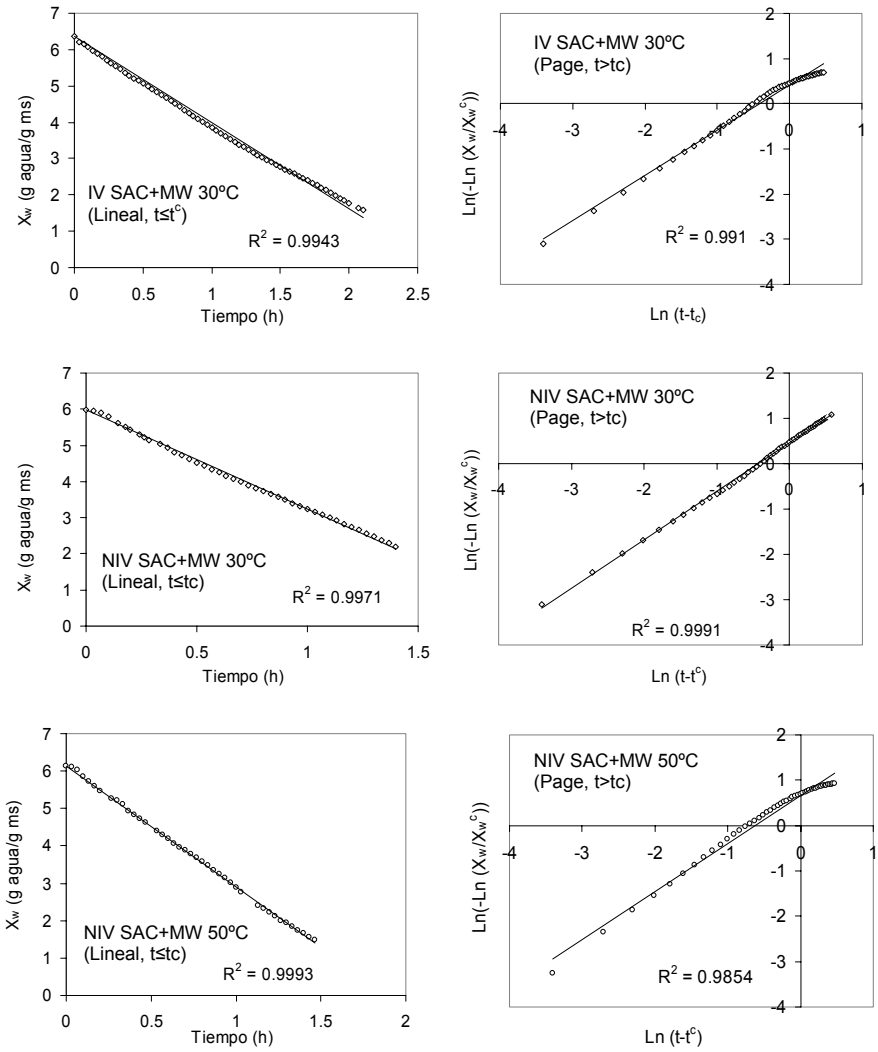


Figura IV.11. Ejemplos del ajuste aplicado a las diferentes muestras deshidratadas por métodos combinados. Primer tramo (ajuste lineal) para $t \leq t^c$, y segundo tramo (modelo de Page) para $t > t^c$.

La Figura IV.12 muestra un ejemplo de las curvas de secado teóricas, obtenidas empleando los valores de los parámetros de las ecuaciones ajustadas, junto con las curvas de secado experimentales para cada

tratamiento ensayado, a fin de comprobar la bondad del ajuste. Los resultados indicarían que la ecuación del ajuste lineal propuesta para el periodo de secado constante observado y que el modelo de Page aplicado al periodo de secado decreciente reproducen con adecuada precisión la evolución de la humedad del producto con el tiempo de proceso. En consecuencia, las ecuaciones propuestas pueden considerarse adecuadas para predecir cinéticas-tiempos de secado en tratamientos por aire caliente con aplicación de energía microondas de manzana NIV a 30 y 50ºC e IV a 30ºC, 0.5 W/g y 2 m/s de circulación de aire. En las Figuras 3 y 4 (en el Anexo) se muestran los respectivos ajustes y también la capacidad de predicción para otra repetición de cada uno de los tratamientos de secado combinado.

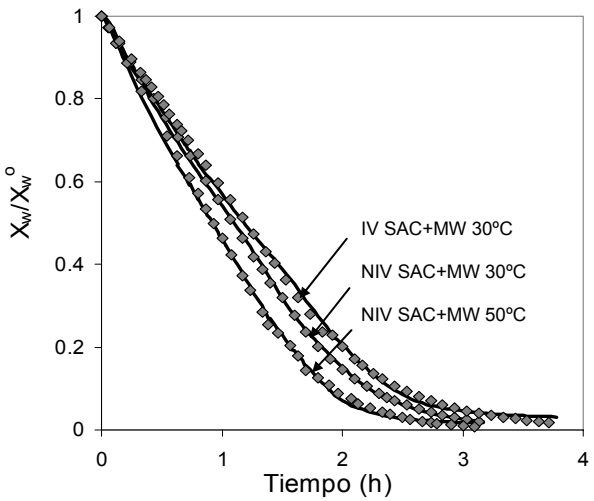


Figura IV.12. Ejemplos de curva de secado experimental (•) y teórica (—) para los diferentes tratamientos de secado combinado.

La influencia de las condiciones de tratamiento en las constantes cinéticas, humedad y tiempo críticos obtenidos se estudió, en este caso, mediante un análisis de la varianza unifactorial, al faltar un tratamiento (IV-SAC+MW 50 ºC). La influencia de la temperatura del aire fue sólo significativa en la constante *a* y

en la constante en K_2, es decir, en ambos periodos de velocidad de secado. La aplicación de una mayor temperatura tiende a incrementar los valores de las constantes y por consiguiente la velocidad de secado. Esta influencia de la temperatura de secado fue mucho menos importante que en las muestras deshidratadas convectivamente, dado el efecto predominante que ejercen las microondas y que ya ha sido comentado anteriormente. Por otra parte, el efecto no significativo de la impregnación a vacío en las constantes *a* y K_2 confirmó la escasa influencia de este pre-tratamiento en la cinética del secado combinado. No obstante, la impregnación a vacío afectó significativamente ($P<0.05$) al parámetro N_2 y a la humedad y tiempo críticos. Tanto los valores de N_2 y X_w^c fueron más bajos en comparación con la muestra sin pre-tratamiento, mientras que el tiempo para alcanzar este nivel de humedad (t^c) fue mayor.

IV.3.4. Influencia del método de secado en algunos parámetros de calidad

Los cambios estructurales que sufre el alimento durante el secado constituyen un aspecto muy importante desde el punto de vista de la calidad del producto final. Resulta interesante considerar a la fruta, de manera simplificada, como un sistema constituido por una fase líquida (agua y solutos), que se encuentra en el interior de las células y de los espacios intercelulares, y por una matriz celular insoluble. La distribución del agua entre estas fases va a cambiar durante el secado, pero también sufrirán cambios los componentes solubles en agua y la matriz insoluble. Lógicamente, estas alteraciones, muy dependientes de las variables de proceso, van a afectar a las interacciones moleculares en cada fase, y por lo tanto, a las propiedades y estructura del producto deshidratado. La localización de las sustancias pécticas, principalmente en la pared primaria de las células y en la lámina media que las separa, así como su relación con la textura de las frutas, ha sido ampliamente estudiada (Forni *et al.*, 1986; Yu *et al.*, 1996). No sólo se las ha asociado con los cambios que se suceden durante la maduración, sino también con los cambios observados durante el procesado de ciertas frutas (Koh y Melton, 2002). Teniendo en cuenta estas consideraciones, el estudio de los cambios

sufridos en las fracciones pécticas de la manzana, en sus propiedades mecánicas y en la temperatura de transición vítrea de la fase líquida de la fruta como consecuencia de los distintos procesos de deshidratación a los que fueron sometidas, podría ayudar a comprender mejor el daño estructural ocurrido en la manzana durante la deshidratación. Los resultados obtenidos de dicho estudio se presentan a continuación. También es interesante, en relación con el estado final de la estructura, estudiar la capacidad de rehidratación de las muestras y las características finales de las muestras rehidratadas, lo que se aborda en el apartado IV.3.5.

IV.3.4.1. Composición péctica de la manzana deshidratada

La Tabla IV.9 muestra los valores medios de las diferentes fracciones pécticas cuantificadas en las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de secado, en comparación con los valores obtenidos en rodajas de manzana fresca (comentados anteriormente en el apartado IV.3.1). Todos estos valores han sido expresados como contenido de ácido galacturónico por 100 g de muestra fresca inicial. El intervalo de variación relativamente amplio de la PT puede deberse a la heterogeneidad natural de las manzanas, pero también a las diferencias en la facilidad con la que la pectina puede extraerse de las diferentes muestras en función del tratamiento de secado, ya que la cuantificación realizada a partir de las muestras deshidratadas proporcionó siempre contenidos de PT menores que los obtenidos para la fruta fresca. El contenido de pectina residual o protopectina se muestra también en la Tabla IV.9. Es posible observar la solubilización péctica ocasionada por los tratamientos de deshidratación, efecto que se refleja en el descenso de los valores de protopectina y fracción oxalato soluble a favor del contenido en pectina hidrosoluble.

Con el fin de analizar en qué medida se ve afectado el contenido en las diferentes fracciones pécticas en función de las distintas condiciones de secado empleadas, se realizó un análisis de la varianza considerando como factores la temperatura del aire y la aplicación de microondas (ANOVA multifactorial para

las muestras NIV y unifactorial para las IV al faltar un tratamiento). Los resultados obtenidos revelaron la significativa influencia (P<0.05) de la temperatura del aire de secado y de la aplicación de microondas sobre los niveles de PHS, POS y PR. Cuando se aumentó la temperatura del aire o aun más cuando se aplicó energía microondas, se produjo un incremento del contenido de PHS y por el contrario disminuyó la PR. Sólo se observó una disminución significativa de la POS al aplicar microondas. Al respecto, Ruíz *et al.* (2003) señalan que el calentamiento con energía microondas puede provocar ruptura y desunión celular a medida que se incrementa la solubilidad del material péctico de la lámina media donde se encuentran mayoritariamente las POS y PR. A temperaturas más altas alcanzadas en la muestra, se tiene mayor solubilización. El efecto mencionado fue especialmente importante en las muestras IV. En este caso, el mayor contacto entre la fase acuosa y la lámina media podría contribuir en gran medida al fenómeno de solubilización péctica. Por otra parte, no se encontraron interacciones entre los factores considerados (temperatura y aplicación de microondas).

Tabla IV.9. Contenido de ácido galacturónico analizado en las diferentes fracciones pécticas de manzana fresca y deshidratada.

Muestra	PHS	POS	PR(*)	PT
	g AGU/100 g muestra fresca inicial			
Manzana fresca	0.313 (0.002)	0.063 (0.003)	0.468 (0.002)	0.844 (0.003)
IV-SAC 30ºC	0.365 (0.002)^{d}	0.018 (0.003)^{b}	0.255 (0.002)^{d}	0.638 (0.002)^{d}
IV-SAC 50ºC	0.374 (0.003)^{e}	0.019 (0.002)^{b}	0.229 (0.002)^{b}	0.621 (0.003)^{b}
IV-SAC+MW 30ºC	0.390 (0.002)^{f}	0.012 (0.002)^{a}	0.214 (0.003)^{a}	0.616 (0.002)^{a}
NIV-SAC 30ºC	0.305 (0.002)^{a}	0.058 (0.002)^{e}	0.446 (0.003)^{g}	0.810 (0.002)^{g}
NIV-SAC 50ºC	0.323 (0.003)^{b}	0.059 (0.002)^{e}	0.410 (0.003)^{f}	0.791 (0.003)^{f}
NIV-SAC+MW 30ºC	0.332 (0.003)^{c}	0.035 (0.003)^{d}	0.395 (0.002)^{e}	0.762 (0.002)^{e}
NIV-SAC+MW 50ºC	0.365 (0.002)^{d}	0.023 (0.002)^{c}	0.237 (0.002)^{c}	0.626 (0.002)^{c}

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)
(*) PR=PT-(PHS+POS)

Cabe mencionar que los cambios en la solubilidad péctica que tuvieron lugar durante el secado pueden afectar tanto al peso molecular promedio de los solutos presentes en la fase líquida de la fruta como a la fuerza de los enlaces celulares que soportan la estructura celular. Estos dos factores podrían tener un gran impacto sobre el estado físico de los componentes y sobre la textura de las muestras deshidratadas y rehidratadas.

IV.3.4.2. Propiedades mecánicas de la manzana deshidratada

En la Figura IV.13 se muestra un ejemplo, de las curvas fuerza-deformación obtenidas del ensayo de punción realizado sobre las muestras deshidratadas y equilibradas a diferentes niveles de humedad. De forma general, en las muestras NIV es posible observar la disminución de la pendiente inicial de las curvas a medida que aumenta la a_w. Las muestras NIV obtenidas por combinación de secado SAC+MW y equilibradas a a_w 0 y 0.11 (Figura IV.13a y IV.13b) muestran un comportamiento con múltiples fracturas, asociadas a los diferentes picos que aparecen después del punto máximo. En productos porosos y quebradizos, las curvas fuerza-deformación muestran esta típica forma pero con el valor máximo de fuerza a altos niveles de deformación. Sin embargo, en el caso que nos ocupa, el mayor valor inicial de la fuerza observada a deformaciones más bajas puede estar relacionado con el efecto de endurecimiento, muy común durante el secado de frutas, que implica la formación de una dura capa externa en la fruta deshidratada. En las muestras NIV deshidratadas y equilibradas de acuerdo a las restantes condiciones ensayadas, no se observan múltiples fracturas en las correspondientes curvas fuerza-deformación, sino que muestran una abrupta reducción en la fuerza tras una única fractura. Por otra parte, al comparar las curvas de las muestras SAC+MW con aquellas obtenidas en las muestras SAC en las mismas condiciones de actividad del agua, es posible observar que la aplicación de MW implica obtener además curvas de fuerza-deformación más anchas, es decir, requieren una mayor deformación para reducir a cero la fuerza (muestras penetradas completamente). Esto indicaría que el espesor de las muestras

secadas por SAC+MW es mayor y que probablemente su estructura es más porosa. Al respecto, Funebo y Ohlsson (1998) señalan que ésta sería resultado de la rápida evaporación del agua que ocurre en la matriz de la fruta durante la deshidratación con aplicación de microondas.

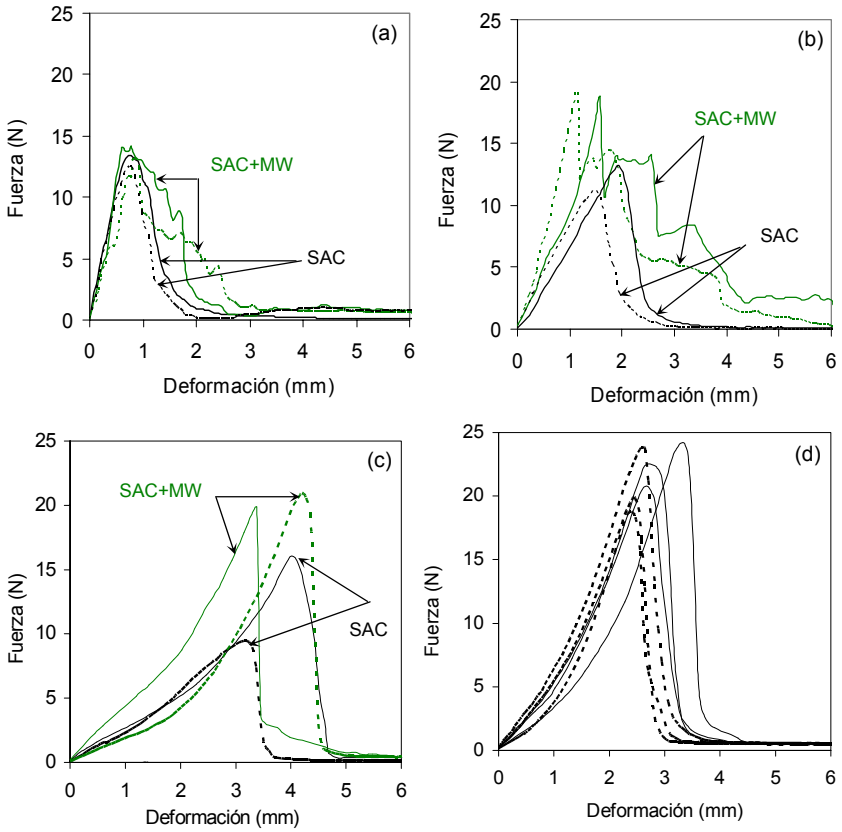


Figura IV.13. Ejemplo de curvas fuerza-deformación para muestras deshidratadas impregnadas y no impregnadas a vacío. (——) 30ºC; (**- - - -**) 50ºC. (a) Muestras NIV equilibradas a a_w 0. (b) Muestras NIV equilibradas a a_w 0.11. (c) Muestras NIV equilibradas a a_w 0.22. (d) Muestras IV-SAC equilibradas a todas las a_w.

Cabe señalar también que todas las muestras NIV equilibradas a a_w 0.22 presentaron un comportamiento viscoelástico previo a la fractura (Figura IV.13c) con una gran deformabilidad, lo cual podría estar relacionado con el estado gomoso alcanzado en todas estas muestras al correspondiente nivel de humedad, el cual fue de alrededor de 6 g agua/100 g muestra en todos los casos.

Las muestras IV (Figura IV.13d) muestran un comportamiento mecánico muy similar independientemente del tratamiento de secado o a_w (limitada influencia de la a_w en la respuesta mecánica). Debido a ello y para mayor claridad, sólo se representaron en la figura las muestras IV secadas por aire caliente en esta figura, las que presentan un único pico de fractura seguido por una abrupta caída de la fuerza.

En todos los casos, los parámetros mecánicos obtenidos de estas curvas fuerza-deformación fueron, como se ha indicado en la metodología, la fuerza máxima requerida para atravesar la muestra ($F_{máx}$), la deformación en ese punto (d), la pendiente inicial (S_i) de la curva en la zona lineal antes del punto de fractura y el cociente fuerza deformación ($F_{máx}/d$) en el punto de rotura. El pico de fuerza máxima está relacionado con la resistencia del producto a la fractura o firmeza (Prothon *et al.*, 2001), mientras que la pendiente inicial se relaciona con el módulo de elasticidad o resistencia a la deformación de la muestra. Los valores medios de estos parámetros analizados para las diferentes muestras sometidas a cada uno de los tratamientos se muestran en la Figura IV.14 y también en la Tabla 2 en el Anexo.

Las diferencias entre los parámetros mecánicos fueron evaluadas mediante un análisis unifactorial de la varianza. Los factores considerados fueron: rodajas (repeticiones de un mismo tratamiento y en las muestras equilibradas bajo las mismas condiciones), tratamiento de secado (temperatura del aire de secado y aplicación de microondas) y nivel de a_w alcanzado. El análisis confirmó que entre las rodajas tratadas bajo las mismas condiciones no se observaron diferencias significativas ($P>0.05$) en ningún parámetro mecánico, lo que refleja la homogeneidad de los resultados obtenidos. Por otra parte, en las muestras NIV para un mismo tratamiento de secado, las diferencias sí

fueron significativas en función de la a_w. El incremento de la a_w en estas muestras provocó una significativa disminución de S_i, lo que indica la reducción de la resistencia a la deformación a medida que el nivel de humedad es mayor. El cociente $F_{máx}/d$ también se vio afectado disminuyendo significativamente, lo que junto con el incremento significativo en d, refleja el efecto plastificante del agua sobre la textura del producto seco. Sólo las muestras NIV deshidratadas con aplicación de microondas vieron incrementados significativamente sus valores de $F_{máx}$ al aumentar los niveles de a_w. Por su parte, los diferentes niveles de a_w no afectaron significativamente a la respuesta mecánica de las muestras IV.

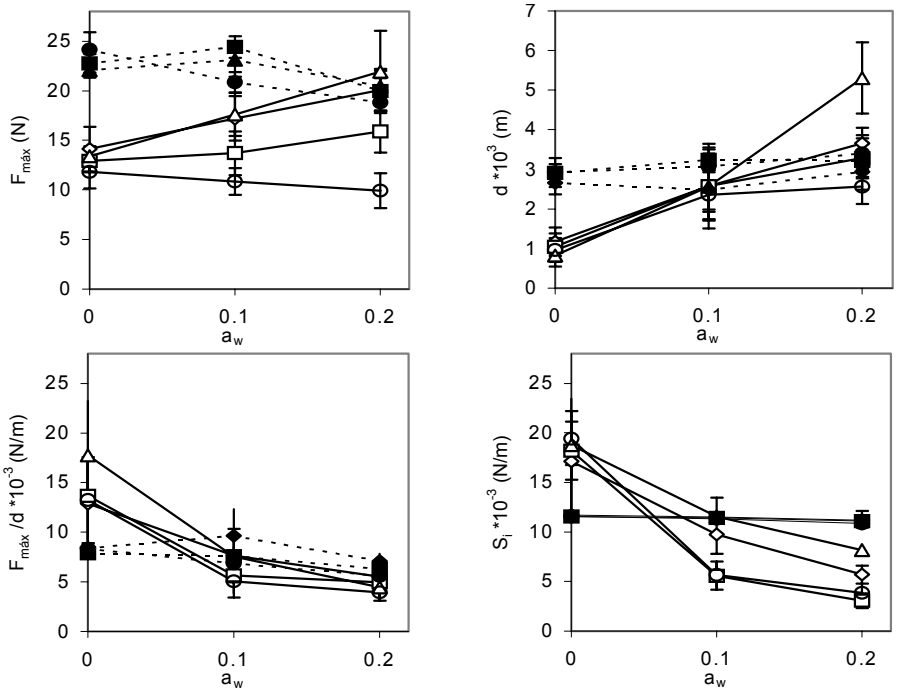


Figura IV.14. Parámetros mecánicos: fuerza máxima ($F_{máx}$), deformación (d), cociente fuerza máxima/deformación ($F_{máx}/d$) y pendiente inicial (S_i), de manzana deshidratada en función de la actividad de agua: (■) IV-SAC 30ºC, (●) IV-SAC 50ºC, (♦) IV-SAC+MW 30ºC, (□) NIV-SAC 30ºC, (○) NIV-SAC 50ºC, (◊) NIV-SAC+MW 30ºC, (Δ)NIV-SAC-MW 50ºC.

En general, cuando se asistió con microondas el secado convectivo de las muestras NIV, la $F_{máx}$ y S_i fueron significativamente mayores, lo que pone de manifiesto que las microondas afectan de modo diferente a la estructura del producto, de manera que ésta resulta más resistente a la fractura y a la deformación. En este tipo de muestra no se apreció un efecto notable de la temperatura del aire de secado, lo cual indica que las microondas serían las que influyen principalmente en la respuesta obtenida. En las muestras secadas sólo por aire caliente, la influencia de la diferente temperatura del aire se vio reflejada en la obtención de muestras más resistentes a la fractura (mayor $F_{máx}$) cuando se secan a menor temperatura. El mayor valor de $F_{máx}$ en este caso podría ser consecuencia de un cierto encostramiento superficial en las muestras ocurrido como consecuencia del mucho mayor tiempo de secado requerido en esas condiciones. Este efecto de la temperatura del aire también fue observado en las muestras IV, no obstante no llegó a ser estadísticamente significativo. Tampoco fue significativa la aplicación de energía microondas en los parámetros mecánicos del producto impregnado.

Los diferentes resultados obtenidos en el comportamiento mecánico de las muestras sin y con pre-tratamiento antes del secado (apartado IV.3.1) se reflejan también en un comportamiento mecánico diferente en las muestras deshidratadas, lo cual puede estar asociado con la pérdida de gas que ocurre como consecuencia de la impregnación y la generación de una matriz celular más compacta durante el secado. Esta nueva estructura, más resistente a la fractura, hace que el comportamiento mecánico sea menos sensible a los efectos de la aplicación de microondas, temperatura del aire de secado y nivel de humedad.

La respuesta mecánica de las muestras deshidratadas puede ser resultado del comportamiento de la matriz celular y de la fase líquida interna del tejido que contiene a los sólidos solubles, ambas con diferente interacción con el agua (Contreras *et al.*, 2005). Dependiendo del contenido en agua, de los cambios en la pared celular así como de la composición de la fracción hidrosoluble pueden observarse diferencias en el comportamiento mecánico del tejido. La solubilización de pectina asociada a la deshidratación, comentada

anteriormente (apartado IV.3.4.1), influiría, en este caso, en la desunión celular y en el incremento del peso molecular promedio de los compuestos solubles. Desde este punto de vista, se observa que los tratamientos de secado aplicados a las muestras NIV en los que la solubilización péctica ocurre en mayor proporción (aquellos en los que la temperatura del aire de secado es mayor y/o especialmente si se aplica energía microondas), permiten obtener productos de estructura más rígida o menos deformables. Por su parte, la mayor solubilización péctica que reflejan las muestras IV implica la presencia de una mayor cantidad de estas sustancias en la fase líquida de la fruta, lo que podría contribuir, tras el proceso de deshidratación, a la aparición de una estructura celular más compacta que justificaría la homogeneidad observada en el comportamiento mecánico de estas muestras.

IV.3.4.3. Temperatura de transición vítrea de la manzana deshidratada

El análisis calorimétrico permitió determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las rodajas de manzana deshidratadas y equilibradas a diferente nivel de humedad, y por lo tanto determinar el punto crítico en el que tiene lugar el cambio desde el estado vítreo a gomoso. De forma idealizada, una fruta puede ser considerada como un sistema multifásico: componentes solubles en agua formando una solución acuosa y componentes no solubles compatibles con el agua con diferentes niveles de hidratación. Teniendo en cuenta la proporción en que los componentes solubles-insolubles en agua están presentes en el tejido de manzana (aproximadamente 12:1), la transición de fases observada debería ser asignada a los sólidos presentes en esa fase hidrosoluble (azúcares, pectina soluble, etc.) (Moraga *et al.*, 2004), siendo la temperatura a la que ocurre dependiente del tipo y cantidad de dichos sólidos. En este sentido, y tal como se comentó anteriormente, la solubilización péctica provocada por el secado incrementaría el peso molecular promedio de los solutos en la fase acuosa, lo que podría afectar al valor de T_g.

La Figura IV.15 muestra un ejemplo de los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras NIV-

SAC+MW 30ºC equilibradas a los tres niveles de a_w seleccionados. A partir de estos termogramas, obtenidos para todas las muestras, se identificó la T_g en cada caso (Tabla IV.10).

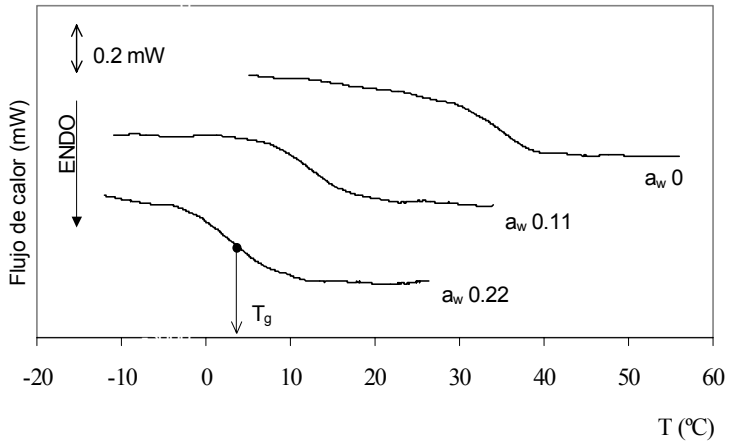


Figura IV.15. Ejemplo de termogramas obtenidos por DSC y evaluación de la temperatura de transición vítrea en muestras deshidratadas NVI-SAC+MW 30ºC a diferentes niveles de actividad de agua (a_w).

A la vista de los resultados se puede afirmar que las muestras NIV muestran, como era de esperar, una disminución en la T_g a medida que la a_w aumenta, debido al efecto plastificante del agua, de acuerdo con los resultados obtenidos previamente en el análisis mecánico. En este tipo de muestra la T_g se vio significativamente incrementada ($P<0.05$) cuando la deshidratación de las muestras se realizó aplicando una temperatura del aire mayor o cuando se aplicaron microondas. Esto podría estar relacionado con la mayor solubilización de pectinas que ocurre en estos casos, que haría aumentar el peso molecular promedio de los solutos presentes en la fase líquida y, por lo tanto, su T_g. Por otra parte, sólo a a_w 0 el producto se encontró en estado vítreo a 25ºC, temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico.

Tabla IV.10. Nivel de humedad de equilibrio (X_w^e) y temperatura de transición vítrea (T_g) para muestras impregnadas (IV) y no impregnadas a vacío (NIV) deshidratadas a diferentes condiciones, en función de la actividad de agua (a_w).

Muestra	a_w	X_w^e ($g_{agua}/g_{materia\ seca}$)	T_g (ºC)
IV-SAC 30ºC	0.00	0.000 (0.002)	39.5 (0.5)
	0.11	0.044 (0.002)	39.6 (0.3)
	0.22	0.079 (0.001)	39.3 (0.4)
IV-SAC 50ºC	0.00	0.000 (0.001)	40.6 (0.4)
	0.11	0.044 (0.002)	40.3 (0.1)
	0.22	0.079 (0.002)	39.5 (0.3)
IV-SAC+MW 30ºC	0.00	0.000 (0.001)	41.2 (0.3)
	0.11	0.043 (0.001)	40.7 (0.3)
	0.22	0.079 (0.002)	40.3 (0.3)
NIV-SAC 30ºC	0.00	0.000 (0.003)	31.7 (0.4)
	0.11	0.038 (0.001)	12.6 (0.3)
	0.22	0.065 (0.003)	3.12 (0.12)
NIV-SAC 50ºC	0.00	0.000 (0.001)	32.2 (0.6)
	0.11	0.038 (0.002)	13.9 (0.2)
	0.22	0.065 (0.001)	3.43 (0.11)
NIV-SAC+MW 30ºC	0.00	0.000 (0.003)	33.0 (0.2)
	0.11	0.037 (0.002)	15.7 (0.2)
	0.22	0.064 (0.002)	4.51 (0.14)
NIV-SAC+MW 50ºC	0.00	0.000 (0.001)	33.4 (0.5)
	0.11	0.038 (0.003)	16.2 (0.2)
	0.22	0.064 (0.002)	4.91 (0.11)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Las muestras IV presentaron valores más elevados que los obtenidos por las muestras NIV, pero a diferencia de estas últimas, no se observó cambio en la T_g de las muestras IV en función de la humedad, ni la influencia de la diferente temperatura del aire de secado o de la aplicación de microondas. Es llamativa la escasa sensibilidad de estas muestras a la plastificación por el agua, observada también en la respuesta mecánica de las mismas. Para

algunos solutos no compatibles con el agua, como la lignina, se ha descrito un intervalo limitado de humedad en el que se observa una disminución de la T_g al aumentar la humedad sólo hasta un determinado valor de este último. A partir de ahí, la T_g se mantiene constante (Kelley *et al*., 1987). No obstante, puesto que en este caso se trata de solutos compatibles con el agua, es difícil pensar en un comportamiento de este tipo, por lo que se recomienda realizar estudios composicionales más exhaustivos y de microestructura que ayuden a entender los cambios que ocurren a este nivel en las muestras. En este caso, todas las muestras IV se encontraron en estado vítreo a la temperatura a la que se realizó el ensayo de punción. El hecho de que no se observe cambio de estado en estas muestras, al estar el sistema en estado de pseudo-equilibrio, justificaría el haber obtenido valores constantes en las propiedades mecánicas.

Teniendo en consideración los resultados obtenidos, se puede decir que el efecto de las variables de proceso sobre la T_g es similar al efecto observado sobre la solubilización de pectinas. Lo anterior respaldaría el efecto en la T_g del incremento en el peso molecular promedio de los solutos en línea con la degradación y solubilización péctica en la fase acuosa. Con el fin de relacionar ambos efectos, la Figura IV.16 muestra la correlación entre el contenido en PHS y la T_g a los diferentes niveles de a_w, en la que se confirma el aumento en la T_g que supone el aumento en la PHS. Como era de esperar, esta relación fue diferente para las muestras IV y NIV. Los resultados parecen indicar que otros componentes con alto peso molecular, responsables del mayor valor de T_g de las muestras IV, estarían influyendo en el comportamiento de la fase acuosa en dichas muestras, las cuales no se muestran notablemente plastificadas en el intervalo de a_w considerado en este estudio (Contreras *et al*., 2005).

También se estudió la correlación entre los valores de T_g y los parámetros mecánicos de las muestras (Figura IV.17), tal como han hecho algunos autores en productos de baja humedad (Roos, 1995; Harris y Peleg, 1996; Roos *et al*., 1998; Martínez-Navarrete *et al*., 2004). De nuevo no se observa ninguna relación en las muestras IV, para las que no hubo variación ni en la T_g ni en las propiedades mecánicas a las distintas a_w. Para las muestras NIV se comprueba

como al disminuir la T_g, como consecuencia del aumento de la humedad de las muestras, aumenta su deformabilidad, debido al efecto plastificante del agua ya comentado, y la resistencia a la fractura, especialmente, en el caso de la aplicación de microondas, lo que reflejaría el carácter más frágil de las muestras más secas. Como consecuencia de estos cambios en d y en $F_{máx}$, también se observa una disminución de S_i y de $F_{máx}/d$ al disminuir la T_g. Las gráficas mostradas en la Figura IV.17 parecen indicar que, en general, es mayor el efecto de la a_w en los parámetros mecánicos y en la T_g que el efecto de los tratamientos de secado ya comentado. Únicamente en el caso de $F_{máx}$ se puede observar como la aplicación de microondas tiene un efecto similar al aumento de la humedad, consiguiéndose, de ambas formas, una mayor resistencia a la fractura de las muestras.

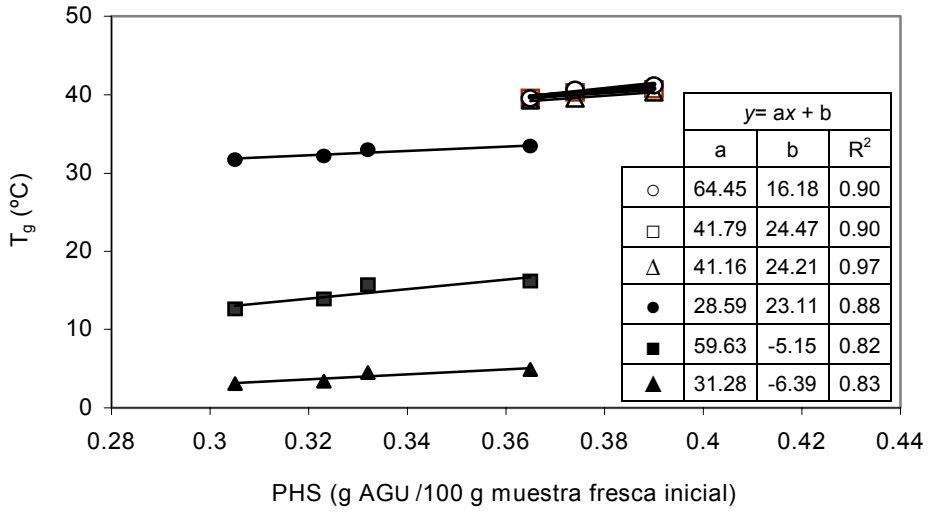


Figura IV.16. Relación entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y el contenido de pectina hidrosoluble (PHS) en muestras deshidratadas impregnadas: (○) a_w 0, (□) a_w 0.1, (Δ) a_w 0.2 y no impregnadas a vacío. (●) a_w 0, (■) a_w 0.1, (▲) a_w 0.2. La tabla contiene los parámetros de la regresión lineal obtenida al correlacionar T_g con PHS.

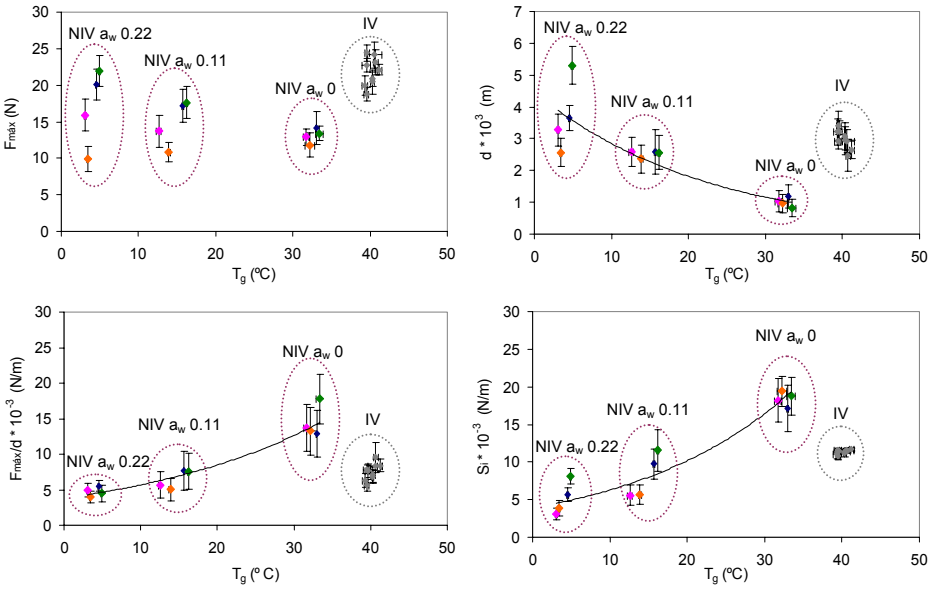


Figura IV.17. Relación entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y los parámetros mecánicos de las muestras a las diferentes a_w. (♦) SAC 30ºC, (♦) SAC 50ºC, (♦) SAC+MW 30ºC, (♦) SAC+MW 50ºC, (♦) IV a todas condiciones.

IV.3.4.4. Propiedades ópticas de la manzana deshidratada

Junto al espectro de reflexión medio característico de la manzana fresca, comentado anteriormente en el apartado IV.3.1, se han representado los espectros medios de las diferentes muestras deshidratadas (Figura IV.18a). La deshidratación en sí provocó un incremento en la reflectancia de las muestras, más acusado cuando se aplican microondas, sin observarse una zona de máxima reflectancia bien definida, probablemente debido a la pérdida de la pureza del color a causa de la deshidratación. En general, como ya se ha comentado en el apartado IV.3.1, el pre-tratamiento de impregnación a vacío supuso una significativa reducción en la reflectancia de las muestras frescas, que hace que la apariencia de estas muestras IV, una vez deshidratadas, se mantenga translúcida, con valores del coeficiente K/S mayores que los de la

manzana NIV deshidratada. Esto puede observarse en la Figura IV.18b, en la que se encuentran representadas las curvas medias de distribución de este coeficiente para las rodajas de manzana deshidratadas y también para la muestra fresca en función de la longitud de onda.

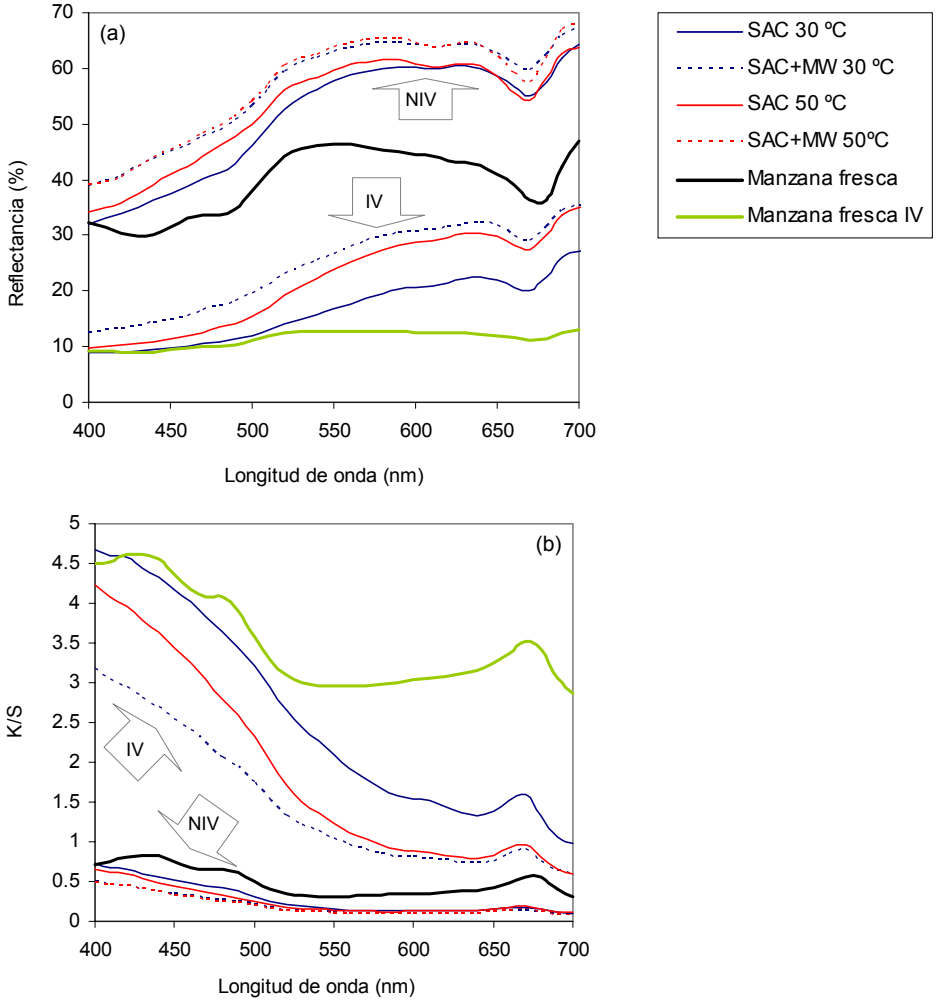


Figura IV.18. Espectros medios de reflexión (a) y curvas medias de distribución del coeficiente de Kubelka-Munk (b) en función de la longitud de onda para rodajas de manzana fresca, manzana fresca posterior a la impregnación a vacío y manzanas deshidratadas sin pre-tratamiento (NIV) y con pre-tratamiento (IV).

Al respecto de la translucidez, la Figura 5 (en el Anexo) muestra un ejemplo de como influye el color del fondo de medida en el análisis de la reflectancia de las muestras deshidratadas en función de la longitud de onda. Al igual que se comentó para la manzana sin deshidratar, la reflectancia de las muestras NIV deshidratadas no se ve afectada por el color del fondo (blanco o negro), mientras que la de las muestras IV si, por lo que para este tipo de muestra debe tenerse en cuenta las mismas consideraciones comentadas en el apartado IV.3.1.

La diferente apreciación visual entre las muestras deshidratadas bajo las distintas condiciones, sin y con pre-tratamiento de impregnación a vacío, puede apreciarse en la Figura IV.19.

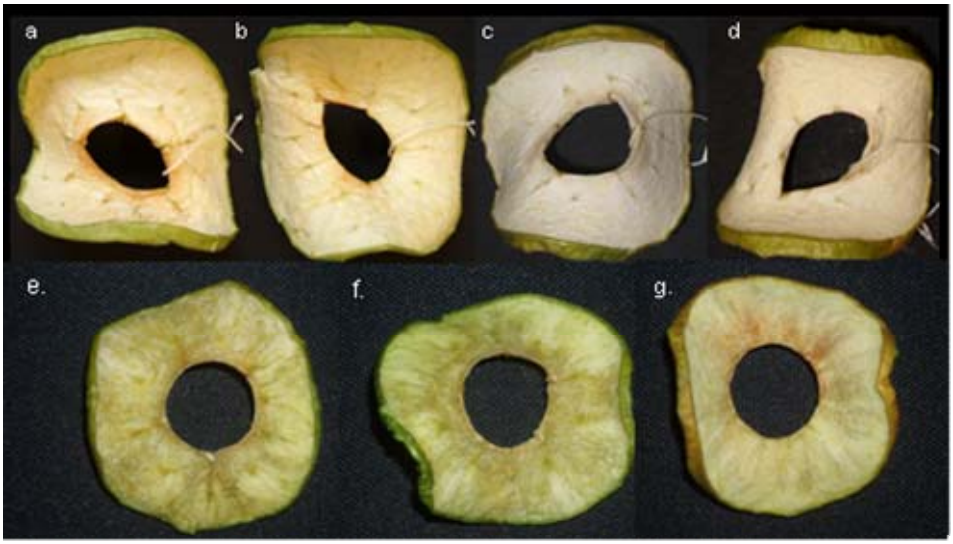


Figura IV.19. Ejemplo de rodajas de manzana deshidratadas a diferentes condiciones de proceso: (a) NIV-SAC 30ºC, (b) NIV-SAC 50ºC, (c) NIV-SAC+MW 30ºC, (d) NIV-SAC+MW 50ºC, (e) IV-SAC 30ºC, (f) IV-SAC 50ºC, (g) IV-SAC+MW 30ºC.

No obstante, con el fin de comparar de forma objetiva el efecto de los diferentes tratamientos tanto en la traslucidez como en la luz reflejada por las muestras, se ha evaluado el valor del coeficiente K/S a la longitud de onda a la que la muestra fresca mostró mayor reflectancia: 550 nm (Tabla IV.11) y también se ha trabajado con el espacio uniforme de color CIEL*a*b*. Los resultados confirman el significativo aumento ($P<0.05$) de la translucidez de las muestras como consecuencia del pre-tratamiento (valores significativamente mayores de K/S), de manera que todas las muestras IV, incluso una vez deshidratadas, quedan más translúcidas que las muestras NIV. Al comparar con los valores de las manzanas frescas, se observa en todos los casos, que la deshidratación en sí hace que las muestras se hagan significativamente ($P<0.05$) más opacas (valores menores de K/S). En las muestras IV, los valores de K/S, y por tanto la translucidez, fueron más bajos cuando éstas alcanzaron una mayor temperatura durante la deshidratación.

Tabla IV.11. Valores del coeficiente K/S evaluado a 550 nm para las muestras de manzana fresca y deshidratadas.

	Manzana		NIV				IV		
	fresca	fresca pos IV	SAC 30ºC	SAC 50ºC	SAC MW 30ºC	SAC MW 50ºC	SAC 30ºC	SAC 50ºC	SAC MW 30ºC
K/S_{550nm}	0.24 (0.06)	3.1 (0.4)	0.15 (0.03)	0.14 (0.02)	0.14 (0.03)	0.13 (0.02)	2.1 (0.2)	1.1 (0.2)	1.22 (0.09)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Para cada tratamiento de secado, a partir de los espectros de reflexión en el intervalo visible se obtuvieron las coordenadas de color CIEL*a*b* de las muestras una vez finalizado el proceso de deshidratación, cuyos valores se presentan en la Tabla IV.12 junto a los valores medios del croma (C^*_{ab}) y tono (h^*_{ab}). En esta tabla se muestran como referencia los valores medios obtenidos por muestras de manzana fresca y los obtenidos por la muestra fresca posterior al pre-tratamiento IV, antes de la deshidratación.

Tabla IV.12. Valores medios de las coordenadas de color L*, a*, b* y de las magnitudes croma (C^*_{ab}) y tono (h^*_{ab}), obtenidas en muestras frescas, muestras frescas después del pre-tratamiento de impregnación a vacío y muestras deshidratadas con pre-tratamiento (IV) y sin pre-tratamiento (NIV). Diferencias de color (ΔE) respecto a la muestra inicial.

Muestra	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	$\Delta E^{(1)}$
Fresca	71.8 (1.1) [a]	-3.8 (0.2) [a]	14.5 (1.1) [a]	15.1 (1.1) [a]	104.7 (0.4) [c]	
NIV-SAC 30ºC	81.2 (2.3) [b]	1.5 (0.2) [c]	24.4 (0.9) [c]	24.5 (0.9) [c]	86.4 (0.3) [a]	14.8 (1.2) [b]
NIV-SAC 50ºC	80.9 (2.7) [b]	-1.7 (0.2) [b]	17.6 (1.5) [b]	17.7 (1.4) [b]	95.6 (0.8) [b]	10.8 (1.7) [a]
NIV-SAC+MW 30ºC	82.1 (2.2) [b]	-1.2 (0.4) [b]	15.6 (1.5) [a]	15.6 (1.5) [a]	94.4 (1.2) [b]	11.4 (1.7) [a]
NIV-SAC+MW 50ºC	82.5 (0.7) [b]	-1.8 (0.2) [b]	15.8 (1.9) [a]	15.9 (1.9) [a]	96.4 (0.5) [b]	11.1 (0.7) [a]
Muestra	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	$\Delta E^{(2)}$
Fresca pos IV	41.5 (2.6) [a]	-1.9 (0.2) [a]	8.1 (0.6) [a]	8.2 (0.6) [a]	103.1 (0.8) [d]	
IV-SAC 30ºC	55.1 (0.9) [c]	5.8 (0.5) [c]	24.4 (0.7) [d]	25.1 (0.7) [d]	76.6 (1.4) [b]	22.7 (0.8) [b]
IV-SAC 50ºC	47.8 (1.5) [b]	5.9 (0.7) [c]	17.2 (1.5) [b]	18.2 (1.2) [b]	70.8 (3.5) [a]	13.7 (1.2) [a]
IV-SAC+MW 30ºC	57.8 (3.6) [d]	3.1 (0.6) [b]	20.7 (1.1) [c]	21.1 (1.3) [c]	80.2 (2.9) [c]	21.6 (1.5) [b]

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes ($P<0.05$)

[(1)] ΔE con respecto a los valores de manzana fresca. [(2)] ΔE con respecto a los valores de manzana fresca posterior al pre-tratamiento de impregnación a vacío

Dado el carácter translúcido de las muestras deshidratadas previamente impregnadas a vacío las coordenadas de color fueron calculadas mediante las ecuaciones IV.7 a IV.9 y el croma e el tono mediante las ecuaciones IV.13 y IV.14. En el caso de las muestras NIV se han tomado los valores obtenidos directamente en el espectrofotómetro considerando los resultados obtenidos sobre fondo negro.

Para la mejor interpretación de los resultados, en la Figura IV.20 se presenta la ubicación de las coordenadas de color en los diferentes planos cromáticos. También se han incluido los valores medios característicos de la manzana fresca y de la muestra fresca después del pre-tratamiento IV, a fin de visualizar la magnitud y sentido de los cambios en el color de las muestras deshidratadas. De modo general y teniendo en cuenta las diferentes características del color de las muestras frescas NIV e IV, es posible observar que la deshidratación provocó el incremento en las coordenadas L*, a* y b*.

Mediante el análisis estadístico de los resultados fue posible evaluar la influencia de la temperatura del aire de secado o de la aplicación de microondas sobre el color superficial medido de las muestras deshidratadas, tomando como referencia los resultados característicos de la muestra fresca y de la muestra fresca posterior al pre-tratamiento de impregnación para las rodajas NIV e IV, respectivamente. La significación estadística de los resultados comentados se puede observar en la Tabla IV.12. En las muestras NIV, la temperatura del aire de secado afectó de forma significativa, en general, únicamente a los parámetros de color de las muestras deshidratadas por aire caliente. A una mayor temperatura los valores de los parámetros de color fueron más cercanos a los obtenidos por la muestra fresca, excepto la luminosidad la cual se mantuvo constante independientemente de las condiciones de secado. En las muestras IV se observó un efecto similar, pero la coordenada a* no fue influenciada por la diferente temperatura de proceso y el tono obtenido al deshidratar a una mayor temperatura fue menor.

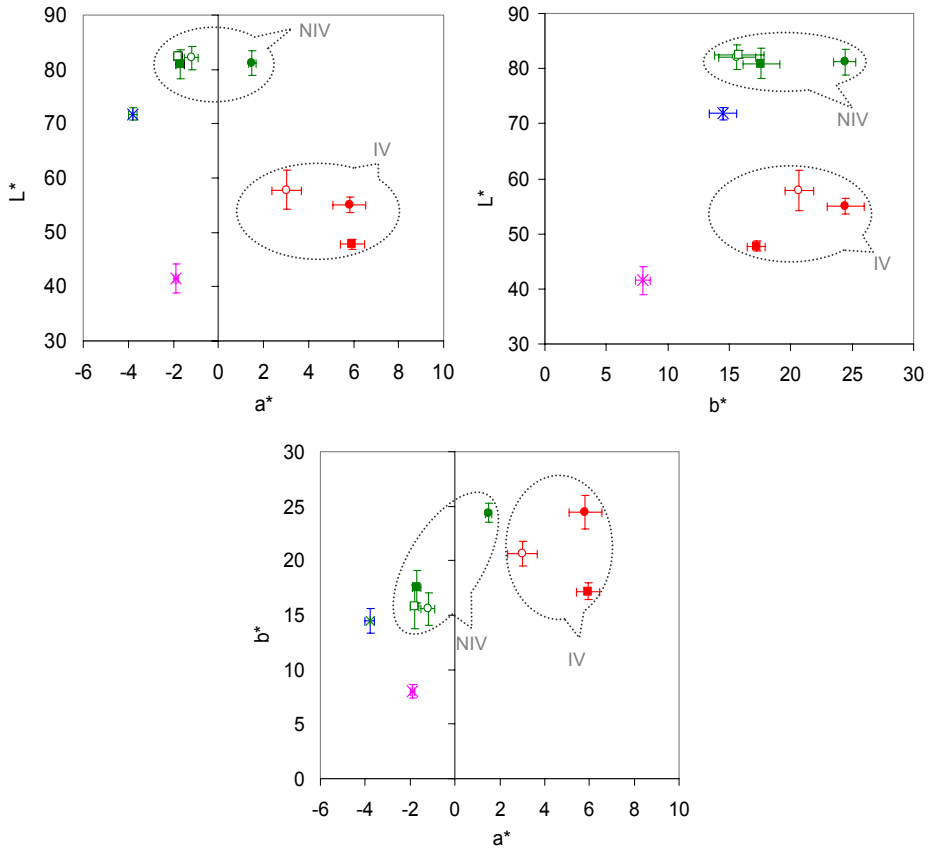


Figura IV.20. Distribución de las coordenadas de color CIEL*a*b* de las muestras deshidratadas en los planos cromáticos, en comparación con la manzana fresca antes (x) y después (x) del pre-tratamiento de impregnación a vacío. (●) SAC 30ºC; (○) SAC+MW 30ºC; (■) SAC 50ºC; (□) SAC+MW 50ºC.

De modo similar al efecto de la temperatura de secado, la aplicación de microondas tampoco afecto a la luminosidad de las muestras NIV y las muestras obtenidas presentaron coordenadas más cercanas a la muestra fresca. No obstante, en la coordenada a* y en el tono, este efecto sólo llegó a ser estadísticamente significativo a una menor temperatura del aire de secado. Por su parte, la aplicación de microondas en las muestras IV permitió obtener

muestras deshidratadas con valores más cercanos a la muestra inicial y ligeramente más luminosas que las muestras deshidratadas convectivamente.

En la Tabla IV.12 también se incluyen los valores de la diferencia de color (ΔE) evaluada respecto a los parámetros de color de la muestra inicial (muestra fresca sin o con pre-tratamiento según corresponda).

El cambio de color observado puede ser consecuencia de reacciones de pardeamiento enzimático, que se dan a temperaturas moderadas y de caramelización de azúcares, que requieren temperaturas más altas. Desde este punto de vista, parece lógico que las muestras IV deshidratadas muestren un mayor cambio de color que las NIV, ya que tienen un mayor contenido en azúcar. Además, en el caso de las muestras IV la presencia de azúcar en los espacios intercelulares contribuirá también a los cambios de color observados. Por otra parte, la mayor temperatura del aire de secado y la aplicación de microondas, que aceleran el proceso de secado, inducen menos cambios de color, excepto en el caso de las muestras IV donde las microondas suponen cambios muy importantes probablemente como consecuencia de que las altas temperaturas alcanzadas por las muestras potencian las reacciones de caramelización de azúcares en este caso.

En base a lo anterior, los tratamientos NIV-SAC 50ºC, NIV-SAC+MW 30ºC y NIV-SAC+MW 50ºC son los que proporcionan muestras con un color más similar al que presenta la manzana antes de deshidratar.

IV.3.5. Comportamiento de las muestras deshidratadas frente a la rehidratación

La Figura IV.21 muestra un ejemplo del aspecto de las muestras de manzana deshidratadas y de las mismas después de 8 horas de rehidratación en agua destilada a temperatura ambiente (22ºC). Las imágenes permiten observar el buen nivel de rehidratación que presentan las muestras, las que recuperan su forma inicial e identidad con la materia prima fresca. En ningún caso se observó que la rehidratación provocase la disgregación de las muestras en el medio de rehidratación.

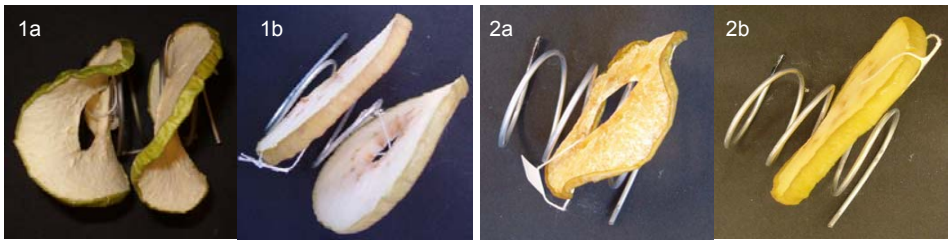


Figura IV.21. Muestras NIV-SAC+MW 30ºC deshidratadas (1a) y rehidratadas (1b) y muestras IV-SAC+MW 30ºC deshidratadas (2a) y rehidratadas (2b).

Durante la rehidratación, a cada tiempo, se controló el peso de las muestras (M^t), el peso de la solución de rehidratación (m_{SR}^t) y la fracción másica en sólidos solubles presentes en ella (y_s^t). Es importante considerar que la variación en el peso de la solución no sólo se debió al agua absorbida y a los sólidos solubles perdidos por la muestra, sino también a pérdidas de solución (agua y solutos) como consecuencia de la manipulación durante los controles.

No se utilizó como base de cálculo la cantidad de materia seca como es bastante usual en estudios de secado, dado que las muestras, durante la rehidratación, no sólo ganan agua sino que la ganancia de peso total de las mismas se debe al resultado neto de dicha ganancia de agua más la pérdida de solutos. La base seca irá cambiando con el tiempo y por lo tanto no puede considerarse como base de cálculo fija. Por ese motivo, y tal como lo recomiendan Giraldo *et al*. (2005), se utilizó como base de cálculo la masa de producto fresco (M^f) previa a los diferentes tratamientos de deshidratación, correspondiendo ésta a la masa de la rodaja fresca en el caso de las muestras NIV y a la masa de la rodaja después del pre-tratamiento de impregnación en las muestras IV.

Para llegar a determinar la ganancia de agua y pérdida de solutos por parte de la muestra es necesario desarrollar las ecuaciones IV.24 a IV.29. Tal como lo expresan las ecuaciones IV.28 y IV.29, la cantidad de agua perdida por la solución de rehidratación ($\Delta M_{w,SR}$) será igual a la ganada por la muestra (ΔM_w) más la pérdida durante los controles a diferentes tiempos ($\Delta M_{w,L}$). Así mismo,

para los sólidos solubles, los ganados por la solución de rehidratación ($\Delta M_{s,SR}$) serán iguales a los perdidos por la muestra (ΔM_s) más los perdidos durante los controles ($\Delta M_{s,L}$). Todas estas variaciones de masa están referidas a la masa de producto fresco (M^f). Un ejemplo de los valores experimentales y de la aplicación de estas ecuaciones se presenta en la Tabla 3 (en el Anexo).

$$\Delta M_{w,SR} = \frac{m_{SR}^{t} * (1 - y_s^{t}) - m_{SR}^{o,r} * (1 - y_s^{o,r})}{M^f} \quad \text{(IV.24)}$$

$$\Delta M_{w,L} = \frac{\sum_{t=0}^{t} \Delta m^{t} * (1 - y_s{}^{t})}{M^f} \quad \text{(IV.25)}$$

$$\Delta M_{s,SR} = \frac{m_{SR}^{t} * y_s^{t} - m_{SR}^{o,r} * y_s^{o,r}}{M^f} \quad \text{(IV.26)}$$

$$\Delta M_{s,L} = \frac{\sum_{t=0}^{t} \Delta m^{t} * y_s{}^{t}}{M^f} \quad \text{(IV.27)}$$

$$\Delta M_{w,SR} = \Delta M_w + \Delta M_{w,L} \quad \text{(IV.28)}$$

$$\Delta M_{s,SR} = \Delta M_s + \Delta M_{s,L} \quad \text{(IV.29)}$$

m_{RS}: masa (g) de la solución de rehidratación a cada tiempo

y_s: fracción másica de sólidos solubles en la solución de rehidratación a cada tiempo. Equivale a la medida en ºBrix/100

ΔM: variación de la masa de las muestras/M^f

Δm^t: masa perdida de líquido de rehidratación entre dos controles sucesivos. Corresponde a la diferencia de peso entre la masa total (solución+muestras), a un tiempo t y la masa total medida en un tiempo anterior.

M^f: masa (g) de la muestra fresca, previo al secado

Superíndices: o,r, valores al inicio de la rehidratación; t, para cada tiempo considerado

La Figura IV.22 muestra la ganancia de agua y la pérdida de solutos de las muestras sin y con pre-tratamiento IV deshidratadas bajo las diferentes condiciones en función del tiempo de rehidratación. Las curvas de variación de agua presentan la trayectoria típica de los procesos de rehidratación. Al principio la absorción es más rápida y según avanza la rehidratación, la velocidad de absorción se atenúa gradualmente a medida que se llega al equilibrio.

La rápida velocidad de absorción al principio del proceso es debida probablemente a la filtración de agua por capilaridad desde la superficie de la muestra. Con el progreso de la rehidratación, la velocidad disminuye a medida que tanto los capilares como los espacios intercelulares se van llenando de fase líquida. Al final de la rehidratación la absorción es mínima hasta que se alcanza el equilibrio, lo que indica la máxima capacidad de absorción de la muestra (Abu-Ghannam y Mckenna, 1997). La pérdida de solutos sigue la tendencia inversa a la descrita.

En todos los casos el equilibrio en pérdida de agua y ganancia de solutos tiende a alcanzarse una vez transcurridas las primeras 4 horas de rehidratación. Al término del proceso de rehidratación todas las muestras alcanzaron aproximadamente un 92% de humedad (valor significativamente mayor a la humedad de la manzana fresca) y un 4% de sólidos solubles.

Gráficamente es posible distinguir que las muestras deshidratadas que han sido previamente impregnadas, presentan una mayor ganancia de agua, pero a la vez una mayor pérdida de solutos durante la rehidratación. Al parecer los espacios intercelulares de las muestras IV admitirían más fase líquida durante la rehidratación, por lo que estas muestras presentan al término del proceso de rehidratación una variación experimental de masa total (ΔM) de 0.67±0.06, valor significativamente mayor que el obtenido por las muestras NIV, con ΔM=0.48±0.04. Por otra parte, en ciertos casos, se observa la tendencia a obtener una mayor ganancia de agua al término del proceso cuando las muestras han sido deshidratadas a una a mayor temperatura y cuando se ha aplicado microondas. No obstante, la significación estadística de estos factores se analizará en detalle durante la modelización del proceso de rehidratación.

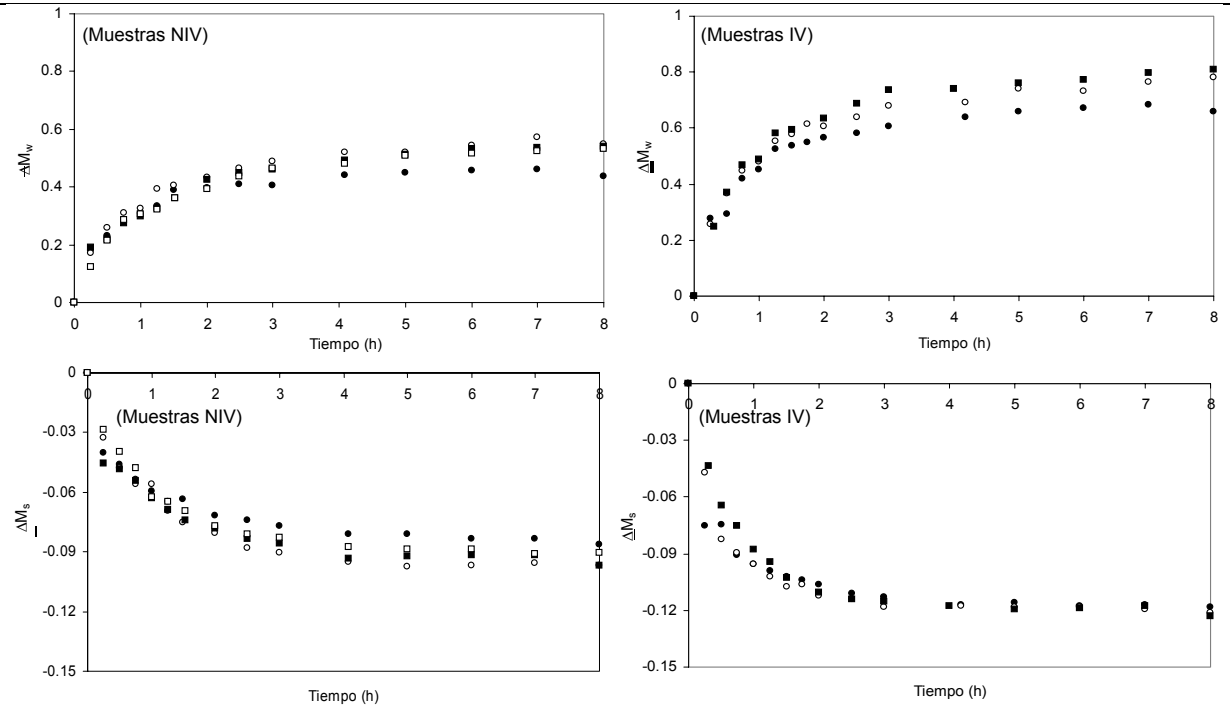


Figura IV.22. Ejemplo del comportamiento frente a la ganancia de agua (ΔM_w) y pérdida de solutos (ΔM_s) durante la rehidratación de las muestras no impregnadas (NIV) e impregnadas (IV) deshidratadas a diferentes condiciones: (●) SAC 30ºC, (○) SAC+MW 30ºC, (■) SAC 50 ºC, (□) SAC+MW 50ºC.

Para una correcta interpretación de los resultados obtenidos resulta conveniente verificar el ajuste de los balances de materia, ya que dicha comprobación permite evaluar la fiabilidad de los datos experimentales y si la metodología experimental utilizada fue adecuada. Para ello se consideró la variación experimental de la masa de la muestra ΔM (ecuación IV.30, superíndices o: inicial y t: para cada tiempo considerado) y las variaciones de agua y solutos calculadas mediante los balances ya mencionados (ecuaciones IV.24 y IV.29) en función del tiempo de rehidratación, (ecuación IV.31) asumiendo que la variación total de masa estaría dada por la suma de ambas variaciones (despreciando la variación de insolubles). La Figura IV.23 representa los valores de la ganancia neta de agua más la pérdida de sólidos solubles frente a la ganancia de masa total para todas las experiencias de rehidratación realizadas.

$$\Delta M = \frac{M^{t} - M^{o,r}}{M^{f}} \qquad \text{(IV.30)}$$

$$\Delta M = \Delta M_{w} + \Delta M_{s} \qquad \text{(IV.31)}$$

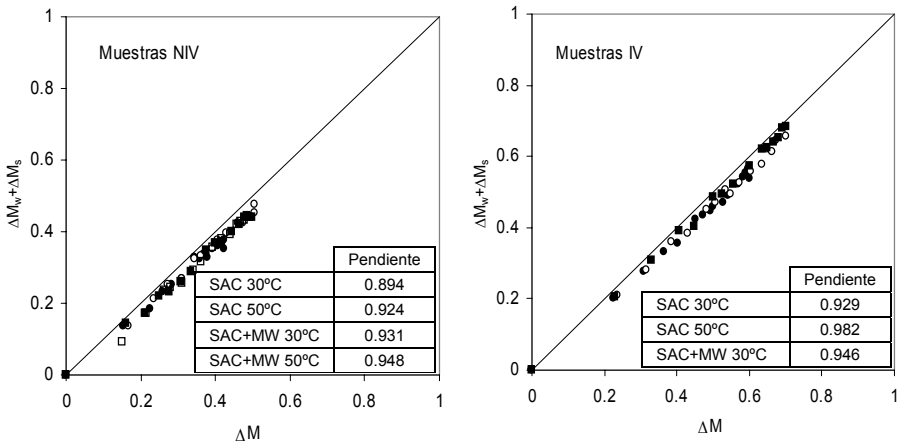


Figura IV.23. Estimación de los errores experimentales en la ganancia neta de agua y solutos, para las muestras sin y con pre-tratamiento IV deshidratadas a diferentes condiciones: (●) SAC 30ºC, (○) SAC+MW 30ºC, (■) SAC 50ºC, (□) SAC+MW 50ºC. Las respectivas tablas contienen los valores de las pendientes obtenidas mediante ajuste por regresión lineal.

Según los balances de materia, las rectas de ajuste deben pasar por el origen y tener pendiente igual a uno. En la figura se muestra también los valores de las respectivas pendientes obtenidas para cada tratamiento de secado. En todos los casos los valores de la pendiente son próximos a la unidad y el coeficiente de determinación, $R^2 \geq 0.98$, lo que supone la idoneidad del uso de las ecuaciones de balance propuestas. No obstante, se puede observar que, en todos los casos, los puntos se sitúan ligeramente por debajo de la recta de pendiente igual a uno que pasa por el origen, lo cual parece indicar que durante la rehidratación existieron pequeñas pérdidas relativas de insolubles que no fueron cuantificadas experimentalmente.

IV.3.5.1. Modelización de la cinética de rehidratación

La cinética de rehidratación se ha descrito mediante la ecuación de Peleg (Peleg, 1988) ya explicada en el apartado II.3.4.1 de la introducción. Los valores de la variación de la cantidad de agua ganada y de los solutos perdidos por la muestra, a cada tiempo, fueron incluidos en dicha ecuación a fin de realizar la regresión descrita por la ecuación IV.32.

$$\frac{t}{M_i^t - M_i^{o,r}} = K'_1 + K'_2 * t \qquad \text{(IV.32)}$$

M: masa (g)
t: tiempo de proceso (h)
K'_1 (h/g_i) y K'_2 ($1/g_i$): constantes del modelo
Superíndices: o,r, valores al inicio de la rehidratación; t, para cada tiempo considerado
Subíndice i: w, agua; s, sólidos solubles

La velocidad de absorción puede ser obtenida a partir de la primera derivada de la ecuación de Peleg y su valor para el momento inicial de la rehidratación puede ser cuantificado mediante el valor de $1/K'_1$ (Peleg, 1988). Por otra parte, la constante K'_2 está relacionada con la máxima capacidad de

variación (agua o solutos) durante la rehidratación. El sentido positivo de las constantes es indicativo de las ganancias que se suceden durante el proceso, mientras que el sentido negativo se refiere a las pérdidas que ocurren durante el mismo.

Las constantes del modelo de Peleg K'_1 y K'_2 fueron identificadas a partir de la representación gráfica de la relación lineal de los resultados adaptados a dicho modelo, tal como se observa en el ejemplo de la Figura IV.24, correspondiendo K'_1 a la ordenada en el origen y K'_2 a la pendiente.

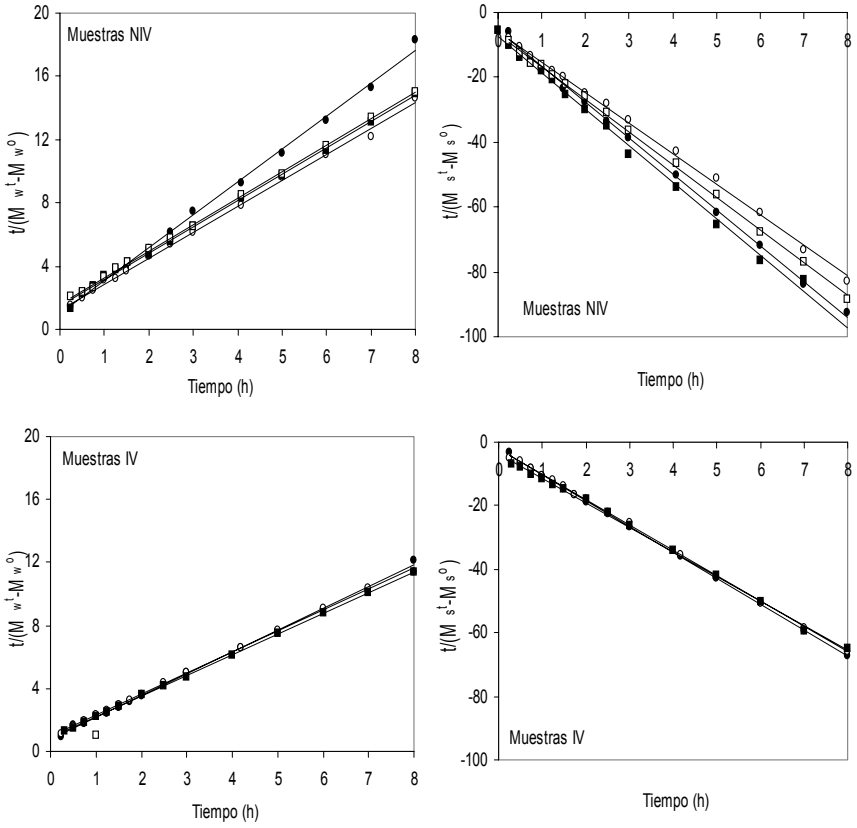


Figura IV.24 Ejemplo de la aplicación de la ecuación de Peleg modificada a los valores experimentales de las muestras sin y con pre-tratamiento IV deshidratadas a diferentes condiciones: (●) SAC 30ºC, (○) SAC+MW 30ºC, (■) SAC 50ºC, (□) SAC+MW 50ºC.

En todos los casos analizados, el coeficiente de determinación, R^2, fue aproximadamente 0.99, lo que confirma el buen ajuste observado entre los resultados experimentales y el modelo de Peleg, e indicaría que el modelo aplicado es adecuado para reproducir satisfactoriamente el comportamiento de las rodajas de manzanas frente a la rehidratación en las condiciones ensayadas. Esto se confirma al observar las Figuras IV.25 y IV.26, las cuales muestran los valores experimentales de ΔM, ΔM_w y ΔM_s y para las muestras sin y con pre-tratamiento IV respectivamente, junto a la curva predicha mediante el modelo. La Tabla IV.13 muestra los valores de las constantes K'_1 y K'_2, estimados a partir del análisis de regresión lineal, para ΔM_w, ΔM_s y también para ΔM. Teniendo en cuenta los diferentes factores que pueden influir en las constantes K'_1 y K'_2 para ΔM_w, ΔM_s y también para ΔM, se realizó un análisis estadístico mediante la comparación de la varianza unifactorial considerando como factores las distintas condiciones de deshidratación, es decir, el pre-tratamiento de impregnación a vacío, la aplicación de microondas o la diferente temperatura del aire de secado.

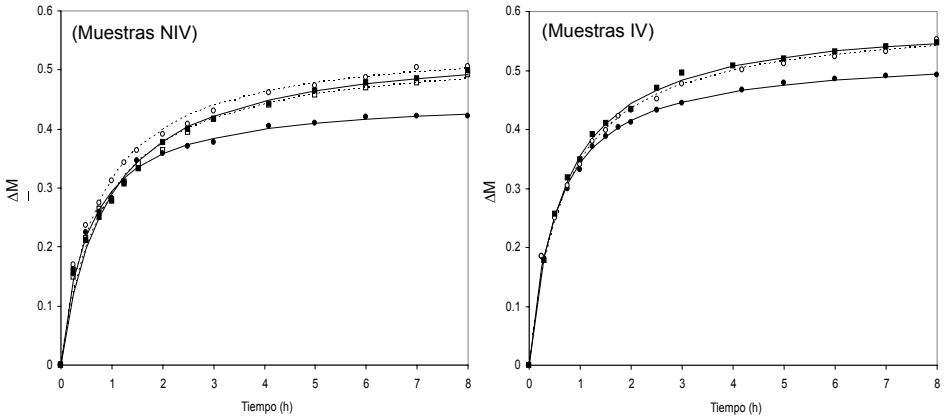


Figura IV.25. Valores experimentales de transferencia de masa total (ΔM) de las muestras NIV e IV deshidratadas a diferentes condiciones: (●) SAC 30ºC, (○) SAC+MW 30ºC, (■) SAC 50ºC, (□) SAC+MW 50ºC, junto a las curvas de predicción calculadas a partir del modelo de Peleg: tratamientos sin MW (—) y con MW (- - - -).

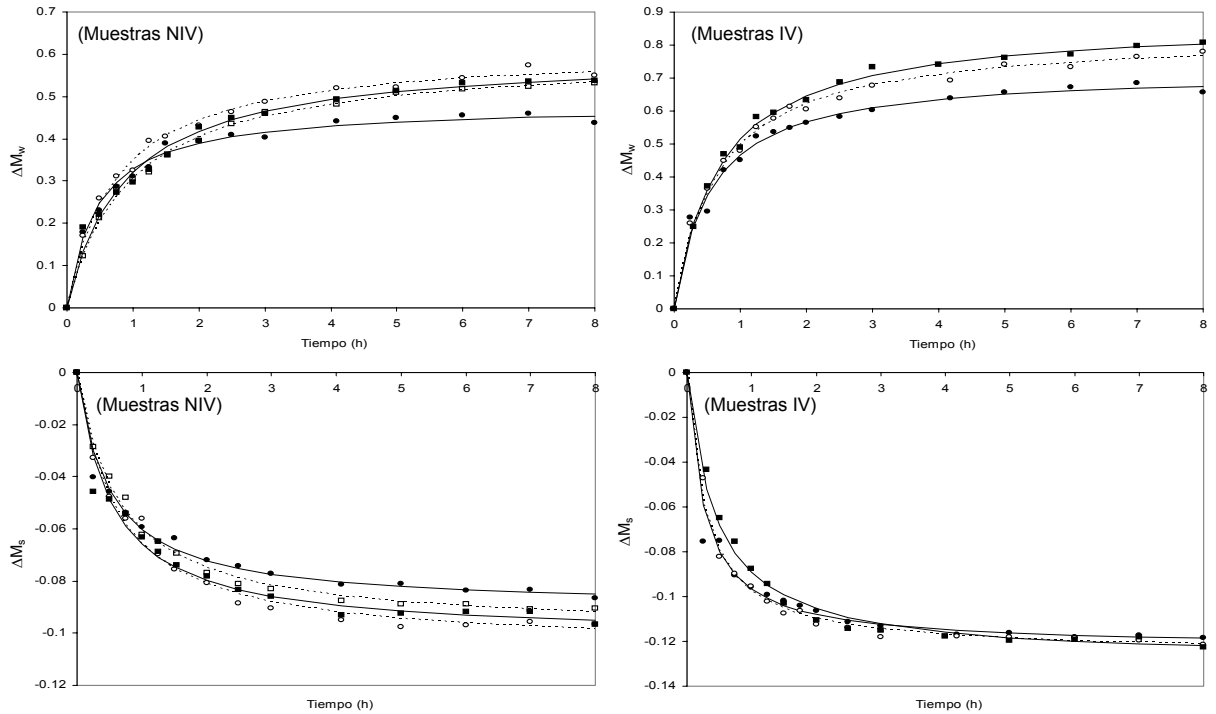


Figura IV.26. Valores experimentales de ganancia de agua (ΔM_w) y pérdida de solutos (ΔM_s) de las muestras NIV e IV deshidratadas a diferentes condiciones: (●) SAC 30ºC, (○) SAC+MW 30ºC, (■) SAC 50ºC, (□) SAC+MW 50ºC, junto a las respectivas curvas de predicción calculadas a partir del modelo de Peleg: tratamientos sin MW (—) y con MW (- - - -).

Tabla IV.13. Valores de las constantes K'_1 y K'_2 obtenidas del ajuste del modelo de Peleg a la ganancia de agua (ΔM_w), pérdida de solutos (ΔM_s) y transferencia de masa total (ΔM) de las muestras sin (NIV) y con (IV) pre-tratamiento de impregnación a vacío, rehidratadas durante 8 h a 22ºC.

Muestra	ΔM_w	
	$K'_{1(w)}$ (h/g $_{\text{agua ganada}}$)	$K'_{2(w)}$ (1/g $_{\text{agua ganada}}$)
IV-SAC 30ºC	1.16 (0.09) [b]	1.72 (0.03) [b]
IV-SAC 50ºC	1.19 (0.07) [b]	1.52 (0.06) [a]
IV-SAC+MW 30ºC	0.99 (0.03) [a]	1.54 (0.02) [a]
NIV-SAC 30ºC	1.39 (0.09) [c d]	1.91 (0.07) [d]
NIV-SAC 50ºC	1.51 (0.04) [e]	1.71 (0.03) [b]
NIV-SAC+MW 30ºC	1.28 (0.06) [c]	1.65 (0.02) [c]
NIV-SAC+MW 50ºC	1.41 (0.05) [d]	1.67 (0.02) [c]
Muestra	ΔM_s	
	$K'_{1(s)}$ (h/g $_{\text{solutos perdidos}}$)	$K'_{2(s)}$ (1/g $_{\text{solutos perdidos}}$)
IV-SAC 30ºC	3.8 (0.5) [a b]	10.2 (0.3) [a]
IV-SAC 50ºC	4.0 (0.2) [b]	10.1 (0.2) [a]
IV-SAC+MW 30ºC	3.2 (0.3) [a]	10.17 (0.05) [a]
NIV-SAC 30ºC	6.0 (0.3) [d]	10.9 (0.2) [c]
NIV-SAC 50ºC	5.9 (0.4) [d]	10.6 (0.3) [b c]
NIV-SAC+MW 30ºC	5.5 (0.2) [c d]	10.7 (0.3) [b c]
NIV-SAC+MW 50ºC	5.52 (0.05) [c]	10.2 (0.4) [a b]
Muestra	ΔM	
	$K'_1(M)$ (h/g $_{\text{totales}}$)	$K'_2(M)$ (1/g $_{\text{totales}}$)
IV-SAC 30ºC	1.27 (0.05) [b]	1.91 (0.02) [d]
IV-SAC 50ºC	1.23 (0.06) [b]	1.69 (0.03) [a]
IV-SAC+MW 30ºC	1.11 (0.06) [a]	1.69 (0.02) [a]
NIV-SAC 30ºC	1.51 (0.04) [e]	2.05 (0.06) [e]
NIV-SAC 50ºC	1.62 (0.05) [f]	1.84 (0.02) [c]
NIV-SAC+MW 30ºC	1.37 (0.04) [c]	1.81 (0.03) [b c]
NIV-SAC+MW 50ºC	1.48 (0.03) [d]	1.79 (0.02) [b]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)

Los resultados obtenidos del análisis de K'_1 permiten confirmar que el pretratamiento de impregnación a vacío al que fueron sometidas las muestras previamente a su deshidratación, afectó significativamente ($P<0.05$) a su comportamiento durante la rehidratación, influyendo sobre la velocidad de ganancia de agua y pérdida de solutos, y por lo tanto también en la variación de masa total. Este efecto se refleja en que las muestras IV presentan valores significativamente menores de $K'_{1(w)}$ y $K'_{1(s)}$, por lo que este tipo de muestra tiene una mayor velocidad de absorción de agua, pero también una mayor velocidad de pérdida de solutos, lo que se traduce en una mayor velocidad en la transferencia de masa total (también valores significativamente menores de $K'_1(M)$) con respecto a las muestras NIV. La diferente temperatura del aire de secado afectó únicamente a la velocidad de absorción de agua de las muestras NIV, de modo que estas obtuvieron mayores valores de $K'_{1(w)}$ cuando fueron previamente deshidratadas a mayor temperatura, es decir, presentaron una menor velocidad de absorción de agua. La velocidad de pérdida de solutos no fue influenciada por este factor. En consecuencia, la velocidad de transferencia de masa total en las muestras NIV fue significativamente menor al deshidratarlas a 50ºC. Por otra parte, la aplicación de microondas implicó obtener muestras con una mayor velocidad tanto de absorción de agua como de pérdida de solutos (valores de $K'_{1(w)}$ y de $K'_{1(s)}$ significativamente menores). Estos cambios hacen que la velocidad de transferencia de masa total sea significativamente mayor en las muestras deshidratadas por métodos combinados.

Los resultados obtenidos del análisis de K'_2, permiten confirmar que el pretratamiento de impregnación a vacío afectó significativamente ($P<0.05$) tanto a la ganancia máxima de agua como a la pérdida máxima de solutos. Este efecto se reflejó en la obtención de valores menores de $K'_{2(w)}$ y $K'_{2(s)}$ por parte de las muestras IV, lo cual indica que este tipo de muestras son capaces de absorber mayor cantidad de agua pero también pierden más solutos. En consecuencia, este efecto significativo se refleja en la mayor variación en la transferencia de masa total obtenida por las muestras IV. La diferente temperatura del aire de secado afectó significativamente a las muestras deshidratadas

convectivamente, de modo que éstas presentaron una mayor absorción de agua (menor $K'_{2(w)}$) cuando la temperatura fue mayor. En el secado combinado este efecto no llegó a ser significativo. En general, la perdida máxima de solutos no fue significativamente afectada por este factor, no obstante, las muestras NIV tienden a presentar una mayor pérdida de solutos durante la rehidratación cuando previamente han sido deshidratadas a mayor temperatura. La mayor transferencia de masa total observada en las muestras deshidratadas convectivamente a una mayor temperatura es consecuencia de los efectos comentados. Por otra parte, la aplicación de microondas fue otro de los factores que afectó significativamente a la capacidad máxima de absorción de agua durante la rehidratación, de forma que las muestras deshidratadas por métodos combinados absorben mayor cantidad de agua (menor $K'_{2(w)}$). Si bien también se observó la tendencia a incrementar las pérdidas de solutos al aplicar microondas, el efecto no llegó a ser significativo. Como consecuencia, la transferencia de masa total es significativamente mayor en este tipo de muestras.

Si se relacionan estos resultados con el cambio en las fracciones pécticas, comentado en el apartado IV.3.4.1, parece que las muestras en las que ha ocurrido una mayor solubilización de pectinas (mayor desunión celular) durante la deshidratación (en las muestras IV y en las obtenidas con aplicación de microondas), ganan más agua y a mayor velocidad, pero también pierden más solutos más rápidamente.

IV.3.5.2. Capacidad de retención de la fase líquida

Si bien el análisis del comportamiento cinético mediante el modelo de Peleg nos permitió distinguir la influencia de las condiciones de secado en la rehidratación de las muestras, en este estudio se consideró conveniente cuantificar además la capacidad que tiene la estructura de la fruta rehidratada para retener tanto el agua como los solutos propios de la fruta para lo que se tuvo en cuenta la composición del líquido lixiviado obtenido por centrifugación, según se ha descrito en la metodología.

La Tabla IV.14 presenta la capacidad de retención de agua (CR_w) y de solutos (CR_s) y por consiguiente, la capacidad de retención de la fase líquida (CR_{FL}) de las muestras rehidratadas. A fin de poder comparar se han incluido además los resultados obtenidos por muestras de manzana fresca. En una primera evaluación es posible observar que, en todos los casos, la capacidad de retención de agua o solutos de las muestras rehidratadas es bastante inferior a la que presenta la manzana fresca. Esto se debe a que tanto la velocidad de rehidratación, la capacidad de rehidratación y la capacidad de la matriz por retener la fase líquida, se ven afectadas por los cambios estructurales que tienen lugar durante el pre-tratamiento de impregnación a vacío, durante el secado y durante la rehidratación en sí. El hecho de que la reducción de la CR_{FL} sea más significativa en las muestras IV puede deberse, presumiblemente, al efecto adicional del pre-tratamiento sobre la estructura del alimento.

Tabla IV.14. Capacidad de retención de agua (CR_w), capacidad de retención de solutos (CR_s) y capacidad de retención de la fase líquida (CR_{FL}) de muestras frescas y muestras rehidratadas.

Muestras	CR_w ($g_{\text{agua de la FL}}/g_{\text{sólido seco}}$)	CR_s ($g_{\text{solutos de la FL}}/g_{\text{sólido seco}}$)	CR_{FL} ($g_{\text{FL}}/g_{\text{sólido seco}}$)
Fresca	5.1 (0.3)	0.824 (0.012)	5.88 (0.17)
IV-SAC 30ºC	1.92 (0.09) [b]	0.097 (0.002) [a b]	2.02 (0.09) [b]
IV-SAC 50ºC	1.93 (0.04) [b]	0.099 (0.002) [b]	2.04 (0.07) [b]
IV-SAC+MW 30ºC	1.59 (0.10) [a]	0.094 (0.003) [a]	1.68 (0.08) [a]
NIV-SAC 30ºC	2.51 (0.16) [d]	0.112 (0.003) [c]	2.62 (0.10) [d]
NIV-SAC 50ºC	2.43 (0.05) [d]	0.111 (0.002) [c]	2.54 (0.12) [d]
NIV-SAC+MW 30ºC	2.19 (0.08) [c]	0.106 (0.004) [c]	2.32 (0.08) [c]
NIV-SAC+MW 50ºC	2.16 (0.09) [c]	0.108 (0.004) [c]	2.26 (0.09) [c]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes ($P<0.05$)

El análisis estadístico de los resultados confirmó que el pre-tratamiento de impregnación a vacío fue un factor que afectó significativamente ($P<0.05$) tanto a la CR_w como a la CR_s, en el sentido de que el pre-tratamiento provocó obtener muestras rehidratadas con menor CR_w menor CR_s y por consiguiente menor CR_{FL}. La diferente temperatura del aire aplicada en la deshidratación de las muestras no influyó significativamente sobre ningún índice de rehidratación. Por otra parte, la aplicación de microondas durante la deshidratación provocó también la reducción significativa ($P<0.05$) de la CR_w de las muestras rehidratadas, los resultados de la CR_s siguen la misma tendencia pero el efecto de las microondas no llegó a ser estadísticamente significativo. Este comportamiento de las muestras deshidratadas con aplicación de microondas puede ser debido a la estructura más porosa que se genera en este caso ocasionada por la vaporización súbita de agua y la mayor temperatura alcanzada por las muestras, lo que permitiría una mayor filtración de líquido pero también, una menor capacidad para retenerlo (valores significativamente menores de la CR_{FL}).

La capacidad de muchos alimentos para absorber agua ha sido relacionada con su composición química. Las pectinas, hemicelulosas, y celulosa son los principales componentes que forman enlaces con el agua de la pared celular en particular, y del tejido vegetal en general. La velocidad de absorción de agua ha sido relacionada por Femenia *et al*. (2000) con el contenido total de sustancias pécticas en alubias y guisantes secos, mostrado una buena correlación entre el contenido de pectina total y la capacidad de rehidratación de los productos deshidratados. Según estos autores, la degradación química de las pectinas, inducida por el calor generado en los tratamientos de deshidratación, influye en la capacidad de absorción y de retención de agua por parte del tejido celular. Al representar los valores obtenidos de capacidad de retención de la fase líquida de la manzana frente al contenido de protopectina, para el producto fresco y el rehidratado (Figura IV.27), se puede observar una cierta tendencia global, con independencia de la aplicación del pre-tratamiento de IV y de las condiciones de secado ensayadas, según la cual un mayor contenido en pectina insoluble se corresponde con una mayor retención de

fase líquida por la matriz celular que podría ser debida a un fenómeno físico de adsorción. En este sentido, coincide que las muestras deshidratadas con menor contenido en protopectina (las muestras IV, las muestras obtenidas con aplicación de microondas y aquellas en que la temperatura del aire de secado fue mayor) son las que presentan menor capacidad de retención de agua, lo que podría ser indicativo de que la PR podría estar actuando como un punto activo para la adsorción de agua.

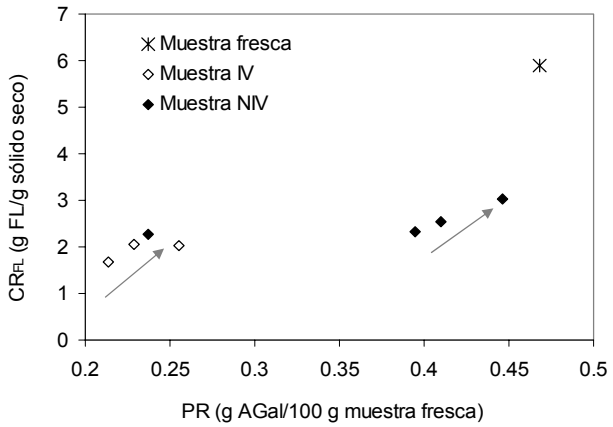


Figura IV.27. Relación entre la capacidad de retención de la fase líquida (CR_{FL}) de las muestras frescas y rehidratadas y el contenido de protopectina (PR) en muestras frescas y deshidratadas.

IV.3.5.3. Propiedades mecánicas de la manzana rehidratada

Tanto la metodología experimental como el análisis de los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de las muestras rehidratadas, se realizaron de modo análogo al utilizado para las muestras frescas y deshidratadas. La Figura IV.28 muestra un ejemplo de las curvas de fuerza-deformación obtenidas por las muestras rehidratadas junto con un ejemplo de las curvas obtenidas por la manzana fresca.

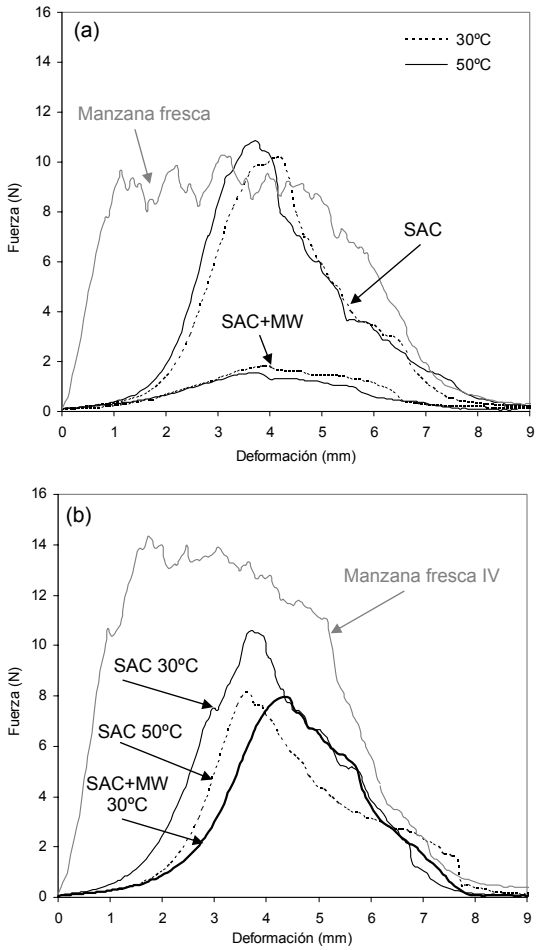


Figura IV.28. Ejemplo de curvas fuerza-deformación para muestras frescas y muestras rehidratadas en agua a 22ºC durante 8 h. (a) muestras NIV, (b) muestras IV.

Si bien la rehidratación en sí es un proceso que va dirigido a restaurar las propiedades de la materia prima, es posible observar que el comportamiento mecánico de las muestras rehidratadas es muy diferente al obtenido por la muestra fresca (comentado anteriormente en el apartado IV. 3.1). La manzana fresca presenta un comportamiento típico de un fruto con consistencia homogénea en todo el espesor. Sin embargo, en las muestras deshidratadas la

matriz celular ha sido dañada durante el secado y esto hace que no sea posible que después de la rehidratación se recuperen las características iniciales de la muestra. Todas las muestras rehidratadas presentaron un comportamiento viscoelástico con una gran deformabilidad previo a la fractura. En todos los casos, posteriormente a la fractura, la reducción en la fuerza se presenta de forma gradual, sin observarse la meseta que se aprecia en la manzana fresca. La Tabla IV.15 presenta los valores promedio de $F_{máx}$, d, $F_{máx}/d$ y S_i, obtenidos de las muestras rehidratadas.

Tabla IV.15. Fuerza máxima ($F_{máx}$), deformación (d), cociente fuerza-deformación ($F_{máx}/d$) y pendiente inicial (S_i) en muestras rehidratadas impregnadas (IV) y no impregnadas a vacío (NIV).

Muestra	$F_{máx}$ (N)	d $*10^3$ (m)	$(F_{máx}/d)$ $*10^{-3}$ (N/m)	S_i $*10^{-3}$ (N/m)
IV-SAC 30ºC	10.3 (1.1) ^{c}	3.6 (0.2) ^{a}	2.9 (0.4) ^{c}	5.7 (1.1) ^{c}
IV-SAC 50ºC	7.8 (0.8) ^{b}	3.4 (0.4) ^{a}	2.3 (0.3) $^{b\,c}$	5.2 (1.4) $^{b\,c}$
IV-SAC+MW 30ºC	7.3 (0.6) ^{b}	3.9 (0.4) ^{a}	1.9 (0.3) ^{b}	4.1 (0.4) ^{b}
NIV-SAC 30ºC	9.2 (1.3) ^{c}	4.22 (0.11) ^{b}	2.2 (0.3) ^{b}	5.4 (0.8) ^{c}
NIV-SAC 50ºC	9.8 (0.7) ^{c}	4 (0.8) ^{a}	2.5 (0.7) $^{b\,c}$	5.4 (0.9) ^{c}
NIV-SAC+MW 30ºC	1.5 (0.4) ^{a}	3.8 (0.5) ^{a}	0.42 (0.11) ^{a}	0.6 (0.12) ^{a}
NIV-SAC+MW 50ºC	1.5 (0.2) ^{a}	3.91 (0.12) ^{a}	0.41 (0.13) ^{a}	0.5 (0.11) ^{a}

Valor entre paréntesis: desviación estándar

La aplicación de microondas es un factor que afectó significativamente ($P<0.05$) al comportamiento mecánico de las muestras, cuyo efecto se reflejó en una disminución en los parámetros de carga analizados, siendo esta reducción mucho más marcada en las muestras NIV (muestras con menor $F_{máx}$ y menor S_i). Esta respuesta podría explicarse, en parte, si se considera la solubilización péctica promovida por la acción de las microondas, comentada anteriormente, la cual da una idea de la ruptura y desunión celular que tuvo lugar en la deshidratación. La mayor absorción de agua experimentada por las

muestras IV durante de la rehidratación conlleva la presencia de mayor cantidad de fase líquida en los espacios intercelulares, lo que podría contribuir a un menor impacto del efecto de la ruptura celular sobre su comportamiento mecánico. Quizás por ello la disminución observada en los valores de $F_{máx}$, $F_{máx}/d$ y S_i cuando se aplicaron microondas en la deshidratación es mucho menos importante en las muestras IV, a pesar de que la solubilización péctica fue superior que en las NIV. Sin embargo, también es posible que el azúcar presente en los espacios intercelulares en las muestras IV contribuya a una mayor resistencia mecánica en este caso. La diferente temperatura del aire de secado no parece tener influencia significativa en esta respuesta mecánica.

IV.3.5.4. Propiedades ópticas de la manzana rehidratada

Este análisis sobre las muestras rehidratadas se realizó, al igual que para las muestras frescas y deshidratadas, midiendo para cada tipo de muestra los espectros de reflexión en el intervalo visible, el grado de traslucidez y las coordenadas de color (CIEL*a*b*) una vez finalizado el proceso de rehidratación.

La Figura IV.29 muestra los espectros medios de reflexión de cada tipo de muestra rehidratada y las curvas medias de distribución del coeficiente K/S, incluyendo como referencia los resultados, previamente comentados, para las muestras de manzana fresca. La relación absorción-dispersión de luz cuantificada a través del coeficiente K/S indicó que tras la rehidratación las muestras impregnadas siguen manteniendo su carácter translúcido (mayores valores de este coeficiente para las muestras IV rehidratadas). Las propiedades ópticas de la fruta también se ven afectadas, tal como ya ha sido comentado, por el pre-tratamiento y por el proceso de deshidratación y, al igual que lo que ocurre con las propiedades mecánicas, las características originales de la fruta fresca no pueden ser completamente recuperadas tras la rehidratación del producto.

En la Figura IV.30 se muestra la ubicación de las diferentes coordenadas de color en los planos cromáticos para las muestras rehidratadas.

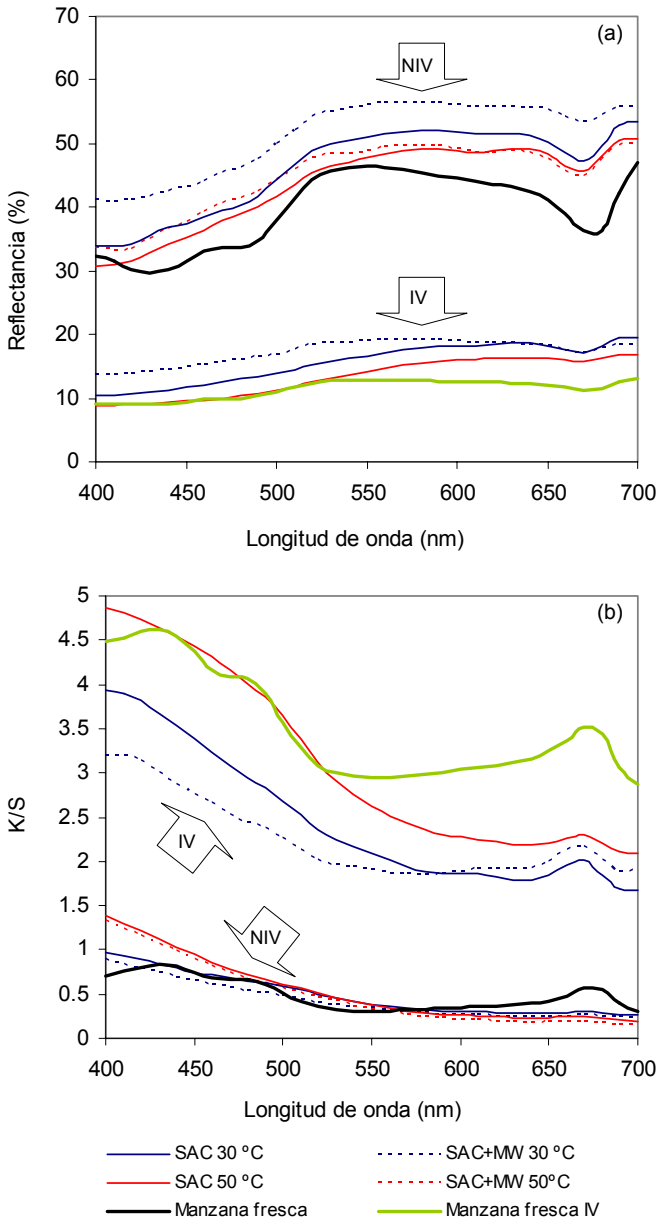


Figura IV.29. Espectros medios de reflexión (a) y curvas medias de distribución del coeficiente de Kubelka-Munk (b) en función de la longitud de onda para rodajas de manzana rehidratadas, en comparación con la manzana fresca.

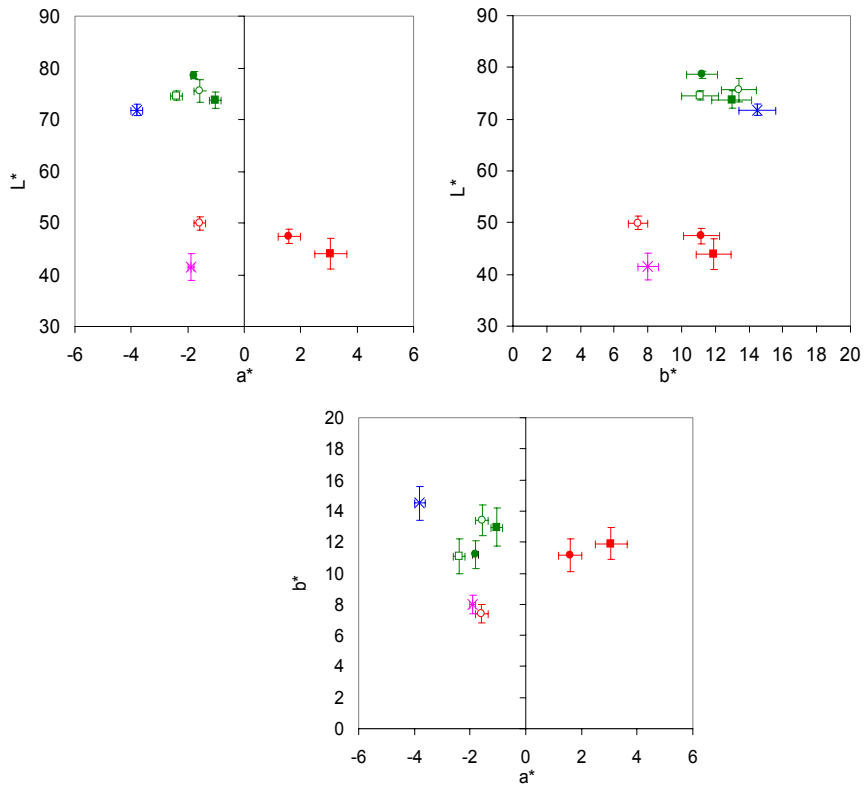


Figura IV.30. Distribución de las coordenadas de color de las muestras rehidratadas en los planos cromáticos, en comparación con la manzana fresca antes (x) y después (x) del pre-tratamiento de impregnación a vacío. NIV: (●) SAC 30ºC; (○) SAC+MW 30ºC; (■) SAC 50ºC; (□) SAC+MW 50ºC. IV: (●) SAC 30ºC; (○) SAC+MW 30ºC; (■) SAC 50ºC.

En base a los resultados y de modo general, es posible decir que el proceso de rehidratación en sí tuvo un efecto contrario al de la deshidratación, comentado anteriormente, de manera que se observó, en todos los casos, una disminución en las coordenadas L*, a* y b* con respecto a los valores de las muestras deshidratadas, por lo que el croma y el tono de las muestras rehidratadas se acercan más a los valores característicos de la manzana fresca previo a su deshidratación. La Tabla 4 (en el Anexo) muestra el valor medio de estas coordenadas y los grupos homogéneos establecidos por el análisis de la

varianza realizado para estudiar la influencia del tratamiento de deshidratación en el color de las muestras rehidratadas.

No obstante, dado que el interés de cuantificar los cambios en el color superficial de las muestras rehidratadas fue evaluar en qué medida se recuperaba la identidad con el producto fresco, dependiendo del tratamiento de secado, se calculó el cambio global del color (ΔE) entre las muestras rehidratadas y las muestras frescas (sin y con pre-tratamiento) (Tabla IV.16). El proceso de rehidratación, en general, redujo significativamente los valores de ΔE obtenidos por las muestras deshidratadas, tanto en los tratamientos NIV como en los IV. En las muestras NIV, los tratamientos que permitieron obtener menores diferencias fueron aquellos en los que la deshidratación del producto se realizó a mayor temperatura del aire de secado o con aplicación de microondas, es decir, los que en sí ya conllevaron menores cambios de color. En consecuencia, y al igual que lo observado en el producto deshidratado, el tratamiento SAC 30ºC fue el que más se alejó del color de la fruta fresca. En las muestras IV las diferencias de color global fueron homogéneas, independientes del efecto de la diferente temperatura del aire de secado o de la aplicación de microondas, y del mismo orden que en el caso de las muestras NIV-SAC 30ºC, lo que también está relacionado con el mayor cambio de color ocurrido en las muestras que han sido previamente impregnadas.

Tabla IV.16. Diferencias de color (ΔE) entre las muestras rehidratadas y la muestra fresca inicial.

Muestra	$\Delta E^{(1)}$	Muestra	$\Delta E^{(2)}$
NIV-SAC 30ºC	7.8 (0.5) [b]	IV-SAC 30ºC	7.5 (0.9) [a]
NIV-SAC 50ºC	3.7 (0.6) [a]	IV-SAC 50ºC	6.7 (1.4) [a]
NIV-SAC+MW 30ºC	4.9 (0.9) [a]	IV-SAC+MW 30ºC	8.4 (1.1) [a]
NIV-SAC+MW 50ºC	4.6 (1.1) [a]		

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes ($P<0.05$)
[(1)] ΔE con respecto a los valores de manzana fresca. [(2)] ΔE con respecto a los valores de manzana fresca posterior al pre-tratamiento de impregnación a vacío

V. ESTUDIOS EN FRESA (var. Camarosa)

V.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE LA FRESA

La fresa es un fruto no climatérico altamente apreciado por sus excelentes propiedades organolépticas tales como su color, sabor y aroma. Antes del descubrimiento de América, en Europa se cultivaban principalmente las especies *Fragaria vesca* y *Fragaria alpina*, de tamaño pequeño pero de excelente calidad organoléptica. Con el descubrimiento de América se encontraron dos nuevas especies de mayor tamaño, una en Chile, *Fragaria chiloensis* y otra en Estados Unidos, *Fragaria virginiana*, a la que por su tamaño, se le llamó fresón. Actualmente estas fresas grandes o fresones dominan el mercado y son producto de una serie de cruces.

La planta de la fresa es pequeña, de no más de 50 cm de altura, con numerosas hojas trilobuladas de pecíolos largos, que se originan en una corona o rizoma muy corto a nivel del suelo y constituye la base de crecimiento de la planta. Lo que se conoce como la fruta es en realidad un falso fruto, producto de engrosamiento del receptáculo floral. Sobre ese falso fruto se encuentran gran cantidad de semillas pequeñas, llamados aquenios, que son los verdaderos frutos. Los aquenios pueden estar hundidos, superficiales o sobresalientes de la pulpa y ser pocos o muy numerosos. La parte central del fruto o "corazón" puede estar muy poco desarrollada y puede haber frutos con "corazón vacío" o con "corazón lleno" (Branzanti, 1989).

Según los datos aportados por Moreiras *et al*. (2004), la fresa y fresón son una buena fuente de calcio, de magnesio y de ácido ascórbico (25, 12 y 60 mg por 100 g parte comestible, respectivamente) y además de fibra (2.2 g por 100 g parte comestible). En la fruta madura, los azúcares constituyen alrededor del 80-90% de los sólidos solubles, principalmente fructosa y glucosa y en menor cantidad sacarosa (Vicente *et al*, 2002).

Según estudios microestructurales realizados por Moraga (2002), es posible observar que la fresa está formada por haces vasculares que parten del centro de la fruta y desembocan en los aquenios (Figura V.1). Éstos están formados por células más largas y resistentes que el resto de células que conforman la médula carnosa. Las células epidérmicas presentan una forma

alargada (~75 μm de longitud), seguidas de células mucho mayores, de hasta aproximadamente 300 μm de diámetro, altamente empaquetadas y, por lo tanto, prácticamente sin espacios intercelulares. El material de unión (péctico) presenta un aspecto compacto característico de la estructura polimérica. Conforme aumenta la distancia a la epidermis se observan más poros o espacios intercelulares, algunos de ellos vacíos y otos llenos de líquido nativo.

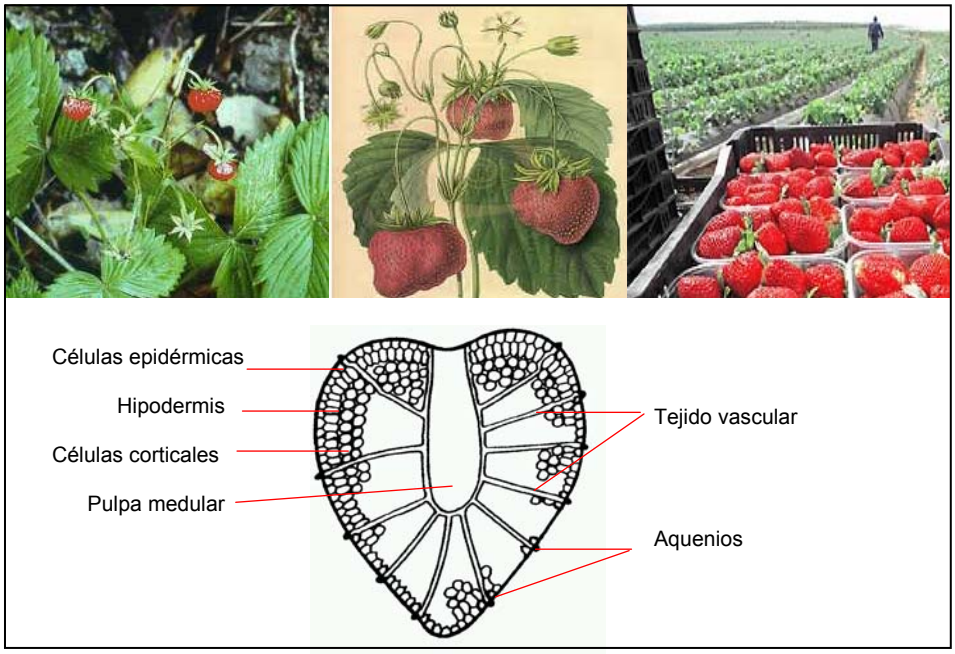


Figura V.1. Imágenes de la fresa y representación esquemática de un corte del tejido (adaptado de Suutarinen *et al*. 2000).

El color en la fresa

A menudo los consumidores percibimos la calidad de un alimento a través de su aspecto y por lo tanto el color que éste presente influirá en nuestra elección de compra. Particularmente, el color característico y tan atractivo de la fresa se debe principalmente a dos pigmentos antocianos que determinan su

color rojo: pelagornidina-3-glucósido (Figura V.2) y cianidina-3-glucósido en una proporción 20:1 (Torreggiani *et al.*, 1998a). Las antocianinas son pigmentos hidrosolubles localizados en las vacuolas y según Holcroft y Kader (1999) y Gil *et al*. (1997) el tejido externo presenta mayor concentración de ellas que el tejido interno.

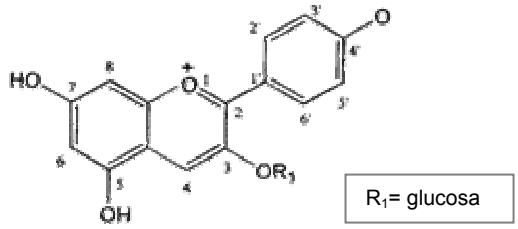


Figura V.2. Estructura de la pelagornidina-3-glucósido (adaptado de Zabetakis *et al*., 2000).

En ciertas frutas como ciruelas y manzanas, las antocianinas se encuentran en la piel, pero también pueden hallarse en la porción carnosa de la fruta, como en algunas variedades de cerezas. En las fresas la distribución es más uniforme (Primo, 1997).

Los principales factores, señalados por Fennema (2000), que gobiernan la degradación de las antocianinas son el pH, la temperatura y la concentración de oxígeno. Otros factores que también influyen en su estabilidad son la presencia de enzimas degradativos (glicosidasas y polifenoloxidasas), ácido ascórbico, dióxido de azufre, iones metálicos y azúcares. Además la copigmentación puede afectar a la velocidad de degradación.

pH: las antocianinas son anfóteras, de manera que su color depende del pH. En los alimentos, las antocianinas pueden existir en cuatro formas estructurales, dependiendo del pH: la base quinoidal (azul), el catión flavilio (rojo), la base pseudocarbinol (incolora) y la charcona (incolora). A pH bajo (<4.0), las principales formas de equilibrio son el ión flavilio. A medida que el pH aumenta ocurre la degradación gradual del color. La base carbinol es

inestable, siendo la oxidación de las antocianinas proporcional al porcentaje de esta base, lo cual se ve potenciado por tratamientos térmicos (Torreggiani *et al.*, 1999).

Temperatura: la estabilidad de las antocianinas en los alimentos se ve notablemente afectada por este factor. El aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia las formas incoloras, obteniendo finalmente productos de degradación pardos.

Luz: es aceptado que la luz acelera la degradación de las antocianinas. Este efecto adverso se ha demostrado en diversos zumos de frutas. La copigmentación (la condensación de antocianinas consigo mismas u otros compuestos orgánicos) puede acelerar o retardar la degradación, dependiendo de las circunstancias. Otras formas de energía radiante, como la radiación ionizante, pueden producir la degradación de las antocianinas.

Azúcares y sus productos de degradación: los azúcares a altas concentraciones, como ocurre en las conservas de frutas, estabilizan las antocianinas. Este efecto se cree que es debido a la disminución de la actividad del agua. El ataque nucleofílico del agua sobre el catión flavilio ocurre en la posición C-2, formándose una base carbinol incolora. Cuando los azúcares están presentes en concentraciones bajas como para tener poco efecto sobre la a_w, ellos o sus productos de degradación pueden a veces acelerar la degradación. La velocidad de degradación de la antocianina sigue la velocidad de degradación del azúcar a furfural. El furfural, que se deriva de las aldopentosas, y el hidroximetilfurfural, que es un derivado de la cetohexosas, resultan de la reacción de Maillard o de la oxidación del ácido ascórbico. Estos compuestos se condensan fácilmente con las antocianinas, formando compuestos pardos. Esta reacción es evidente en los zumos de frutas y es muy dependiente de la temperatura y se acelera por la presencia de oxígeno. Al respecto, algunos estudios mencionan el papel protector que tiene la adición de azúcar a la fresa antes de su congelación para prevenir los cambios de color (Wrolstad *et al.*, 1990).

Por consiguiente, el color puede cambiar durante el procesado, como consecuencia de las condiciones de operación, y también durante el

almacenamiento del producto. Los cambios observados en el color de la fresa pueden ser evaluados mediante el análisis de sus pigmentos y también midiendo su color superficial. No obstante, estudios previos (Skrede *et al.*, 1992) han demostrado la dificultad de obtener una relación lineal entre el color medido a través de las coordenadas CIEL*a*b* y la concentración de pigmentos ya que la degradación de los antocianos libres no siempre tiene un impacto inmediato sobre los cambios visuales del color de los productos.

En España, la provincia de Huelva es la más especializada en el cultivo de fresas y fresones. Las ventajas de esta zona gozan de reconocimiento mundial. La comarca del Maresme es otra zona nacional con importantes fresales. Algunas de las variedades de fresa y fresones más destacables son: Reina de los valles (frutos pequeños, con suculenta pulpa de sabor dulce y aromática), Camarosa (fruto grande de origen californiano, precoz, de color brillante, buen sabor y firmeza), Tudla (fresones grandes, aromáticos, alargados, de color rojo intenso), Oso grande (fresón de origen californiano, de color rojo anaranjado, de calibre grueso y buen sabor), Cartuno (fresón de forma cónica, calibre uniforme, color rojo brillante y sabor azucarado), Carisma (de color rojo suave y de gran tamaño) y Pájaro (de forma cónica, firme, pulpa consistente y color rojo uniforme y brillante, de muy buen sabor) (Zudaire y Yoldi, 2005).

La mayor parte de la producción de la fresa es consumida como fruta fresca, pero su disponibilidad se ve a menudo limitada por la producción estacional a lo largo del año y por ser altamente perecedera debido a su textura blanda lo que la hace muy susceptible a diferentes daños mecánicos como son las magulladuras, el corte, el aplastamiento y los causados por la vibración, la fricción y la compresión. Además su alto contenido de agua la hace muy susceptible a la invasión de patógenos. El empleo de métodos no químicos de preservación tales como la congelación, liofilización, deshidratación, etc., pretenden extender su vida útil e incrementar su disponibilidad en el mercado (García *et al.*, 1995; Civello *et al.*, 1997; Vicente *et al.*, 2002). Sin embargo, algunos de estos tratamientos pueden resultar agresivos fundamentalmente desde el punto de vista de la textura, color y sabor, ocasionando la pérdida de los atributos de calidad o frescura típicos de la fruta fresca.

V.2. MATERIALES Y MÉTODOS

V.2.1. Materia Prima

Las fresas de la variedad Camarosa (categoría 1), provenientes de Huelva, fueron adquiridas en un supermercado local durante los meses de marzo a mayo, el mismo día de cada experiencia. Las piezas de fruta se seleccionaron teniendo en cuenta su tamaño, forma y apariencia, según una apreciación visual. A las fresas seleccionadas se le eliminaron los sépalos manteniendo el cáliz y posteriormente fueron cortadas longitudinalmente en dos mitades debidamente identificadas, una de ellas fue destinada a los análisis que permitieron la caracterización de la muestra fresca y la otra mitad fue sometida a los diferentes tratamientos de secado y posteriormente analizada.

V.2.2. Tratamientos de secado

El diagrama de la metodología de trabajo aplicada se esquematiza de forma simplificada en la Figura V.3. Las experiencias de secado se realizaron utilizando fresas frescas y fresas sometidas a un pre-tratamiento de deshidratación osmótica con un pulso de vacío (PVOD). Como agente osmótico se utilizó una disolución de sacarosa de 55 ºBrix, preparada con sacarosa en forma de azúcar comercial (grado alimentario) y agua destilada. La proporción de solución osmótica y fruta cumplía una relación 20:1, la cual asegura una concentración global de la solución constante durante todo el proceso (Talens, 2002). El pulso de vacío se realizó aplicando una presión de trabajo de 50 mbar durante 5 minutos, restaurando luego la presión atmosférica durante 3 h más, a 25ºC, bajo agitación constante (200 rpm) a fin de homogeneizar la disolución y evitar las diluciones locales en la interfase muestra-disolución. Las fresas en mitades fueron colocadas dentro de una rejilla, para mantener a la fruta sumergida en la disolución en todo momento y evitar el contacto de las muestras con el agitador. Al finalizar este pre-tratamiento, las muestras fueron

colocadas sobre papel absorbente para eliminar el exceso de disolución superficial, realizando posteriormente controles de peso, humedad y ºBrix.

Medias fresas

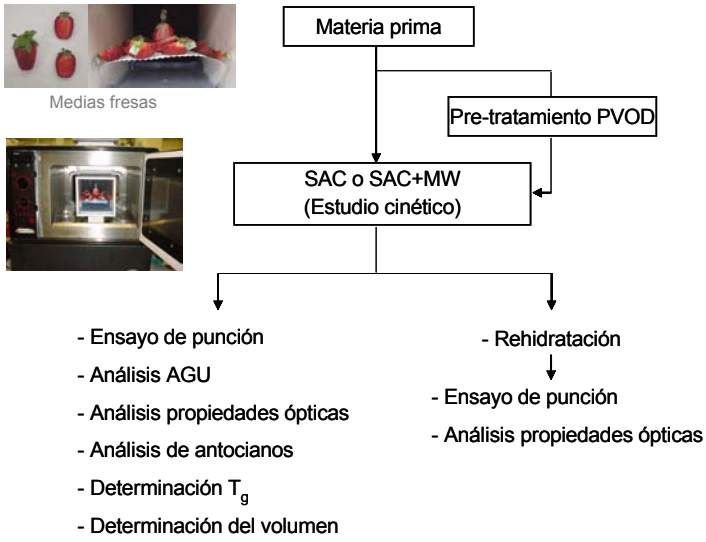


Figura V.3. Metodología experimental de preparación y análisis de las fresas deshidratadas.

Las muestras sin y con pre-tratamiento PVOD fueron deshidratadas aplicando aire (SAC y PVOD-SAC, respectivamente) y por combinación de técnicas aire-microondas (SAC+MW y PVOD-SAC+MW, respectivamente), utilizando para ello el mismo equipo descrito por Martín *et al.* (1999) y Martín *et al.* (2003), previamente mencionado para la deshidratación de rodajas de manzana (apartado IV.2.2.1). Las experiencias se realizaron a una velocidad del aire de secado constante de 4.5 m/s (HR 41±6%), a 40ºC y potencia incidente de microondas de 0.2 W/g de muestra. Las muestras fueron colocadas horizontalmente sobre una rejilla, apoyándose sobre la superficie externa de la fresa a fin de favorecer la transferencia de masa, la cual ocurre principalmente por la superficie cortada de la fruta. En todos los tratamientos de deshidratación el tiempo de proceso fue prolongado lo suficiente para lograr un

contenido final de agua en el producto cercano a 10 g agua/100 g muestra deshidratada. Esto fue posible mediante el continuo control de la pérdida de peso de las muestras a lo largo del proceso y teniendo en consideración el contenido inicial promedio de agua de las muestras, aplicando la ecuación IV.1. La identificación previa de las mitades de fresa permitió conocer la humedad final de cada una de ellas.

Cada tratamiento de secado fue repetido seis veces, obteniendo cada vez quince muestras deshidratadas (90 muestras en total por cada tratamiento). En cada una de las seis repeticiones de cada tratamiento de secado, se controló a lo largo del proceso (cada tres minutos) el peso de una de las muestras. Treinta muestras deshidratadas fueron destinadas al análisis del contenido de antocianos y del color superficial, dieciséis muestras para el análisis del contenido de ácido galacturónico, quince muestras para el análisis de las propiedades mecánicas de las muestras deshidratadas y para la T_g, quince muestras para el análisis de las propiedades mecánicas de las muestras rehidratadas y finalmente, catorce muestras para el análisis del volumen, tal como se describe a continuación.

V.2.3. Análisis composicional de la materia prima y de las muestras deshidratadas

La determinación de la humedad, del contenido en sólidos solubles, de la actividad del agua y del pH se realizó siguiendo la misma metodología descrita en el apartado IV.2.3 para las rodajas de manzana.

V.2.3.1. Cuantificación de las fracciones pécticas

El contenido de ácido galacturónico se realizó de forma análoga a la metodología descrita en las experiencias de manzana (apartado IV.2.3.5). Para cada tratamiento de secado el procedimiento de extracción selectiva fue repetido ocho veces, a partir de la homogenización de dos muestras cada vez.

Cada extracción fue analizada por duplicado obteniendo así 16 repeticiones por cada tratamiento de secado.

V.2.3.2. Análisis de antocianinas

El contenido de antocianinas (Acy) fue analizado mediante espectrofotometría (Espectrofotómetro CECIL CE 2021). Para ello la fresa triturada (10 g) fue mezclada con 1% HCl en metanol (100 ml) asegurando un pH<2 y dejada macerar durante toda la noche a 4ºC según la metodología propuesta por Alarcao-E-Silva *et al*. (2001). Posteriormente las muestras fueron centrifugadas (a 5000 rpm durante 10 min) y filtradas (utilizando filtro Whatman Nº 1) a fin de obtener el sobrenadante limpio. La absorbancia de una alícuota fue medida a 520 nm (longitud de onda seleccionada en base a la máxima absorbancia presentada por la pelargonidina 3-glucósido, antocianidina principal de la fresa (Torreggiani *et al*., 1998a). La concentración de pigmentos fue correlacionada con la absorbancia de luz del extracto mediante la ley de *Lambert-Beer* (ecuación V.1), utilizando para ello el coeficiente de extinción molar para la pelargonidina (E_{molar}=36000 $M^{-1}cm^{-1}$), citado por Civello *et al*. (1997) y por Vicente *et al*. (2002). El contenido de antocianina fue expresado como mg de pelargonidina 3-glucósido por 100 g de fresa fresca, considerando como 433 g/mol el valor del peso molecular de esta antocianidina (Skrede *et al*., 1992).

$$A = a*b*c \qquad (V.1)$$

A: absorbancia
c: concentración (mol/l)
b: espesor del medio (en este caso 1cm)
a: coeficiente de extinción molar (E_{molar})

Este análisis fue realizado sobre muestras frescas y deshidratadas provenientes de la misma pieza de fruta. Se analizó un total de 120 muestras frescas y 30 muestras deshidratadas por cada tratamiento de secado. A todas

las muestras destinadas a este análisis se les midió previamente su color físico tal como se describe a continuación.

V.2.4. Caracterización física de la materia prima y de las muestras deshidratadas

V.2.4.1. Análisis de las propiedades ópticas

La reflectancia de las fresas frescas, de las fresas posterior al pre-tratamiento PVOD y de las muestras deshidratadas fue analizado en la cara externa de la fruta (zona ecuatorial del fruto) de modo similar al descrito en las experiencias con rodajas de manzana (observador 10º/iluminante D65). Las medidas fueron realizadas sobre fondo blanco y negro, a fin de evaluar la traslucidez y obtener las coordenadas CIEL*a*b*. El análisis se realizó sobre un total de 120 fresas frescas, 60 fresas frescas pre-tratadas y 30 muestras deshidratadas por cada tratamiento. La diferencia de color (ΔE) entre las fresas deshidratadas y las fresas frescas (previo a la deshidratación) fue calculada a partir de las coordenadas de color CIEL*a*b* mediante la ecuación IV.15 (apartado IV.2.4.1).

V.2.4.2. Análisis de las propiedades mecánicas

Este ensayo fue realizado, de forma análoga a la utilizada para rodajas de manzana (apartado IV.2.4.2), sobre quince fresas, cada una de las cuales fue dividida por la mitad de manera que se obtuvieron 15 muestras frescas y 15 muestras deshidratadas provenientes de la misma pieza de fruta. El punzón (de 2 mm de diámetro) se situó en la cara externa de la fresa (en la zona de mayor altura) hasta atravesarla completamente. Se realizó una única punción sobre cada fresa. Los parámetros mecánicos evaluados fueron los mismos que en el caso de la manzana. Otras quince muestras deshidratadas por cada tratamiento de secado fueron rehidratadas en agua destilada durante 12 h a 4ºC analizándoles posteriormente sus propiedades mecánicas.

V.2.4.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea

Previo al análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras deshidratadas, éstas fueron acondicionadas a a_w 0.33, con el fin de asegurar un nivel de humedad homogéneo en todas las muestras, próximo a 10 g/100 g de muestra (Moraga *et al*., 2004). Alrededor de 10 mg de cada muestra fueron colocados en cápsulas de aluminio semi-herméticas las que fueron almacenadas en cámaras, a 20 ºC, en donde la humedad relativa (HR) fue controlada utilizando una solución salina saturada de $MgCl_2$ (HR=0.33). Al igual que lo descrito en el apartado IV.2.4.3, el peso de las muestras fue controlado periódicamente (durante aproximadamente una semana) hasta que la diferencia de peso fuese $\leq$ 0.0001 g, momento en que se asumió el equilibrio termodinámico entre la muestra y el ambiente. Posteriormente, las cápsulas fueron cerradas y analizadas. El barrido de temperaturas aplicado fue de -40 a 80ºC y la velocidad de calentamiento de las muestras fue de 5ºC/min. El valor de la T_g fue considerado como el correspondiente punto medio de la transición. Las cápsulas analizadas fueron agujereadas y colocadas en una estufa a vacío a una presión de 50 mm Hg y a una temperatura de 60ºC y secadas hasta alcanzar peso constante a fin de determinar la humedad real de las muestras.

V.2.4.4. Determinación del volumen de las muestras

El volumen de las muestras (medias fresas) frescas y deshidratadas, provenientes de la misma pieza de fruta, fue calculado a partir de la masa y de la medición de la densidad aparente. Un total de catorce repeticiones fueron realizadas para el análisis de cada tratamiento de secado. La reducción del volumen de la fresa (ΔV) debido al proceso de deshidratación fue calculada a partir de la ecuación V.2, donde los superíndices o y f indican el volumen antes y después de la deshidratación, respectivamente. La densidad aparente (ρ_a) fue obtenida según la ecuación V.3 mediante la cuantificación del volumen desplazado con un picnómetro a 20ºC, utilizando agua destilada (ρ= 1 g/cm^3, a

20ºC) o tolueno (ρ= 0.87 g/cm^3, a 20ºC) como líquido de referencia según fuese fresa fresca o deshidratada, respectivamente.

$$\Delta V = \frac{V^f - V^o}{V^o} \quad \text{(V.2)}$$

$$\rho_a = \frac{P_f}{P_L + P_f - P_{f+L}} * \rho_L \quad \text{(V.3)}$$

ρ_L: densidad del líquido de referencia (g/cm^3)
P_L: masa del picnómetro enrasado con el líquido de referencia (g)
P_f: masa de la muestra (g)
P_{f+L}: masa del picnómetro más la muestra enrasada con el líquido de referencia (g)

V.2.5. Análisis estadístico

El estudio de la significación de los diferentes factores, y de sus posibles interacciones, se realizó mediante un análisis de la varianza (ANOVA) con un nivel de significación (α) de 0.05. Para ello se utilizo el software Statgraphics Plus 5.1.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.3.1. Caracterización de la materia prima y de los cambios debidos al pre-tratamiento de deshidratación osmótica

La caracterización de la fresa fresca utilizada durante los meses de estudio en cuanto a la humedad (x_w^o), a la fracción másica de sólidos solubles (x_s^o), a los ºBrix^o de la fase líquida, a la actividad del agua (a_w^o) y al pH, se muestra en la Tabla V.1 (valores medios en cada caso). La obtención de x_s a partir de los ^{o}Brix se hizo según la ecuación IV.2. Los resultados se corresponden con los reportados por Gil *et al.* (1997), Hammami y René (1997), Holcroft y Kader (1999), Moraga (2002), Talens (2002) y Vicente *et al.* (2002).

Tabla V.1. Características de la fresa fresca utilizada durante el estudio.

x_w^o ($g_{agua}/g_{muestra}$)	x_s^o ($g_{solutos}/g_{muestra}$)	ºBrix^o ($g_{solutos}/100\ g_{FL}$)	a_w^o	pH
0.912 (0.013)	0.08 (0.02)	7.8 (1.4)	0.991 (0.003)	3.6 (0.2)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

El estudio de la cinética de deshidratación osmótica no forma parte de los objetivos de este trabajo, no obstante se analizó la influencia de este pre-tratamiento sobre la composición y a_w de las muestras. La Tabla V.2 presenta la composición media experimental de las muestras posterior a este pre-tratamiento osmótico. Es posible observar que al término de esta etapa la humedad inicial de la fresa disminuyó (desde 0.912 a 0.863) y la fracción másica de solutos se vio incrementada (desde 0.08 a 0.121). La tabla muestra además el análisis de la variación de masa debida a la ganancia de sólidos solubles (ΔM_s^{PVOD}) y a la pérdida de agua (ΔM_w^{PVOD}), ambos fenómenos responsables de la variación total de masa (ΔM^{PVOD}) durante la deshidratación osmótica de las fresas. Estos valores se han calculado a partir de los valores

experimentales de la masa, de la humedad y de los sólidos solubles de las muestras fresca (superíndice o) y deshidratadas osmóticamente (superíndice PVOD), y referidos por unidad de masa de la muestra inicial (ecuaciones V.4 a V.6). En este caso el pre-tratamiento osmótico supuso una pérdida de peso total del orden del 11% al cabo de tres horas de deshidratación osmótica.

$$\Delta M^{PVOD} = \frac{(M^{PVOD} - M^{o})}{M^{o}} \quad \text{(V.4)}$$

$$\Delta M_w{}^{PVOD} = \frac{(M^{PVOD} * x_w{}^{PVOD} - M^{o} * x_w{}^{o})}{M^{o}} \quad \text{(V.5)}$$

$$\Delta M_s{}^{PVOD} = \frac{(M^{PVOD} * x_s{}^{PVOD} - M^{o} * x_s{}^{o})}{M^{o}} \quad \text{(V.6)}$$

Tabla V.2. Composición media de las fresas posteriores al pre-tratamiento osmótico.

$x_w{}^{PVOD}$ ($g_{agua}/g_{muestra}$)	$x_s{}^{PVOD}$ ($g_{solutos}/g_{muestra}$)	ºBrix^{PVOD} ($g_{solutos}$/100 g_{FL})	$a_w{}^{PVOD}$	Variación de masa	
0.863 (0.009)	0.121 (0.012)	10.1 (0.7)	0.985 (0.002)	$\Delta M_s{}^{PVOD}$	0.008 (0.003)
				$\Delta M_w{}^{PVOD}$	-0.12 (0.02)
				ΔM^{PVOD}	-0.11 (0.02)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

De forma análoga a la experiencia de caracterización de las fracciones pécticas de rodajas de manzana, la etapa previa a la cuantificación del contenido de ácido galacturónico en la fresa fresca consistió en la obtención de los sólidos solubles en alcohol a partir del tejido homogeneizado de la fruta. El rendimiento medio obtenido de la extracción fue de 2.26±0.27 g SIA/100 g fresa

fresca. El contenido obtenido de SIA concuerda con los valores reportados por Rosli *et al.* (2004) en fresa.

El contenido medio de pectina total (PT) en la fresa fresca fue de 0.53±0.08 g AGU/100 g fresa fresca, encontrándose entre el intervalo indicado en otros estudios en esta fruta (Kader, 1992; Rosli *et al*., 2004). En relación a las diferentes fracciones pécticas presentes en la fresa fresca, los resultados indicaron que la fracción mayoritaria es la oxalato soluble (POS) (0.29±0.04 g AGU/100 g fresa fresca), lo cual no es común en otras frutas como la manzana. El menor grado de esterificación de las pectinas en la fresa (del 10 % aproximadamente según Coultate (1984)) podría justificar la mayor presencia de POS. Estas pectinas de bajo metoxilo y calcio-sensibles se encuentran fundamentalmente en la lámina media (Imeson, 1997) y se caracterizan por ser insolubles en agua en presencia de iones calcio, pudiendo transformarse en solubles en presencia de secuestradores del calcio (tal como el oxalato de amonio empleado en la extracción de la fracción POS). El contenido en calcio, relativamente importante en la fresa, se une a las cadenas de ácido galacturónico formando una estructura entrelazada. El contenido de pectina hidrosoluble (PHS) presente en la fresa fresca fue de 0.15±0.03 g AGU/100 g fresa fresca, mientras que la fracción minoritaria fue la pectina residual o protopectina (PR), cuyo contenido medio en la fresa fresca fue de 0.10±0.03 g AGU/100 g fresa fresca.

Si se compara la composición péctica de la fresa en relación con la manzana (apartado IV.3.1), se observa el mayor contenido de PT de la manzana. Además, la manzana es mucho más rica en PHS mientras que la fresa lo es en POS.

Por otra parte, el comportamiento mecánico de las muestras de fresa fresca fue evaluado mediante un ensayo de punción, tal como se describe en la metodología. La Figura V.4 muestra un ejemplo de la curva fuerza-deformación obtenida. A medida que el punzón avanza, es posible observar dos picos de fractura, los que estarían relacionados con la resistencia (firmeza) ofrecida por la epidermis (piel) de la fruta y por la pulpa en su parte más interna, respectivamente. El primer pico de fractura presentó valores de fuerza de

1.3±0.2 (N) a una deformación de 1.5±0.2 (mm), mientras que para el segundo pico la fuerza obtenida fue de 2.3±0.6 (N) a una deformación de 12.1±0.9 (mm).

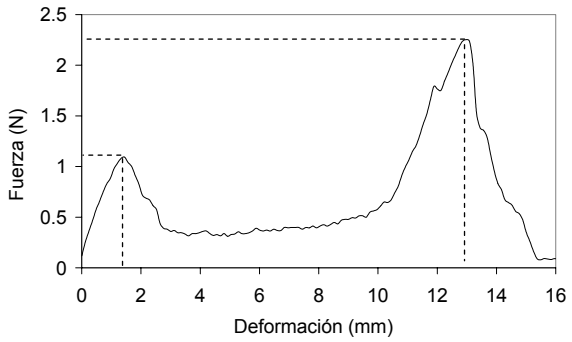


Figura V.4. Ejemplo de la curva fuerza-deformación obtenida en el ensayo de punción de muestra de fresa fresca.

El color de la fresa fresca fue evaluado mediante el análisis de sus pigmentos (antocianos) y también midiendo su color superficial (espectro de reflectancia). El contenido de pigmentos antocianos presente en la fresa fresca fue de 34±5 mg pelargonidina 3-glucósido/100 g muestra fresca. Este valor es similar a los reportados en otros estudios realizados en fresa de la misma variedad (Zabetakis *et al*., 2000; Pérez y Sanz, 2001; Castro *et al*., 2002).

Por otra parte, al evaluar el grado de traslucidez de las muestras frescas y también de las muestras frescas posterior al pre-tratamiento mediante la teoría de Kubelka-Munk (Judd y Wyszecki, 1975; Hutchings, 1999; Talens *et al.*, 2002) se comprobó que éstas presentaban espesor infinito desde el punto de vista de la reflectancia medida, ya que no se detectó influencia del color del fondo sobre el cual se realizó la medición del color superficial. En consecuencia, para este análisis se consideraron los resultados obtenidos sobre fondo negro. La Figura V.5 muestra el espectro medio de reflexión característico para las muestras de fresa fresca y también para las mismas después del pre-tratamiento osmótico. Ambos tipos de muestras presentan su

máximo de reflexión alrededor de los 650 nm, zona del espectro visible correspondiente al color rojo. No obstante, cuando las fresas son pre-tratadas ocurre un significativo descenso de la reflectancia en función de la longitud de onda, como consecuencia de la pérdida de agua y de la presencia de azúcares en la superficie de las muestras.

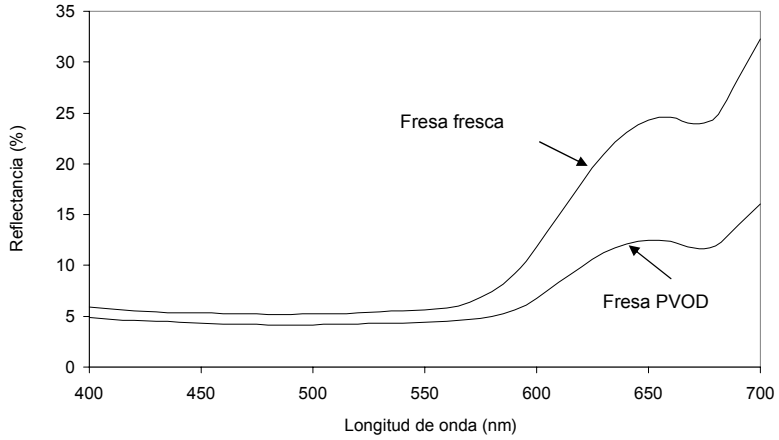


Figura V.5. Espectro medio de reflexión para las muestras de fresa fresca y fresa después del pre-tratamiento PVOD.

Todas las mediciones del color superficial se realizaron sobre la epidermis de cada mitad de fresa, a fin de evitar la heterogeneidad que presenta la superficie cortada de la muestra debido a la presencia de haces vasculares y corazones muchas veces vacíos. De ahí que los espectros de reflexión y los valores obtenidos de las coordenadas cromáticas nos den información de las características del color de la cara externa de las fresas. La Tabla V.3 presenta los valores medios de las coordenadas L*, a* y b* y de las magnitudes croma y tono obtenidas para la fresa fresca, valores que se corresponden con los obtenidos en otros estudios (Gil *et al.*, 1997). Se caracterizó además el color superficial de las fresas después del pre-tratamiento osmótico y se cuantificó la diferencia de color (ΔE) entre las muestras frescas sin y con pre-tratamiento. El

pre-tratamiento implicó un significativo descenso ($P<0.05$) de a*, de b* y del croma (muestras de color menos puro). Para la luminosidad y el tono, si bien también tienden a disminuir, el efecto no llegó a ser significativo.

Tabla V.3. Valores medios de las coordenadas de color L*, a* y b* y de las magnitudes croma (C^*_{ab}) y tono (h^*_{ab}) obtenidas en muestras de fresa fresca y fresa después del pre-tratamiento osmótico. Diferencia de color (ΔE) entre ambos tipos de muestras.

	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE
Fresa fresca	33 (3)	20 (3)	8 (2)	22 (4)	22 (5)	
Fresa pos PVOD	28 (3)	12 (3)	4.6 (0.9)	12 (3)	21 (6)	10.1 (1.5)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

V.3.2. Efecto de las condiciones de secado en la velocidad del proceso

Las características de las muestras permiten sugerir que durante la deshidratación de las mitades de fresa, el transporte de materia se dará en mayor proporción a través de la superficie de corte del tejido interno de la fruta o pulpa que a través de la zona epidérmica. El control periódico del contenido de humedad durante el secado de las muestras se realizó del mismo modo que en la experiencia de secado de rodajas de manzana.

La Figura V.6a presenta un ejemplo de las curvas de secado reducidas para cada tratamiento de secado obtenidas a partir de la relación entre la humedad a lo largo del proceso y la humedad inicial de las muestras, ambas expresadas en base seca. La pequeña variabilidad de los parámetros obtenidos a partir de estas curvas, que se comentan más adelante, reflejan la buena reproducibilidad de las mismas. Así mismo, la curva de velocidad de secado (Figura V.6b) representa la relación de incrementos de humedad y

tiempo frente a la humedad media, entre dos tiempos de control de peso consecutivos del producto, partido por su humedad inicial.

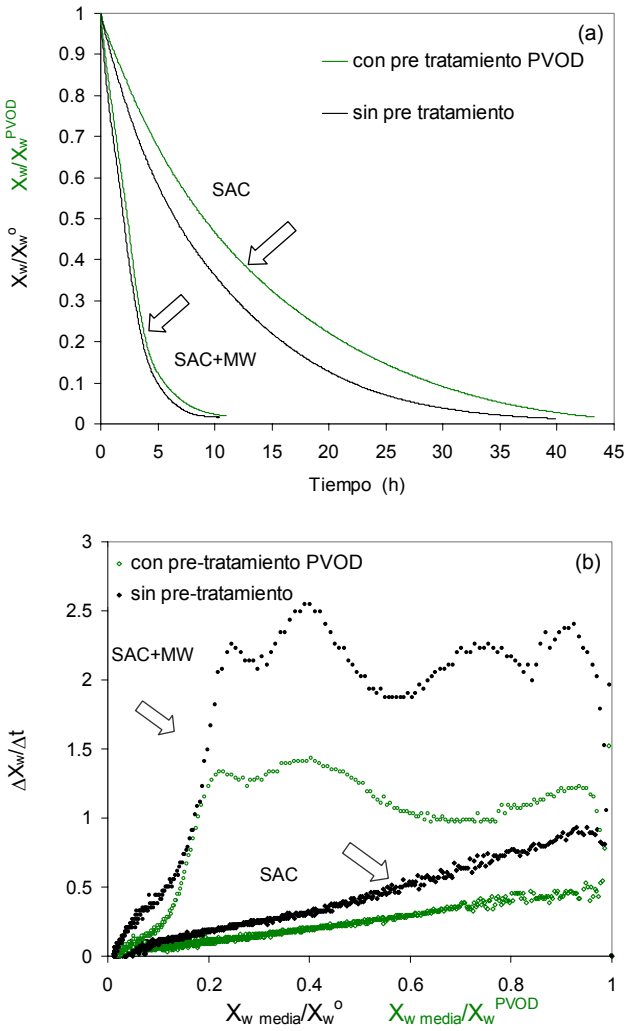


Figura V.6. Ejemplo de las curvas de secado reducidas (a) y de velocidad de secado (b) de fresa deshidratada por aire caliente (SAC) y por métodos combinados (SAC+MW), con y sin pre-tratamiento osmótico.

La Tabla V.4 presenta los valores medios de humedad al inicio de cada proceso de secado y la humedad media final alcanzada. Debe tenerse en cuenta que la humedad de las muestras que han sido tratadas osmóticamente ha sido previamente reducida como consecuencia del este pre-tratamiento, siendo menor el contenido de agua que debe ser eliminado durante el secado.

Tabla V.4. Fracción másica de agua (expresada en base seca) al inicio (X_w^o) y al final (X_w^f) del proceso de secado para los diferentes tratamientos ensayados.

Tratamiento	X_w^o ($g_{agua}/g_{materia\ seca}$)	X_w^f ($g_{agua}/g_{matera\ seca}$)
SAC	9.8 (1.6)	0.112 (0.002)
PVOD-SAC	6.73 (0.09)	0.112 (0.002)
SAC+MW	9.1 (1.7)	0.113 (0.003)
PVOD-SAC+MW	6.0 (0.5)	0.112 (0.002)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Es posible observar gráficamente (Figura V.6a) que el pre-tratamiento PVOD provocó un incremento en la resistencia al transporte de agua durante el secado convectivo, lo que se refleja en la ralentización del proceso. Esto también se observó en la manzana IV con respecto a la NIV, asociado por una parte al intercambio de gas por líquido que ocurre como consecuencia de la aplicación de vacío y al consecuente mayor enfriamiento causado por la evaporación del agua presente en los espacios intercelulares. Por otra parte, también contribuye el aumento en la concentración de azúcares que se da en los espacios intercelulares con la deshidratación, mucho más intenso en este caso al utilizarse como líquido de impregnación una disolución de 55 ºBrix, que al ser más viscosa dificulta más el transporte de agua. En este caso, además, la menor a_w de la disolución que ocupa el espacio extracelular puede suponer una disminución de la fuerza impulsora para la transferencia de agua desde el producto a la fase gas.

La aplicación de microondas disminuye sustancialmente el tiempo de proceso, sin que en este caso se observe un efecto tan marcado del pre-tratamiento PVOD.

A partir de las curvas de velocidad de secado (Figura V.6b), es posible observar en todos los tratamientos la existencia de un breve periodo de inducción inicial. El secado convectivo se desarrolla posteriormente a velocidades de secado decrecientes, dependiendo por lo tanto de la velocidad con la que el agua se desplaza por el interior de la fresa. Al igual que en manzana, se diferenciaron gráficamente dos periodos de velocidad de secado decreciente, ambos con diferente pendiente. En los tratamientos con aplicación de microondas, también de la misma forma que se observó en la deshidratación de rodajas de manzana, se aprecia un periodo en el cual la velocidad de secado fluctúa alrededor de un valor relativamente constante, con una serie de picos. Éstos se relacionarían con evaporaciones súbitas de agua en respuesta al calentamiento interno que se da con este tratamiento, que genera un mayor gradiente de presión de vapor de agua lo que forzaría la salida del agua hacia la superficie. Una vez alcanzado un cierto nivel de humedad en el producto, el proceso prosigue con velocidad decreciente. Esto, como ya se explicó para la manzana, podría ser debido a que a partir de ese momento la menor movilidad del agua presente dificulta la acción de las microondas y por tanto el mecanismo que gobierna la velocidad de secado es la difusión del agua hacia la superficie. Es posible identificar ambos periodos, gráficamente, por los cambios en las pendientes de las curvas de velocidad de secado.

La Tabla V.5 muestra el tiempo de proceso requerido para reducir la humedad inicial hasta un 10%. Tal como ya se ha comentado, el pre-tratamiento PVOD reduce la velocidad de secado, no obstante su efecto fue significativo ($P<0.05$) únicamente en el secado convectivo. Además, en este caso, para el cálculo del tiempo total requerido deberá tenerse en cuenta las tres horas previas de deshidratación osmótica que no se han contabilizado en los valores que aparecen en la Tabla V.5. Por otra parte, la aplicación de microondas, en todos los casos, redujo significativamente ($P<0.05$) el tiempo

de proceso, siendo necesarias alrededor de 10 h de proceso cuando el secado es combinado en contraste con las aproximadamente 40 h requeridas por el secado convectivo.

Tabla V.5. Tiempo de secado (t^f) requerido por los diferentes tratamientos ensayados para lograr una humedad final de 10 g agua/100 g muestra.

	SAC	PVOD-SAC	SAC+MW	PVOD-SAC+MW
t^f (h)	37 (3)	41.4 (1.2)	9.5 (0.6)	10.9 (0.9)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

V.3.3. Modelización de las curvas de secado de mitades de fresa

V.3.3.1. Secado por aire caliente

Tomando como referencia el análisis realizado para la modelización de secado de las rodajas de manzana, se aplicó el modelo propuesto por Page (ecuaciones IV.19 y IV.20) para la modelización del secado de las muestras de fresa deshidratada por aire caliente. Los dos periodos de velocidad de secado decreciente identificados gráficamente fueron caracterizados mediante las ecuaciones IV.21 (tramo 1) y IV.22 (tramo 2). La Figura V.7 muestra un ejemplo de la aplicación de las ecuaciones propuestas a los datos experimentales y en la Tabla V.6 se presentan los valores medios de los respectivos parámetros cinéticos (K_1, N_1, K_2 y N_2) obtenidos en los intervalos [$t=0$, $t=t^c$] y [$t>t^c$]. Junto a las constantes cinéticas se muestran los valores de humedad y tiempo críticos que limitan ambos periodos decrecientes.

La Figura V.8 presenta un ejemplo de la representación de las curvas de secado predichas por el modelo aplicado junto a las curvas de secado experimentales. El buen ajuste del modelo se ve reflejado además en los bajos valores del error estándar obtenido al comparar los valores experimentales frente a los valores teóricos (Tabla V.6).

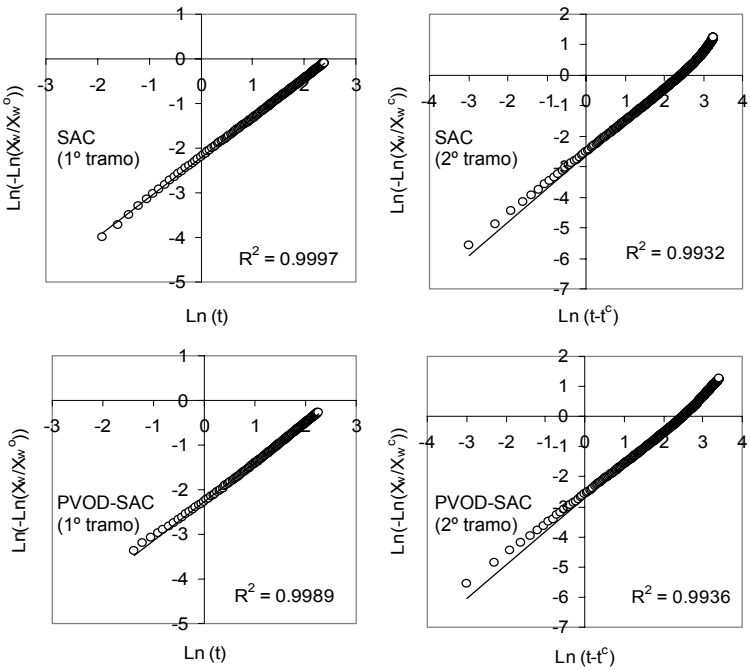


Figura V.7. Ejemplos del ajuste del Modelo de Page a las muestras deshidratadas convectivamente. Primer tramo para $t \leq t^c$ y segundo para $t > t^c$.

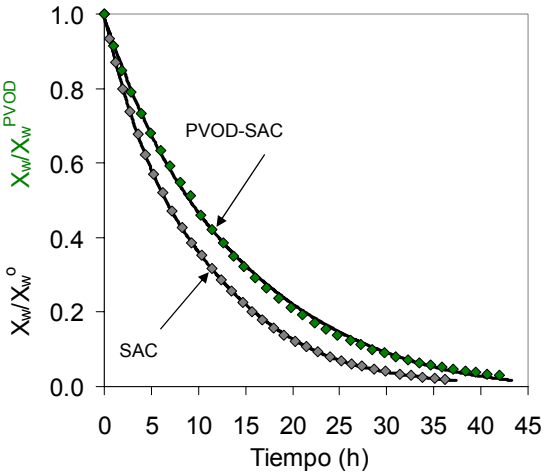


Figura V.8. Ejemplo de la curva de secado experimental (○) y teórica (—) para los tratamientos de secado convectivo.

Tabla V.6. Valores medios de los parámetros del ajuste lineal (a), modelo de Page (K_1, N_1, K_2 y N_2), humedad crítica (X_w^c) y tiempo crítico (t^c), junto con el error estándar (SE) estimado para cada tratamiento de secado.

Tratamiento de secado	X_w^c (g agua/g ms)	t^c (h)	$t \leq t^c$			$t > t^c$		SE[1] (*)
			K_1 (h^{-1})	N_1	a	K_2 (h^{-1})	N_2	
SAC	3.62 (0.08)	10.4 (0.5)	0.118 (0.003)	0.91 (0.04)		0.081 (0.007)	1.11 (0.04)	0.0036
PVOD-SAC	3.31 (0.18)	9.5 (0.4)	0.101 (0.007)	0.90 (0.03)		0.069 (0.005)	1.07 (0.03)	0.0029
SAC+MW	3.2 (0.6)	2.7 (0.4)			2.05 (0.19)	0.577 (0.114)	1.01 (0.17)	0.0037
PVOD-SAC+MW	1.9 (0.4)	3.3 (0.4)			1.16 (0.06)	0.57 (0.13)	0.91 (0.11)	0.0031

Valor entre paréntesis: desviación estándar

[1] Corresponde al valor del error estándar más alto

(*) $SE = \frac{\sqrt{\sum \left(X_{w\ exp erimental} - X_{w\ calculada}\right)^2}}{i}$, donde i es el número de observaciones

En base a los resultados obtenidos es posible confirmar que el modelo de Page es adecuado para predecir cinéticas-tiempos de secado de medias fresas deshidratadas bajo las condiciones especificadas (con o sin pre-tratamiento PVOD a 40ºC y 4.5 m/s). Las Figuras 6 y 7 en el Anexo muestran los respectivos ajustes y la capacidad de predicción para otra repetición de los tratamientos de secado convectivo, que fue similar para el resto de tratamientos aplicados y para todas las repeticiones de cada uno de ellos.

Los valores de la constante K_1 fueron superiores que los de K_2, lo cual indicaría una mayor velocidad de secado durante la primera etapa del proceso. Del análisis de la varianza de los resultados se desprende además que las constantes K_1 y K_2 resultaron ser significativamente menores en las muestras PVOD, al igual que lo observado en la manzana IV con respecto a la NIV, obteniendo cinéticas más lentas cuando las muestras han sido previamente pre-tratadas osmóticamente, lo que respalda las observaciones realizadas en el apartado anterior. En ningún caso las constantes N_1 o N_2 fueron influenciadas por este pre-tratamiento. Tanto X_w^c como t^c fueron también significativamente menores en las muestras pre-tratadas.

V.3.3.2. Secado combinado aire caliente y microondas

Para la modelización de la deshidratación de la fresa en los tratamientos con aplicación de microondas se utilizaron las mismas expresiones que para la manzana. Así, al primer periodo de velocidad de secado relativamente constante se le aplicó la ecuación IV.23 y al periodo siguiente, de velocidad de secado decreciente, la ecuación IV.22, para $t>t^c$. La Figura V.9 muestra un ejemplo de la representación de los datos al aplicar dichas ecuaciones. En la Tabla V.6 se presentan los valores de las constantes características de cada periodo, *a* (periodo lineal), K_2 y N_2 (periodo decreciente) y los respectivos valores de humedad y tiempo críticos.

Mediante los parámetros cinéticos fue posible obtener las curvas de secado teóricas para el periodo de velocidad de secado constante y para el periodo decreciente. Al representar dichas curvas junto con los valores de humedad

experimentales (Figura V.10) fue posible observar el buen ajuste que ofrecen las ecuaciones propuestas, las que permiten predecir adecuadamente la evolución del proceso de secado combinado. La Tabla V.6 presenta además los valores máximos del error estándar obtenidos al comparar los valores de humedad experimentales con los valores de humedad teóricos, que son del orden de los obtenidos en la modelización del secado convectivo. Todo esto, permite concluir que, al igual que en la manzana, las ecuaciones propuestas (ecuación de ajuste lineal y modelo de Page) fueron adecuadas para predecir cinéticas-tiempos de secado de medias fresas deshidratadas bajo las condiciones especificadas (con o sin pre-tratamiento PVOD a 40ºC, 4.5 m/s, 0.2 W/g).

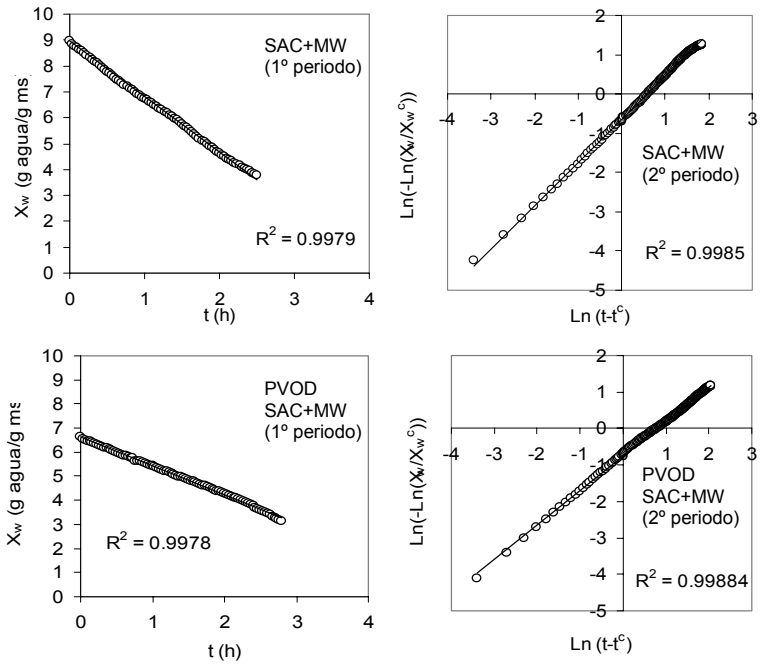


Figura V.9. Ejemplos del ajuste aplicado a las muestras deshidratadas por métodos combinados. Primer tramo (ajuste lineal) para $t \leq t^c$ y segundo tramo (modelo de Page) para $t > t^c$.

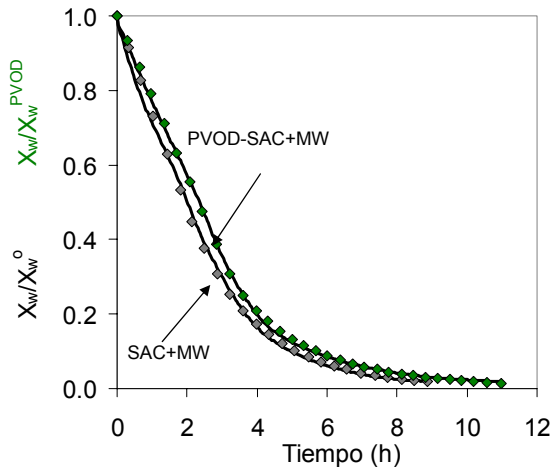


Figura V.10. Ejemplo de la curva de secado experimental (○) y predicha (—) para los tratamientos de secado combinado.

Las Figuras 6 y 7 en el Anexo muestran los respectivos ajustes de los valores experimentales a las ecuaciones propuestas y la capacidad de predicción para otra repetición de los tratamientos de secado combinado. También en este caso, con todas las muestras secadas con aplicación de microondas se obtuvieron representaciones similares.

Al analizar el efecto del pre-tratamiento osmótico sobre las constantes cinéticas (Tabla V.6), se observó un efecto significativo sólo en la constante *a* relativa al primer periodo, que parecería indicar menor velocidad del secado asistido con microondas a consecuencia del pre-tratamiento, tal como se observa en las figuras V.6 y V.10. No obstante, también puede influir en el valor tan diferente de a el hecho de haber utilizado humedades en base seca para la modelización de este tramo, que no son comparables en un producto sin y con tratamiento osmótico. En el periodo siguiente el efecto del pre-tratamiento PVOD no llegó a ser estadísticamente significativo (escasa influencia sobre la constante K_2). Ni la constante N_2 ni el t^c fueron influenciados por este factor, pero si lo fue la X_w^c, siendo ésta menor en las muestras PVOD.

V.3.4. Influencia del método de secado en algunos parámetros de calidad de la fresa deshidratada

De acuerdo con los objetivos planteados, a continuación se considera el análisis de ciertas propiedades relacionadas con la estructura y con el color de la fresa deshidratada, a fin de evaluar la influencia del método de secado en los cambios asociados a la deshidratación de las muestras.

V.3.4.1. Cambios en la forma y en el volumen de la fresa deshidratada

La variación de la masa en la fresa provocó cambios en su volumen asociados principalmente a la pérdida de agua por evaporación durante la deshidratación. Sin embargo, se ha demostrado que las pérdidas de volumen no siempre pueden ser explicadas teniendo sólo en cuenta la cantidad de agua evaporada, sino que la respuesta específica de cada material a las fuerzas inducidas durante el secado dará como resultado cambios en la forma y dimensiones del mismo (Bilbao, 2002). Lógicamente estos cambios dependerán de las variables de proceso, lo que hace que su evaluación sea importante frente a la optimización de la operación. En el caso de la fresa, se midió el cambio en el volumen ocurrido como consecuencia de la deshidratación. La reducción del volumen de la fresa deshidratada (con respecto a la fruta fresca) se muestra en la Tabla V.7. La comparación entre el volumen de las muestras nos da una idea del grado de encogimiento celular provocado por la pérdida de agua durante la deshidratación.

La reducción del volumen de las muestras fue afectada significativamente ($P<0.05$) por el pre-tratamiento PVOD, el cual favorece la obtención de muestras deshidratadas con un volumen significativamente mayor. Esto podría ser debido, por una parte, a la presencia de líquido de impregnación en los espacios intercelulares que, al menos al principio del secado, impediría la deformación y, por otra parte, a la ganancia de azúcar asociada al procesado osmótico, lo que conlleva que el volumen de sólidos se vea incrementado.

Tabla V.7. Volumen de las fresas frescas (V^o) y deshidratadas (V^f) y porcentaje de reducción del volumen ($-\Delta V$) debido al proceso de secado.

Muestra	V^o (cm^3)	V^f (cm^3)	$-\Delta V$ (%) (*)
SAC	9.0 (1.8)	0.86 (0.12)	90.3 (1.1) [b]
PVOD-SAC	6.7 (0.8)	0.90 (0.15)	86.1 (1.5) [a]
SAC+MW	6.5 (1.1)	0.72 (0.09)	89.2 (1.5) [b]
PVOD-SAC+MW	5.2 (1.1)	0.68 (0.11)	87.0 (0.5) [a]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
(*) Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes ($P<0.05$)

Al respecto, Tregunno y Goff (1996) destacan el efecto protector del azúcar procedente del proceso osmótico sobre el menor encogimiento de las células de manzana. Desde este punto de vista, sería recomendable el pre-tratamiento de las muestras. Por otra parte, los resultados revelan la escasa influencia de la aplicación de las microondas en el volumen final de las muestras. A pesar de que la deformación del producto fue mucho menor al asistirlas con microondas, tal como se observa en la Figura V.11.

Figura V.11. Ejemplo de fresas deshidratadas (a) SAC y (b) SAC+MW.

La figura anterior muestra el aspecto de una fresa SAC y una SAC+MW. En ella puede observarse la deformación mucho mayor de las muestras SAC, lo que puede ser consecuencia del mayor tiempo de proceso requerido por este tratamiento, lo cual favorecería la obtención de muestras más deformadas. Al

parecer, la reducción del tiempo de proceso asociada a la acción de las microondas podría reducir, al menos en las muestras SAC, las posibilidades de deformación del producto deshidratado. También la diferente forma de eliminación del agua en ambos casos podría contribuir a lo observado.

V.3.4.2. Composición péctica de la fresa deshidratada

A partir de los SIA obtenidos de cada tratamiento de secado y de los consecutivos tratamientos de fraccionamiento, se obtuvieron las pectinas solubles en agua y en soluciones de ácido oxálico-oxalato de amonio. Mediante hidrólisis ácida de los SIA se obtuvo la pectina total. No existieron diferencias significativas ($P>0.05$) entre el rendimiento de los SIA en muestras de fresa fresca y en muestras deshidratadas. La Tabla V.8 muestra los valores promedio del contenido de ácido galacturónico (referidos por 100 g de muestra fresca inicial) obtenidos en la PT y en las diferentes fracciones pécticas aisladas para las muestras deshidratadas. Junto con ellos se presentan también los valores correspondientes a la fresa fresca, comentados anteriormente en el apartado V.3.1. El contenido de PR o protopectina, cuyo valor también se muestra en la Tabla V.8, fue calculado a partir de la diferencia entre PT y la suma de PHS y POS. La variabilidad en el contenido de PT en el caso de la fresa fue bastante baja, no observándose diferencias significativas en el contenido de PT entre las muestras frescas y las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de secado.

El contenido de AGU en las diferentes fracciones pécticas se vio afectado por las condiciones de proceso. La influencia de los tratamientos de secado sobre los cambios producidos en las diferentes fracciones pécticas se analizó mediante un análisis de la varianza. Cuando se compara con los contenidos presentes en la fresa fresca, es posible observar que la deshidratación provocó, en todos los casos, y al igual que en la manzana, un significativo incremento de la PHS y una significativa disminución de la PR, así como una significativa disminución del contenido de la POS, excepto para las muestras SAC.

Tabla V.8. Contenido de ácido galacturónico analizado en las diferentes fracciones pécticas de fresa fresca y fresa deshidratada.

Muestra	PHS	POS	PR(*)	PT
	g AGU/100 g muestra fresca inicial			
Fresa fresca	0.15 (0.03) [a]	0.29 (0.04) [a]	0.10 (0.03) [a]	0.53 (0.08) [a]
SAC	0.24 (0.03) [b]	0.27 (0.02) [a]	0.047 (0.017) [b]	0.56 (0.03) [a]
PVOD-SAC	0.28 (0.04) [c]	0.24 (0.03) [b]	0.021 (0.006) [c]	0.55 (0.06) [a]
SAC+MW	0.30 (0.03) [c]	0.21 (0.03) [c]	0.031 (0.012) [b c]	0.54 (0.08) [a]
PVOD-SAC+MW	0.29 (0.04) [c]	0.21 (0.03) [c]	0.036 (0.005) [b]	0.53 (0.07) [a]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)
(*) PR=PT-(PHS+POS)

Estos resultados sugieren que los tratamientos de secado inducen cambios en la protopectina presente en la fresa fresca lo que contribuiría a incrementar la fracción de PHS y además se afectan los enlaces de las pectinas de bajo metoxilo, lo que promueve el cambio de solubilidad de parte de la fracción inicialmente soluble en oxalato en la fruta fresca. Los resultados obtenidos por las muestras SAC indican que el enlace entre el calcio y la cadena polipeptídica no se vio sensiblemente afectado en este caso.

Los cambios en las fracciones de la PHS y de la POS debidos al tratamiento de secado fueron especialmente importantes en las muestras PVOD o cuando se asistió con energía microondas. Estos resultados podrían estar relacionados con el mayor calentamiento alcanzado por las muestras durante el secado combinado lo que puede promover mayores cambios en la solubilización péctica. Esto coincide con lo observado en el caso del secado de manzana (apartado IV.3.4.1). Por su parte, el pre-tratamiento PVOD conlleva la impregnación de los espacios intercelulares del tejido de la fruta con solución osmótica, lo que al parecer favorece la solubilización péctica durante el proceso de secado posterior. No obstante, en el caso de la fresa, no se observó una mayor solubilización de las pectinas en agua en las muestras PVOD a las que se aplicó microondas. Esto podría estar relacionado con algún tipo de

interacción entre los azúcares y la pectina que las protegería de los cambios que les ocasionan las altas temperaturas (Tregunno y Goff, 1996). La significación estadística de los efectos comentados puede observarse en la Tabla V.8.

Como ya se observó en la manzana, los cambios en la solubilidad péctica que ocurren durante el secado de fresa pueden afectar tanto al peso molecular promedio de los solutos presentes en la fase líquida de la fruta como a las fuerzas de unión que mantienen la estructura celular. Estos dos factores podrían tener gran impacto sobre la T_g y la textura de las muestras de fresa deshidratadas y rehidratadas. Debido a ello, se trató de relacionar el cambio en las fracciones pécticas ocurrido durante el secado con la T_g de la fracción líquida y con el comportamiento mecánico de las muestras de fresas deshidratadas y rehidratadas, tal como se comenta a continuación.

V.3.4.3. Propiedades mecánicas de la fresa deshidratada y fresa rehidratada

La Figura V.12 muestra un ejemplo de las curvas fuerza-deformación obtenidas mediante un ensayo de punción realizado en muestras deshidratadas. Es posible observar un único pico de fractura, independientemente de las condiciones de secado.

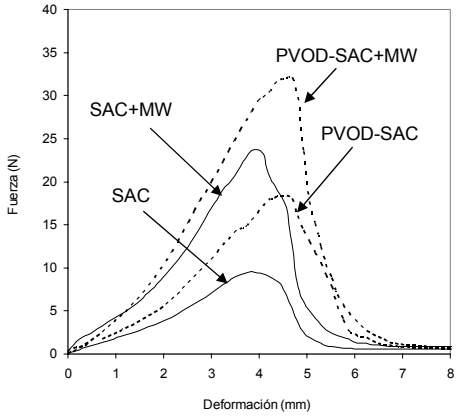


Figura V.12. Ejemplo de curvas fuerza-deformación obtenidas con algunas de las muestras deshidratadas.

La Tabla V.9 muestra los valores medios de los parámetros mecánicos caracterizados a partir de las curvas obtenidas con las diferentes muestras deshidratadas. La pérdida de agua durante la deshidratación aumenta la proporción de materia seca en las muestras lo que provoca un significativo incremento en la fuerza máxima de punción con respecto a los valores obtenidos en la fresa fresca, comentados anteriormente en el apartado V.3.1.

Tabla V.9. Fuerza máxima ($F_{máx}$), deformación (d), cociente fuerza-deformación ($F_{máx}$/d) y pendiente inicial (S_i) obtenidas del ensayo de punción realizado a las muestras de fresa deshidratadas.

Muestra	$F_{máx}$ (N)	d $*10^3$ (m)	($F_{máx}$/d) $*10^{-3}$ (N/m)	S_i $*10^{-3}$ (N/m)
SAC	10.9 (1.2) ^{a}	4.3 (0.8) $^{a\,b}$	2.6 (0.5) ^{a}	2.7 (0.3) ^{a}
PVOD-SAC	18.9 (1.2) ^{b}	4.2 (0.7) ^{a}	4.5 (0.6) ^{b}	5.4 (0.6) ^{b}
SAC+MW	23.5 (1.5) ^{c}	4.1 (0.4) $^{a\,b}$	5.8 (0.8) ^{c}	5.8 (0.9) ^{b}
PVOD-SAC+MW	33.9 (1.5) ^{d}	4.9 (0.3) $^{a\,b}$	6.9 (0.2) ^{d}	7.6 (0.3) ^{c}

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes ($P<0.05$)

El efecto del tratamiento de secado en las propiedades mecánicas de las muestras deshidratadas fue evaluado mediante un análisis de la varianza. Junto a los valores de los parámetros mecánicos mostrados en la Tabla V.9 puede observarse la significación estadística obtenida de este análisis. Las muestras pre-tratadas osmóticamente y las muestras obtenidas con aplicación de microondas mostraron valores significativamente mayores ($P<0.05$) de S_i y de $F_{máx}$, con una deformación similar ($P>0.05$) y, por consiguiente, con mayores ratios de $F_{máx}$/d. En consecuencia, ambos factores, el pre-tratamiento PVOD y la aplicación de microondas, promueven la resistencia mecánica a la fractura y la rigidez de las muestras deshidratadas. Las muestras PVOD-SAC+MW mostraron los mayores valores de todos los parámetros evaluados.

La resistencia adicional ofrecida a la fractura y la mayor rigidez de las muestras pre-tratadas podría ser consecuencia de la mayor cantidad de azúcar presente dentro de la estructura celular como resultado del procesado osmótico junto con la posterior deshidratación.

Las diferencias observadas en la respuesta mecánica de las muestras deshidratadas con aplicación de microondas podrían estar relacionadas con el mayor contenido en pectina hidrosoluble mostrado por ellas, efecto que también se observó en la manzana.

No obstante, el comportamiento mecánico de las muestras rehidratadas puede aportar una mayor información del daño estructural causado en la deshidratación. Es sabido que tras el pre-tratamiento osmótico y la deshidratación, la matriz celular ha sido afectada, las células han perdido turgencia, ha ocurrido encogimiento y deformación celular, ha cambiado la solubilización de polímetros estructurales (tal como se ha discutido en el análisis de las fracciones pécticas), etc. En consecuencia, no es posible recuperar, tras la rehidratación, las características iniciales de la fresa. Todo esto se refleja en el comportamiento mecánico observado en la Figura V.13, en la que se muestra la influencia de las condiciones de secado en la forma de las curvas fuerza-deformación obtenidas por las muestras rehidratadas. También se ha incluido en esta figura un ejemplo de los resultados del ensayo de punción obtenido para la muestra de fresa fresca, comentados anteriormente en el apartado V.3.1, a fin de comparar la respuesta mecánica de la fresa rehidratada con el comportamiento inicial de la fruta.

En las muestras PVOD-SAC y PVOD-SAC+MW, al igual que en la fresa fresca, se presentaron los dos picos de fractura relacionados con la resistencia de la epidermis y de la pulpa a la punción. Sin embargo, en las muestras SAC y SAC+MW se presentó únicamente el pico de fractura relacionado con la resistencia ofrecida por la pulpa, ya que la epidermis fue atravesada por el punzón sin ninguna dificultad. En base a esta respuesta mecánica, el pre-tratamiento PVOD parece preservar mucho mejor la estructura de las muestras una vez rehidratadas. Esto no parece ser consecuencia del contenido en ácido galacturónico de las diferentes fracciones pécticas (Tabla V.8), por lo que es

posible que haya algún tipo de interacción entre el azúcar impregnado y los componentes de la matriz celular responsables del comportamiento observado. De hecho, algunos autores han descrito que la lámina media de las células protegidas por azúcares resulta menos dañada durante el secado (Tregunno y Goff, 1996). En consecuencia, la particular respuesta mecánica de las muestras PVOD junto con el menor encogimiento observado por ellas (comentado previamente en el apartado V.3.4) hacen recomendable el uso del pre-tratamiento osmótico.

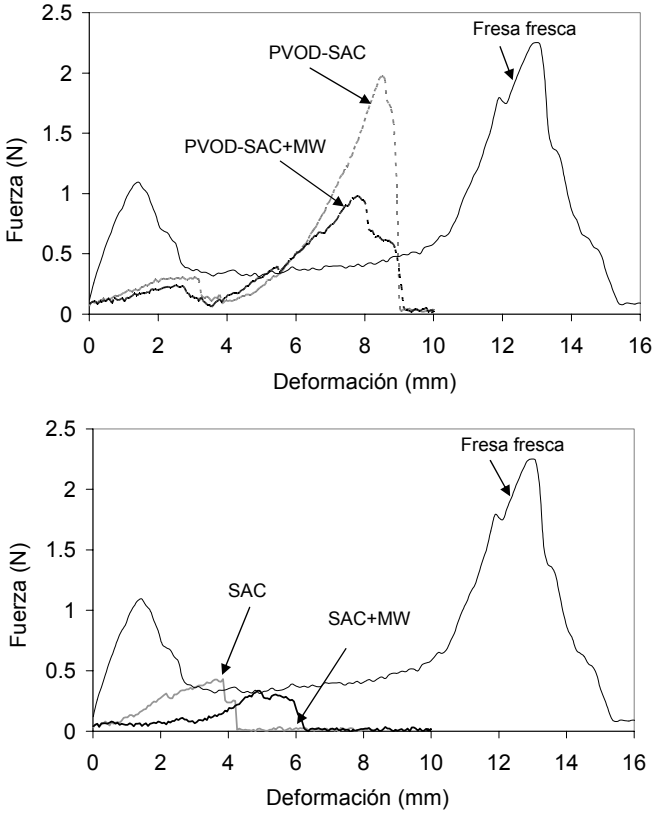


Figura V.13. Ejemplo de curvas fuerza-deformación para muestras de fresa fresca y en muestras rehidratadas.

La Tabla V.10 muestra los valores medios de $F_{máx}$ a los diferentes picos de fractura identificados y la correspondiente deformación para las fresas frescas y para las muestras rehidratadas. Los valores de estos parámetros confirman la mayor resistencia a la fractura y la mayor deformabilidad, tanto en la epidermis como en el tejido interno de las muestras PVOD rehidratadas. En este tipo de muestras se observó además un efecto negativo de las microondas que implicó la disminución de la resistencia del producto rehidratado (valores menores de fuerza), tanto en la epidermis como en el tejido interno. Si como consecuencia del tratamiento de secado con microondas se ha favorecido el incremento de la fracción de pectina hidrosoluble, cuando el contenido de agua es bajo (muestras deshidratadas), esta fracción confiere resistencia en respuesta a la alta viscosidad de la fracción líquida. Al rehidratar las muestras, el alto contenido de agua podría atenuar el efecto de la composición de la fracción hidrosoluble. En cambio, la fracción de pectina oxalato soluble, que confiere resistencia a la lámina media, podría tener un papel más importante en la respuesta mecánica de las muestras rehidratadas. Así, el menor contenido de pectina oxalato soluble de las muestras PVOD-SAC+MW respecto a las PVOD-SAC podría justificar la menor resistencia mecánica observada.

Tabla V.10. Fuerza máxima ($F_{máx}$) y deformación (d) obtenidas del ensayo de punción en fresa fresca y muestras rehidratadas.

Muestra	$F_{máx}$ (N)		d $*10^3$ (m)	
	1º pico	2º pico	1º pico	2º pico
Fresa fresca	1.4 (0.2)	2.3 (0.6)	1.5 (0.2)	12.0 (0.9)
SAC	-	0.33 (0.07) [a]	-	3.2 (0.8) [a]
PVOD-SAC	0.33 (0.06)	1.95 (0.14) [c]	3.21 (0.03)	7.8 (0.3) [c]
SAC+MW	-	0.32 (0.08) [a]	-	4.9 (0.5) [b]
PVOD-SAC+MW	0.18 (0.06)	0.89 (0.08) [b]	2.2 (0.3)	6.8 (0.8) [c]

Valor entre paréntesis: desviación estándar

V.3.4.4. Temperatura de transición vítrea de la fresa deshidratada

La Figura V.14 muestra un ejemplo de los termogramas obtenidos por los diferentes tipos de muestras deshidratadas. Tal como se ha comentado en la deshidratación de manzana, la transición de fase es asignada a los solutos presentes en la fase hidrosoluble de la muestra (azúcares, pectina soluble, etc.). En este sentido el pre-tratamiento PVOD, el cual incrementa el contenido de azúcar de las muestras, y también los tratamientos de secado, que tal como se ha comentado afectan a la solubilización péctica, podrían cambiar el peso molecular promedio de los solutos en la fase acuosa. Los valores medios de la T_g para las diferentes muestras se presentan en la Tabla V.11. Las diferencias significativas entre los diferentes tratamientos fueron estudiadas mediante un análisis de la varianza. La significación estadística obtenida del análisis puede observarse también en dicha tabla. Estas diferencias pueden ser explicadas teniendo en cuenta la composición de la fracción líquida de las muestras deshidratadas. La Tabla V.11 muestra las fracciones másicas de agua, sólidos solubles y PHS analizados en las mismas muestras sometidas al análisis por DSC. Esta última ha sido calculada teniendo en cuenta la composición péctica presentada en la Tabla V.8 y la pérdida de peso de las muestras registrada al final del proceso de secado. Los resultados indican que las muestras pre-tratadas osmóticamente presentan contenidos significativamente mayores ($P<0.05$) de sólidos solubles, debido a la ganancia de sacarosa externa, y en consecuencia se podría esperar un aumento en su T_g. Sin embargo, el cociente x_{PHS}/x_s fue menor en las muestras PVOD-SAC (0.025 ± 0.004) y PVOD-SAC+MW (0.023 ± 0.003) en relación con las muestras SAC (0.034 ± 0.003) o SAC+MW (0.042 ± 0.004). A pesar del mayor contenido de sólidos solubles en las muestras PVOD, su menor peso molecular promedio justifica los menores valores de T_g obtenidos por ellas. De la misma forma, aunque no hay diferencias significativas entre x_w y x_s de las muestras deshidratadas sin pre-tratamiento osmótico, también el mayor peso molecular promedio de las muestras con aplicación de microondas es coherente con su mayor T_g.

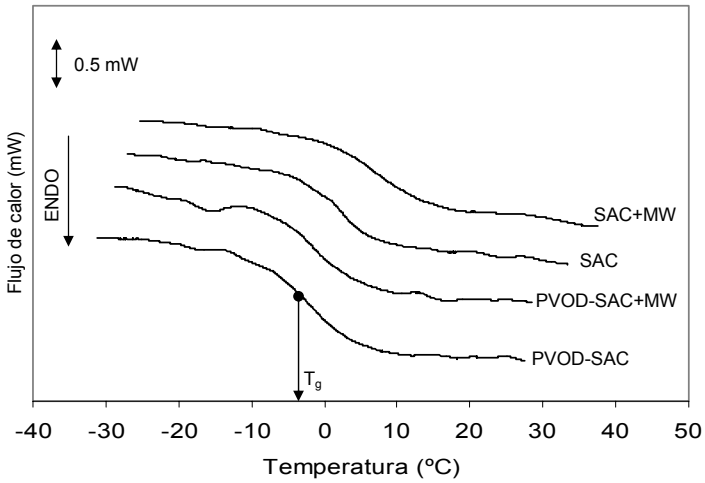


Figura V.14. Ejemplo de termogramas obtenidos por DSC en muestras de fresa deshidratadas y evaluación de la temperatura de transición vítrea.

Tabla V.11. Contenido de humedad (x_w), de sólidos solubles (x_s) y de pectina hidrosoluble (x_{PHS}) y temperatura de transición vítrea (T_g) y de las muestras deshidratadas.

Muestra	x_w ($g_{agua}/g_{muestra}$)	x_s ($g_{ss}/g_{muestra}$)	x_{PHS} ($g_{AGU}/g_{muestra}$)	T_g (ºC)
SAC	0.095 (0.009) [a]	0.71 (0.06) [a]	0.024 (0.002) [b]	3.1 (0.7) [b]
PVOD-SAC	0.098 (0.011) [a]	0.82 (0.07) [b]	0.022 (0.002) [b]	-1.0 (0.3) [a]
SAC-MW	0.092 (0.009) [a]	0.69 (0.05) [a]	0.028 (0.003) [c]	6.3 (0.6) [c]
PVOD-SAC+MW	0.097 (0.007) [a]	0.81 (0.08) [b]	0.019 (0.002) [a]	-1.6 (0.3) [a]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)

V.3.4.5. Cambios en el color de la fresa debido al proceso de deshidratación

Las imágenes de la Figura V.15 muestran la diferente apariencia de las fresas deshidratadas. En esta figura se han incluido además imágenes de la cara interna de la fresa. Para cuantificar objetivamente estas diferencias, el

color de la fresa fue evaluado a través de la cuantificación de sus pigmentos antocianos y también a través del análisis del color superficial medido por las coordenadas CIEL*a*b*, tal como se comenta a continuación.

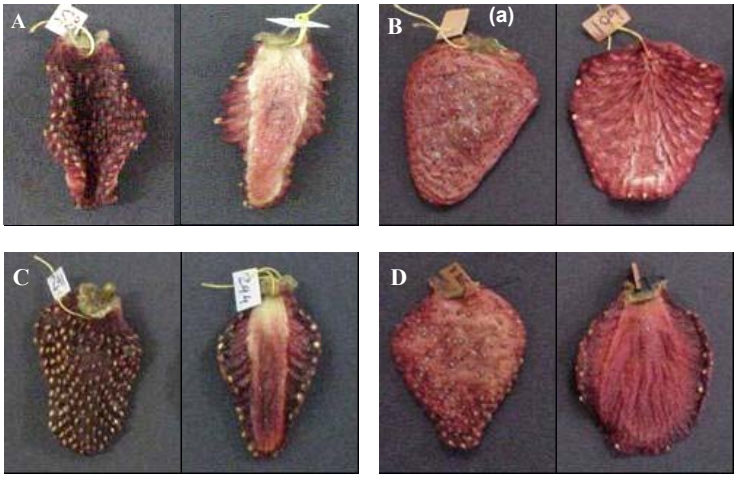


Figura V.15. Ejemplo de las fresas deshidratadas (cara externa y cara interna) obtenidas por los diferentes tratamientos: (A) SAC; (B) SAC+MW, (C) PVOD-SAC, (D) PVOD-SAC+MW.

Con el fin de analizar los cambios en el contenido inicial de antocianina debido al secado, se asumió que la distribución de este componente en la fresa fresca fue homogénea y que por lo tanto ambas mitades provenientes de una misma pieza de fruta tendrían aproximadamente el mismo contenido inicial de antocianos. Diferentes piezas de fruta fueron utilizadas para este análisis, en cada caso una mitad de fresa fue destinada para cuantificar el contenido de antocianos en la muestra fresca (comentado anteriormente en al apartado V.3.1) y la otra mitad fue deshidratada y posteriormente analizada para evaluar el efecto del proceso de secado. Las variaciones en la absorbancia de la luz fueron correlacionadas con los cambios en la concentración de antocianos entre ambas mitades, fresca y deshidratada, respectivamente. La

concentración de pelargonidina 3-glucósido en cada tipo de muestra fue referida por unidad de masa de fresa fresca (Tabla V.12).

Tabla V.12. Concentración de pelargonidina 3-glucósido en la fresa fresca y en las muestras deshidratadas.

Muestra	Acy (mg $_{\text{pelargonidina 3-glucósido}}$/100 g $_{\text{muestra fresca}}$)
Fresa fresca	34 (7) [b]
SAC	33 (3) [b]
PVOD-SAC	29 (5) [b]
SAC+MW	21 (3) [a]
PVOD-SAC+MW	19 (4) [a]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)

Los tratamientos de secado por aire caliente no afectaron significativamente al contenido en antocianinas de la fresa, que por tanto parecen ser estables a 40ºC. Durante el pre-tratamiento osmótico, la lixiviación de pigmentos a la disolución osmótica puede contribuir a la reducción de su contenido en la muestra posteriormente deshidratada, tal como lo reflejan los menores valores de concentración de pelargonidina obtenidos por las muestras PVOD-SAC y PVOD-SAC+MW, en comparación con las muestras sin pre-tratamiento, a pesar de que las diferencias no fueron estadísticamente significativas. Por otra parte, los tratamientos de secado combinado (aire caliente+microondas) provocaron una significativa disminución (P<0.05) del contenido de antocianinas. Este efecto puede atribuirse a la degradación de los pigmentos asociada a la alta temperatura alcanzada por las muestras durante el tratamiento asistido con microondas.

Por otra parte, en relación con los cambios en el color superficial de la fresa debido al proceso de deshidratación la Figura V.16 muestra los espectros

medios de reflexión de las muestras deshidratadas junto con el espectro medio característico de la fresa fresca (sin o con pre-tratamiento osmótico), comentado previamente en el apartado V.3.1. La deshidratación provocó que en ciertos tratamientos que el pico de reflectancia a 650 nm característico de la fresa fresca no se observase bien definido. En este caso, el aumento de la reflectancia, observado como consecuencia de la deshidratación, perece menos acusado que en el caso de la manzana y es más patente cuando se aplican microondas.

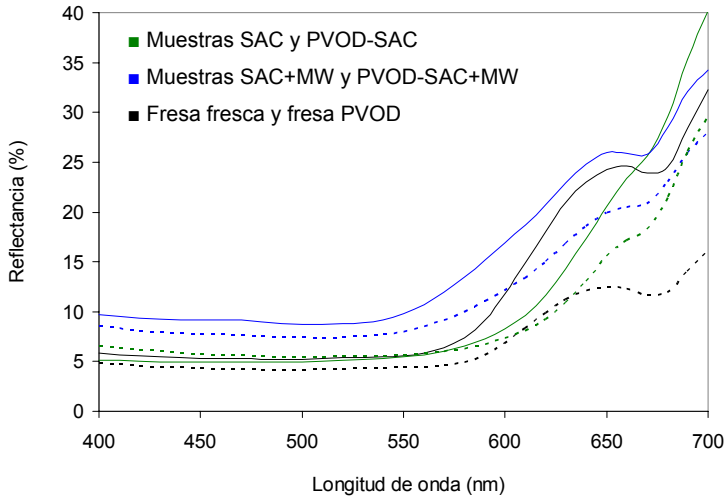


Figura V.16. Espectros medios de reflexión en función de la longitud de onda para fresa fresca y fresas deshidratadas. (—) muestras sin pre-tratamiento y (----) muestras con pre-tratamiento osmótico.

La caracterización de las coordenadas de color superficial de las muestras deshidratadas puede observarse en la Tabla V.13. En esta tabla se incluyen además los resultados presentados para las muestras frescas sin y con pre-tratamiento (apartado V.3.1). Todos estos valores han sido representados en los diferentes planos cromáticos tal como se muestra en la Figura V.17.

Tabla V.13. Valores medios de las coordenadas de color L*, a*, b* y de las magnitudes croma (C^*_{ab}) y tono (h^*_{ab}), obtenidas en muestras de fresa fresca, fresa fresca después del pre-tratamiento osmótico y muestras deshidratadas. Diferencias de color (ΔE) respecto a la muestra inicial.

Muestra	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	$\Delta E^{(1)}$
Fresa fresca	33 (3) [a]	20 (3) [b]	8 (2) [a]	22 (4) [b]	22 (5) [a]	
SAC	33.3 (1.3) [a]	13.1 (1.5) [a]	6.6 (1.6) [a]	14.8 (1.9) [a]	25 (6) [a]	7.0 (1.4)
SAC+MW	39 (3) [b]	17(3) [b]	8.1 (1.8) [a]	20 (3) [b]	24 (4) [a]	6.7 (1.2)
Muestra	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	$\Delta E^{(2)}$
Fresa pos PVOD	28 (3) [a]	12 (3) [a]	4.6 (0.9) [b]	12 (3) [a]	21 (6) [a]	
PVOD-SAC	30.8 (1.5) [a]	8.6 (1.7) [a]	2.7 (0.6) [a]	8.9 (1.8) [a]	17 (4) [a]	4.8 (0.8)
PVOD-SAC+MW	35 (3) [b]	12 (3) [a]	5.4 (1.3) [b]	13 (3) [a]	18 (4) [a]	7.1 (0.5)

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)
[(1)] ΔE con respecto a los valores de fresa fresca. [(2)] ΔE con respecto a los valores de fresa fresca posterior al pre-tratamiento osmótico

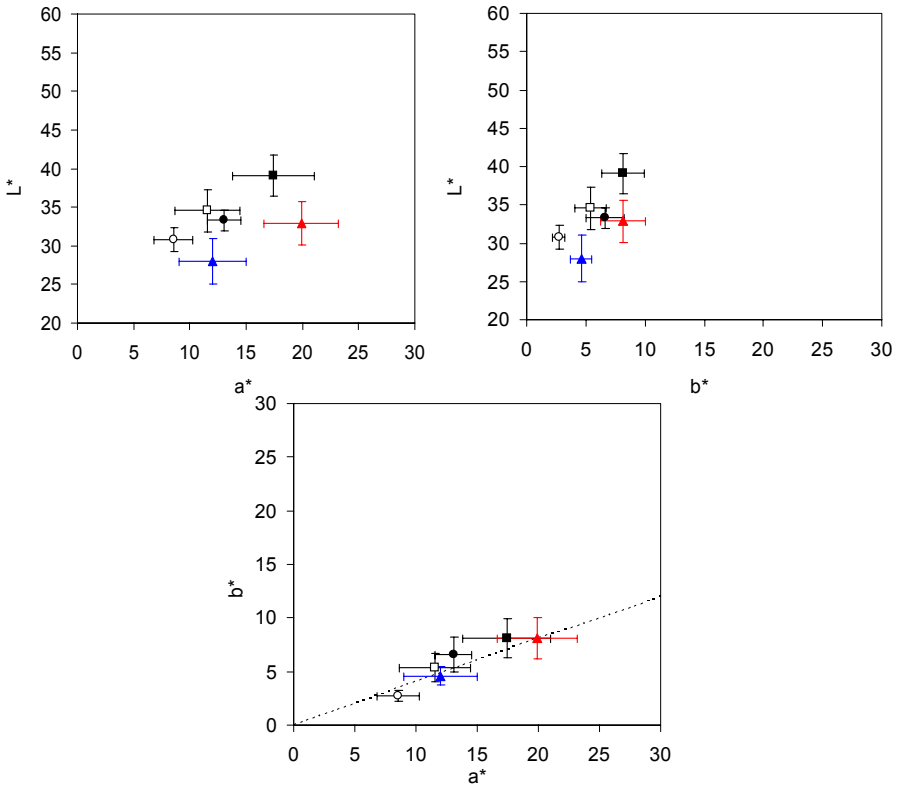


Figura V.17. Distribución de las coordenadas de color en los planos cromáticos de las fresas deshidratadas: (●) SAC, (○) PVOD-SAC, (■) SAC+MW, (□) PVOD-SAC+MW, en comparación con la fresa fresca antes (▲) y después (▲) del pre-tratamiento osmótico.

Mediante un análisis de la varianza fue posible evaluar la influencia del tratamiento de secado en el color del producto, tomando como referencia los respectivos resultados obtenidos por la muestra fresca y por la muestra fresca posterior al pre-tratamiento. La deshidratación en sí provocó incrementos en la luminosidad y descensos en las coordenadas a* y b*, pero estos cambios no fueron significativos en todos los tratamientos. La significación estadística puede observarse también en la Tabla V.13. El secado por aire caliente no afecto a la luminosidad de las muestras, mientras que la aplicación de microondas la aumentó significativamente. Sin embargo, mientras que las muestras secadas por aire caliente presentaron menores valores de a* y de b*,

la aplicación de microondas contribuyó a una menor disminución de su valor, quedando éste igual que el de las muestras sin deshidratar. Como consecuencia, en todas las muestras deshidratadas el tono obtenido fue homogéneo con el de la materia prima (Figura V.17) si bien, en general, todas las muestras deshidratadas presentaron un color menos puro. El efecto de las microondas puede estar relacionado con una decoloración a nivel superficial como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas por las muestras durante el secado, lo cual se corresponde con el menor contenido de antocianinas comentado previamente. Al cambio en a* y b* podría contribuir la mayor deformación de la superficie ocurrida en los tratamientos SAC.

Las diferencias de color (ΔE) calculadas entre la muestra fresca (sin o con pre-tratamiento) y las respectivas muestras deshidratadas (Tabla V.13), indicaron que el tratamiento que menos cambio produjo en el color global de la fresa fue el PVOD-SAC. Para los restantes tratamientos las diferencias fueron ligeramente mayores y del mismo orden.

A fin de analizar la relación entre el color medido superficialmente en las muestras deshidratadas y la concentración de antocianinas, las coordenadas CIEL*a*b* fueron representadas frente a los valores de concentración de pigmentos. Los resultados no permitieron observar una correlación lineal significativa entre estos parámetros. Esto puede ser consecuencia de que el análisis instrumental de la reflectancia fue realizado sobre la superficie de la fruta, mientras que la concentración de antocianinas cuantificada es la medida de los pigmentos presentes en el total de la muestra. Tal como se ha mencionado, el secado en sí implicó cambios en las propiedades superficiales del producto que afectaron al color y que no se ven reflejados en los resultados de la concentración de pigmentos.

Estas observaciones coinciden con los resultados reportados por Skrede *et al.* (1992), quienes destacan la dificultad de obtener una relación entre el color medido a través de las coordenadas CIEL*a*b* y la concentración de pigmentos, debido a que además de encontrarse éstos distribuidos heterogéneamente, la degradación de las antocianinas libres puede no tener un impacto inmediato sobre los cambios visuales del color de la fresa.

VI. CONCLUSIONES

1. Durante el secado por aire caliente, la transferencia de agua desde el producto al exterior transcurre a velocidad decreciente, diferenciándose dos etapas en el proceso dependiendo de la cantidad de agua presente en la muestra. Esto indica que dicha transferencia está gobernada por las características intrínsecas de la muestra y la resistencia que ésta ofrece a su difusión. En cambio, cuando se aplican microondas y mientras existe suficiente cantidad de agua en el tejido, la evaporación de agua en la parte interna de la muestra supone la creación de un gradiente de presión de vapor que actúa como fuerza impulsora adicional para la difusión de agua y que es responsable de que la primera etapa de secado tenga lugar a velocidad relativamente constante. Como consecuencia, la aplicación de microondas disminuye el tiempo de secado. Por otra parte, una mayor temperatura del aire también implica mayor velocidad de secado, si bien este efecto es menos marcado cuando se aplican microondas, lo que pone de manifiesto el efecto predominante de la generación de calor en el interior del producto debido a la potencia de microondas absorbida.

2. El pre-tratamiento de impregnación a vacío y/o deshidratación osmótica con pulso de vacío ralentiza el proceso de secado por aire, lo que puede estar asociado con el aumento de la cantidad de fase líquida de la muestra sin cambios importantes en su superficie, con el incremento en la cantidad de azúcar presente en la muestra, que podría dificultar la difusión del agua, y con el mayor enfriamiento superficial ocasionado por la evaporación del agua del líquido de impregnación. La eliminación más rápida de agua de las muestras cuando se aplican microondas parece contribuir a que la impregnación a vacío no afecte significativamente al tiempo de proceso en este caso.

3. El modelo de Page reproduce adecuadamente las curvas de secado cuando se aplica a los períodos de velocidad de secado decreciente, mientras que se puede aplicar un modelo lineal cuando se observa un período de velocidad de secado constante. Las constantes cinéticas

obtenidas con ambos modelos reflejan el efecto comentado anteriormente de la temperatura del aire, de la aplicación de microondas y del pre-tratamiento de las muestras en el tiempo de secado.

4. El daño estructural ocasionado durante la deshidratación puede ser evaluado mediante el análisis conjunto de los cambios en las fracciones pécticas y en las propiedades mecánicas del tejido deshidratado y rehidratado. De dicho análisis se puede concluir que el aumento de la temperatura del aire y la aplicación de microondas provocan una mayor solubilización en agua de las pectinas, lo que refleja un mayor grado de afectación de la lámina media y, por lo tanto, una mayor ruptura y desunión celular de las muestras deshidratadas por estos tratamientos. El mayor contenido en pectina hidrosoluble presente en estos casos confiere a las muestras deshidratadas una alta viscosidad de la fase líquida residual y, por lo tanto, una mayor resistencia mecánica a la punción. Sin embargo, el daño estructural sufrido se refleja en la menor resistencia mecánica de estas muestras rehidratadas, cuyo comportamiento parece estar más relacionado con el contenido en pectina oxalato soluble, especialmente en fresa, fruta en la que es más abundante esta fracción péctica. Los pre-tratamientos de impregnación a vacío y deshidratación osmótica con pulso de vacío también conllevan un aumento de la solubilidad péctica que de nuevo confieren mayor resistencia mecánica después de la deshidratación, No obstante también se observa en este caso una contribución del azúcar añadido. Así, la presencia de altas cantidades de azúcar en la fresa pre-tratada contribuye a una mayor resistencia mecánica de las muestras deshidratadas, para ambos tratamientos de secado aplicados. Desde este punto de vista, los pre-tratamientos son especialmente recomendables para la obtención de manzana y fresa rehidratada a partir de productos deshidratados con aplicación de microondas.

5. El pre-tratamiento osmótico contribuye a una menor disminución en el volumen de las fresas deshidratadas, mientras que la aplicación de

microondas durante el secado permite un mejor mantenimiento de la forma del producto.

6. El peso molecular promedio de los solutos presentes en la fracción líquida de las muestras deshidratadas se ve afectado por el cambio en la solubilidad de las pectinas que ocurre durante el secado y por la incorporación de azúcar asociada a los pre-tratamientos. A mayor peso molecular promedio, mayor temperatura de transición vítrea. Los tratamientos con aplicación de microondas y a mayor temperatura del aire de secado, que implican un incremento de la fracción de pectina hidrosoluble, conllevan a un aumento de la temperatura de transición vítrea, especialmente en las muestras impregnadas a vacío donde la solubilidad péctica es mayor. Esto permitiría la comercialización del producto deshidratado en estado vítreo a temperatura ambiente. No obstante, el aumento de azúcar que ocurre como consecuencia del pre-tratamiento osmótico hace disminuir el valor de la temperatura de transición vítrea, lo que supone obtener un producto en estado gomoso a temperatura ambiente.

7. La cinética de rehidratación de manzana deshidratada tanto por secado convectivo como combinado con microondas puede reproducirse adecuadamente mediante el ajuste del modelo de Peleg a la ganancia de agua y pérdida de solutos. Los valores obtenidos de las constantes del modelo indican que la aplicación de microondas y el pre-tratamiento de impregnación favorecen la transferencia de materia (ganancia de agua y pérdida de solutos). Este efecto, junto con la menor capacidad de retención de la fracción líquida ganada observada en estas muestras, podría estar relacionado con la mayor solubilización péctica ocurrida durante la deshidratación. El empleo de una mayor temperatura del aire únicamente contribuye a incrementar la cantidad de agua ganada en la rehidratación.

8. El pre-tratamiento de impregnación a vacío de manzana conlleva un aumento de la translucidez de las muestras y por lo tanto una pérdida de reflectancia. En todos los casos, la deshidratación supone una pérdida de translucidez y un aumento de la reflectancia, que se traduce en un aumento de la luminosidad y croma y en una disminución del tono hacia colores más amarillos-rojos. El cambio de color observado podría ser consecuencia, además de la pérdida de agua, de reacciones de pardeamiento enzimático, que serían más patentes en los tratamientos más largos (bajas temperaturas del aire de secado), y de caramelización de azúcares cuando se alcancen temperaturas elevadas (tratamientos con microondas) y, especialmente, en las muestras impregnadas. Con la rehidratación, se consigue una recuperación parcial del valor de las coordenadas de color de la manzana fresca, mayor en las muestras en las que hubo menor variación de color durante la deshidratación.

9. En el caso de la fresa, las altas temperaturas alcanzadas por el producto durante los tratamientos con microondas son responsables de la degradación de una parte de las antocianinas, que no se ven afectadas por un secado a 40ºC. El aumento de la luminosidad observado en estas muestras podría ser consecuencia de esta degradación de antocianinas a nivel superficial.

VII. BIBLIOGRAFÍA

A.O.A.C. (1980). Official methods of analysis (13th edition) Washington DC: Association of official analytical chemists.

Abu-Ghannam, N.; Mckenna, B. (1997). The application of Peleg´s equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.*). Journal of Food Engineering*, 32, 391-401.

Ahmad, S.; Morgan, M.; Okos, M. (2001). Effects of microwave on the drying, checking and mechanical strength of baked biscuits. *Journal of Food Engineering*, 50, 63-75.

Ahmed, A.; Labavitch, J. (1977). A simplified method for accurate determination of cell wall uronide content. *Journal of Food Biochemistry*, 1, 361-365.

Akpinar, E.; Midilli, A.; Bicer, Y. (2003). Single layer drying behaviour of potato slices in a convective cyclone dryer and mathematical modelling. *Energy Conversion and Management*, 44, 1689-1705.

Alarcao-E-Silva, M.; Leitao, A.; Azinheira, H.; Leitao, M. (2001). The arbutus berry: studies on its color and chemical characteristics at two mature stages. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14, 27-35.

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

Alvarez, C.; Aguerre, R.; Gómez, R.; Vidales, S.; Alzamora, S.; Gerschenson, L. (1995). Air dehydration of strawberries: effects of blanching and osmotic pretreatments on the kinetics of moisture transport. *Journal of Food Engineering*, 25, 167-178.

Andrés, A.; Bilbao, C.; Fito, P. (2004). Drying kinetics of apple cylinders under combined hot air-microwave dehydration. *Journal of Food Engineering*, 63, 71-78.

Armstrong, B.; Mann, J.; Adelstein, A.; Eskin, F. (1975). Comodity consumption and ischemic heart disease mortality, with special reference to dietary practices. *Journal of Chronic Diseases*, 28,455-469.

Astigarraga-Urquiza, J.; Astigarraga-Aguirre, J. (1995). Hornos de alta frecuencia y microondas. Teoría, cálculo y aplicaciones. Mc Graw-Hill.

Azzouz, S.; Guisan, A.; Jomaa, W.; Belghith, A. (2002). Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. *Journal of Food Engineering*, 55, 323-330.

Barat, J.M.; Andrés, A.; Fito, P. (1998). Deshidratación osmótica de alimentos. Servicio de publicaciones. Universidad Politécnica de Valencia.

Barat, J.M.; González, G.; Chiralt, A.; Fito, P. (2001). Yield increase in osmotic processes by applying vacuum impregnation: applications in fruit candying. En: P.

Fito; A. Chiralt; J.M. Barat; W. Spiess; D. Behsnilian (Eds.): Osmotic dehydration & vacuum impregnation. Food Preservation Technology Series. Technomic Publishing CO., INC. Lancaster Basel. pp. 79-91.

Berteli, M.; Marsaioli, A. (2005). Evaluation of short cut pasta air dehydration assisted by microwaves as compared to the conventional drying process. *Journal of Food Engineering*, 68,175-183.

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

Block, G.; Patterson, B.; Subar, A. (1992). Fruit, vegetables, and cancer prevention. A review of epidemiological evidence. *Nutrition and Cancer-and International Journal*, 18, 1-30.

Branzanti, E. (1989). La fresa. Ediciones Mundi Prensa. Madrid, España. pp. 17-58.

Buffler, Ch. (1993). Microwave cooking and processing: engineering fundamentals for food scientist. Editorial AVI. New YorK.

Cañumir, J.; Celis, J.; Bruijn, J.; Vidal, L. (2002). Pasteurisation of apple juice by using microwaves. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35, 389-392.

Carbonell, E.; Costell, E.; Durán, L. (1990). Determinación del contenido en pectinas en productos vegetales. *Agroquímica y Tecnología Alimentaria*, 30, 1-9.

Castro, D.; Treto, O.; Fito, P.; Panades, G.; Núñez, M.; Fernández, C.; Barat, J. M. (1997). Deshidratación osmótica de piña a vacío pulsante. Estudio de las variables del proceso. *Alimentaria*, mayo, 27-32.

Castro, I.; Goncalves, O.; Teixeira, J.; Vicente, A. (2002). Comparative study of *Seva* and *Camarosa* strawberries for the commercial market. *Food Chemistry and Toxicology*, 67, 2132-2137.

Chaudhari, A.; Kumbhar, B.; Singh, B.; Maharaj, N. (1993). Osmotic dehydration of fruits and vegetables - a review. *Indian-Food-Industry*, 12, 20-27.

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: Oliveira F., Oliveira J.C. (Eds.). *Processing of Foods*: *Quality Optimization and Process Assesment*. Boca Ratón: CRC Press, pp. 341-356.

Chiralt, A.; Martínez-Navrrete, 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, 129-135.

Civello, P.; Martínez, G.; Chavez, A.; Añon, M. (1997). Heat treatments delay ripening and postharvest decay of strawberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4589-4594.

Constant, T.; Moyne, C. (1996). Drying with internal heat generation: theoretical aspects and application to microwave heating. *AIChE Journal*, 42, 359-368.

Constenla, D.; Ponce, A.; Lozano, J. (2002). Effect of pomace drying on apple pectin. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35, 216-221.

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. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 38, 471-477.

Cortés, M. (2004). Desarrollo de productos de manzana deshidratados enriquecidos con vitamina E. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Coultate, T. (1984). Alimentos. Química de sus components. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España.

Crank, J. (1975). The mathematics of difusion. Claredon Press Oxford.

Crapiste, G. (2000). Simulation of drying rates and quality changes during the dehydration of foodstuffs. En: J. Lozano; C. Añon; E. Parada-Arias; G. Barbosa-Cánovas (Eds.): Trends in Food Engineering. Food Preservation Technology Series. Technomic Publishing CO., INC. Lancaster Basel. pp. 135-148.

Cui, Z.; Xu, S.; Sun, D. (2004). Microwave-vacuum drying kinetics of carrot slices. *Journal of Food Engineering*, 65, 157-164.

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

Doymaz, I.; Pala, M. (2003). The thin-layer drying characteristics of corn. *Journal of Food Engineering*, 60, 125-130.

Drouzas, A.; Tsami, E.; Saravacos, G. (1999). Microwave/vacuum drying of model fruit gels. *Journal of Food Engineering*, 39, 117-122.

Femenia, A.; Bestard, M.; Sanjuán, N.; Rosselló, C.; Mulet, A. (2000). Effect of rehydration temperature on the cell wall components of brocoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) plant tissues. *Journal of Food Engineering*, 46 157-163.

Feng, H.; Tang, J. (1998). Microwave finish drying of diced apples in a spouted bed. *Journal of Food Science*, 63, 679-683.

Fennema, O. (2000). Química de los alimentos. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España.

Fishman, M.; Chau, H.; Hoagland, P.; Ayyad, K. (2000). Characterization of pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure. *Carbohydrate Research*, 323, 126-138.

Fito, P. (1994). Modelling of vacuum osmotic dehydration of food. *Journal of Food Engineering*, 22, 313-328.

Fito, P.; Andrés, A.; Barát, J.; Abors, A. (2001). Introducción al secado de alimentos por aire caliente. Editorial Universidad Politécnica de Valencia.

Fito, P.; Andrés, A.; Chiralt, A.; Pardo, P. (1996). Coupling of hydrodinamic mechanism and deformation-relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems. *Journal of Food Engineering*, 27, 229-240.

Fito, P.; Andrés, A.; Pastor, R.; Chiralt, A. (1994). Vacuum osmotic dehydration of fruits. En: R.P. Sing; F.A.R. Oliveira (Eds.): Minimal processing of foods and process optimization. An Interface. CRC Press, Boca Raton. pp. 107-121.

Fito, P.; Chiralt, A. (1997). An approach to the modelling of solid food-liquid operatios: application to osmotic dehydration. En: P. Fito; E. Ortega-Rodríguez; G. Barbosa-Cánovas (Eds.): Food Engineering 2000. Chapman and Hall, New York. pp. 231-252.

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

Forni, E.; Polesello, A.; Braga, F. (1987). Studies on the standardization of a combined enzymatic and HPLC meted for the evaluation of pectins from their galacturonic acid content. *Food Hydrocolloids*, 5/6, 531-535.

Forni, E.; Torreggiani, D.; Battiston, P.; Polesello, A. (1986). Research into changes of pectic substances in apricots and peaches processed by osmotic dehydration. *Carbohydrate Polymers*, 6, 379-393.

Funebo, T.; Ahrné, L.; Kidman, S.; Langton, M.; Skjoldebrand, C. (2000). Microwave heat treatment of apple before air dehydration. Effects on physical properties and microstructure. *Journal of Food Engineering*, 46, 173-182.

Funebo, T.; Ohlsson, T. (1998). Microwave assisted air dehydration of apple and mushroom. *Journal of Food Engineering*, 38, 353-367.

Garcia, J.; Aguilera, C.; Albi, M. (1995). Postharvest heat treatment on Spanish strawberry (*Fragaria ananassa* cv. Tudla). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 1489-1492.

Genina, P. (2002). Deshidratación osmótica: alternativa para conservación de frutas tropicales. *Avance y Perspectiva*, 21, 321-324.

Giese, J. (1992). Advances in microwave food processing. *Food Technology*, 46, 118-123.

Gil, M.; Holcroft, D.; Kader, A. (1997). Changes in strawberry anthocyanins and other polyphenols in response to carbon dioxide treatments. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 45, 1662-1667.

Gilabert, E. (1992). Medida del color. Servicio de publicaciones. Universidad Politécnica de Valencia.

Giraldo, G.; Vásquez, R.; Martín-Esparza, M.E.; Chiralt, A. (2005). Rehydration kinetics and soluble solids lixiviation of candied mango fruit as affected by sucrose concentration. *Journal of Food Engineering*, artículo en prensa.

Guerrero, L.; Núñez, M. (1991). El proceso de secado en los alimentos. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, diciembre, 111-115.

Hammami, Ch.; René, F. (1997). Determination of freeze-drying process variables for strawberries. Jo*urnal of Food Engineering*, 32, 133-154.

Harris, M.; Peleg, M. (1996). Patterns of textural changes in brittle cellular cereal foods caused by moisture sorption. *Cereal Chemistry*, 73, 225-231.

Hennekens, C. (1986). Micronutrients and cancer prevention. *New England Journal of* Medicine, 315, 1288-1289.

Hidalgo, J. (2005). La promoción del consumo de frutas y hortalizas. Iniciativa “5 al día”. *Fruticultura Professional*, 149, 79-85.

Holcroft, D.; Kader, A. (1999). Controlled atmosphere-induced changes in pH and organic acid metabolism may affect color of stored strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 17, 19-32.

Hung, T.; Liu, L.; Black, R.; Trewhella, M. (1993). Water absorption in chickpea (*C. Arietinum*) and field pea (*P. Sativum*) cultivers using the Peleg model. *Journal of Food Science*, 58, 848-852.

Hunt, R. (1998). Measuring colour. Kingston-upon-Thames: Fountain Press.

Hutchings, J. (1999). Food color and appearance. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland.

Iguaz, A.; San Martín, M.; Maté, J.; Fernández, T.; Vírseda, P. (2003). Modelling effective moisture difusivity of rouge rice (*Lido* cultivar) at low drying temperatures. *Journal of Food Engineering*, 59, 253-258.

Imeson, A. (1997). Thickening and gelling. Agents for food. Blackie Academia & Professional. London, UK. pp. 230-241.

Jacques, P.; Chylack, L.; McGandy, R.; Hartz, S. (1988). Antioxidant status in persons with and without senile cataract. *Archives of Ophthalmology*, 106, 337-340.

Jarén, C. (2005). Perfil del consumidor de frutas, hábitos y tendencia. *Fruticultura Professional*, 149, 72-78.

Josa, B. Frutas y verduras secas y deshidratadas origen español (U.E.) a su servicio. Aplicaciones, [En línea]. Dirección URL: <http://www.xpress.es/bjq/PAG3.htm>. [Consulta: 15 de diciembre de 2005].

Judd, D.; Wyszecki, G. (1975). Colour in business. Science and Industry. New York: John Wiley and Sons, INC.

Kader, A. (1992). Quality and safety factors: definition and evaluation for fresh horticultural crops. En: Postharvest Technology of Horicultural Crops. University California Special Publication, DANR, Oakland, CA. pp. 185-189.

Kajuna, S.; Silayo, V.; Mkenda, A.; Makungu, P. (2001). Thin layer drying of diced cassava roots. *African Journal of Science and Technology*, 2, 94-100.

Kalapathy, U.; Proctor, A. (2001). Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin. *Food Chemistry*, 73, 393-396.

Karathanos, V.; Belessiotis, V. (1999). Application of a thin-layer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74, 355-361.

Katz, E.; Labuza, T. (1981). Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. *Journal of Food Science*, 46, 403-409.

Kelley, S.; Rials, T.; Glasser, W. (1987). Relaxation behaviour of the amorphous components of wood. *Journal of Materials Science*, 22, 617-624.

Khraisheh, M.; McMinn, W.; Magee, T. (2000). A multiple regression approach to the combined microwave and air drying process. *Journal of Food Engineering*, 43, 243-250.

Khraisheh, M.; McMinn, W.; Magee, T. (2004). Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying. *Food Research International*, 37, 497-503.

Kinter, P.; Van Buren, J. (1982). Carbohydrate interference and its correction in pectin analysis using the m-Hydroxydiphenyl method. *Journal of Food Science*, 47, 756-764.

Kiranoudis, T.; Tsami, E.; Maroulis, Z. (1997). Microwave vacuum drying kinetics of some fruits. *Drying Technology*, 15, 2421-2440.

Koh, T.; Melton, L. (2002). Ripening-related changes in cell wall polysaccharides of strawberry cortical and pith tissues. *Postharvest Biology and Technology*, 26, 23-33.

Krokida, M.; Kiranoudis, C.; Maroulis, Z. (1999). Viscoelastic behaviour of dehydrated products during rehydration. *Journal of Food Engineering*, 40, 269-277.

Labuza, T.; Tannenbaum, S.; Karel, M. (1970). Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. *Food Technology*, 24, 543-544, 546-548, 550.

Machado, M.; Oliveira, F.; Gekas, V.; Sing. R. (1999). Kinetics of moisture uptake and soluble-solids loss by puffed breakfast cereals immersed in water. *International Journal of Food Science and Technology*, 33, 225-237.

Majumder, K.; Mazumdar, B. (2002). Changes of pectic substances in developing fruits of cape-gooseberry (*Physalis peruviana* L.) in relation to the enzyme activity and evolution of ethylene. *Scientia Horticulturae*, 96, 91-101.

Mares-Perlman, J.; Brady, W.; Klein, R.; Klein, B.; Bowen, P.; Stacewicz-Sapuntzakis, M.; Palta, M. (1995). Serum antioxidants and age-related macular degenerationin a population-based-control study. *Archives of Ophthalmology*, 113, 1518-1523.

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

Martín, M.E.; Fito, P.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. (1999). Combined air-microwave drying of fruit as affected by vacuum impregnation treatments. Proceedings of the 6 th Conference of Food Engineering.

Martín, M.E.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A.; Fito, P. (2003). Diseño y construcción de una instalación experimental para el estudio de la cinética de secado combinado por aire caliente y microondas. *Alimentación. Equipos y Tecnología*, 181, 101-107.

Martinez-Monzó, J. (1998). Cambios físico-químicos en la manzana "Granny Smith" asociados a la impregnación a vacío. Aplicaciones en congelación. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Martinez-Monzó, J.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A.; Fito, P. (1998). Mechanical and structural changes in apple (var. Granny Smith) due to vaccum impregnation with cryoprotectant agents. *Journals of Foods Science*, 3, 114-119.

Martínez-Navarrete, N.; Andrés, A.; Chiralt, A.; Fito, P. (2000). Termodinámica y cinética de sistema alimento entorno. Servicio de publicaciones. Universidad Politécnica de Valencia.

Martínez-Navarrete, N.; Moraga, G.; Talens, P.; Chiralt, A. (2004). Water sorption and plasticization effect in wafers. *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 555-562.

Maskan, M. (2000). Microwave/air and microwave finish drying of banana. *Journal of Food Engineering*, 44, 71-78.

Maskan, M. (2001a) Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*, 48, 177-182.

Maskan, M. (2001b). Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*, 48, 169-175.

Maskan, M.; Gögüs, F. (1998). Sorption isotherms and drying characteristics of mulberry (*Morus alba*). *Journal of Food Engineering Congress*, 171-177.

Maskan, M.; Ibanoglu, S. (1998). Drying behaviour of infrared dried tarhana dough. En: Proceeding of Food Engineering Congress, 171-177.

Mavroudis, N.; Gekas, V.; Sjöholm, I. (1998). Osmotic dehydration of apples. Shrinkage phenomena and the significance of initial structure on mass transfer rates. *Journal of Food Engineering*, 38, 101-123.

McMinn, W.; Khraisheh, M.; Magee, T. (2003). Modelling the mass transfer during convective, microwave and combined microwave convective drying of solid slabs and cylinders. *Food Research International*, 36, 977-983.

Moraga, G. (2002). Aspectos fisicoquímicos relacionados con la crioprotección de fresa y kiwi. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62, 315-321.

Moreira, P.; Xidieh, F. (2004). Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *Journal of Food Engineering*, 61, 291-295.

Moreiras, O.; Carbajal, A.; Cabrera, L.; Cuadrado, C. (2004). Tabla de composición de alimentos. Ediciones Pirámide. Madrid, España.

Morey, R.; Li, H. (1984). Thin-layer equation effects on deep-bed drying prediction [models for grain. *Transactions-of-the-ASAE*, 27, 1924-1928.

Nindo, C.; Sun, T.; Wang, S.; Tang, J.; Powers, J. (2003). Evaluation of drying technologies for retention of physical quality and antioxidants in asparagus (*Asparagus officinalis*, L.). *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 36, 507-516.

Olmeda, V. (1998). Aplicación combinada del aire caliente y microondas en el proceso de secado de frutas. Trabajo fin de carrera. Universidad Politécnica de Valencia.

Olmedilla, B. (2002). Beneficios derivados del consumo de frutas y verduras y perspectivas de futuro. *Alimentaria*, octubre, 11-19.

Ozge, S.; Sumnu, G.; Sahin, S. (2004). Bread baking in halogen lamp–microwave combination oven. *Food Research International*, 37, 489-495.

Pagan, J. (1998). Degradación enzimática y características físicas y químicas de la pectina del bagazo de melocotón. Servicio de publicaciones. Universidad de Lleida.

Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53, 1216-1219.

Pérez, A.; Sanz, C. (2001). Effect of high-oxygen and high-carbon-dioxide atmospheres on strawberry flavour and other quality traits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2370-2375.

Pérez, S.; Mazeau, K.; Hervé du Penhoat, C. (2000). The three-dimensional structures of the pectic polysaccharides. *Plant Physiology and Biochemistry*, 38, 37-55.

Piotrowski, D.; Lenart, A.; Wardzynski, A. (2004). Influence of osmotic dehydration on microwave-convective drying of frozen strawberries. *Journal of Food Engineering*, 65, 519-525.

Pitifer, L.; McLellan, M.; Van Buren, J. (1994). Analysis of pectin content and degree of polymerization in orange juice. *Food Chemistry*, 50, 29-32.

Prabhanjan, D.; Ramaswamy, H.; Raghavan, G. (1995). Microwave-assisted convective air drying of thin layer carrots. J*ournal of Food Engineering*, 25, 283-293.

Primo, E. (1997). Química de los alimentos. Editorial Síntesis, S.A. Vallehermoso, España.

Prothon, F.; Ahrné, L.; Funebo, T.; Kidman, S.; Langton, M.; Sjoholm, I. (2001). Effects of combined osmotic and microwave dehydration of apple on texture, microstructure and rehydration characteristics. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 34, 95-101.

Quezada, I. (2001). Deshidratación, jugoso negocio, [En línea]. Octubre 2001. Dirección URL: <http://www.soyentrepreneur.com/pagina.hts?N=12641>. [Consulta: 15 de diciembre de 2005].

Quiles, A. (2002). Impacto de la penetración de materiales exógenos en la microestructura del parénquima de manzana (*Malus communis*, L.). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Riba, M. (2002). Estudio de los hábitos alimentarios en población universitaria y sus condicionantes. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.

Roos, Y. (1995). Phase transitions in food. CA: Academic Press, San Diego. pp. 345.

Roos, Y.; Roininen K.; Jouppila, K.; Tuorila H. (1998). Glass transition and water plasticization effects on crispness of a snack food extrudate. *International Journal of Food Properties*, 1, 163-180.

Rosenthal, A. (2001). Textura de los alimentos: medida y percepción. Editorial Acribia. Zaragoza, España.

Rosli, H.; Civello, P.; Martínez, G. (2004). Changes in cell wall composition of three *Fragaria* x *ananassa* cultivars with different softening rate during ripening. *Plant Physiology and Biochemistry*, 42, 823-831.

Ruíz, G. (2002). Deshidratación de rodajas de naranja para la obtención de productos secos y de humedad intermedia. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Ruíz, G.; Martínez-Monzó, J.; Fito, P.; Chiralt, A. (2003). Modelling of dehydration-rehydration of orange slices in combined microwave/air drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4, 203-209.

Rumpunen, K.; Thomas, M.; Badilas, N.; Thibault, J. (2002). Validation of a combined enzymatic and HPLC method for screening of pectins in fruits of Japanese quince *(Chaenomeles japonica)*. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35, 490-496.

Senadeera, W.; Bhandari, B.; Young, G.; Wijesinghe, B. (2003). Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying. *Journal of Food Engineering*, 58, 277-283.

Severini, C.; Baiano, A.; De Pilli, T.; Carbone, B.; Derossi, A. (2005). Combined treatments of blanching and dehydration: study on potato cubes. *Journal of Food Engineering*, 68, 289-296.

Sharma, G.; Prasad, S. (2001). Drying of garlic (*Allium sativum*) cloves by microwave–hot air combination. *Journal of Food Engineering*, 50, 99-105.

Sharma, G.; Prasad, S. (2004). Effective moisture diffusivity of garlic cloves undergoing microwave-convective drying. *Journal of Food Engineering*, 65, 609-617.

Shewfelt, A.; Paynter, V.; Jen, J. (1971). Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches. *Journal of Food Science*, 36, 573-575.

Shi, X. (1994). Deshidratación osmótica a vacío: algunas aplicaciones en la conservación de frutas. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Simal, S.; Femenia, A.; Garau, M.C.; Rosselló, C. (2005). Use of exponential, Page's and difusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 66, 323-328.

Skrede, G.; Wrolstad, R.; Lea, P.; Enersen, G. (1992). Color stability of strawberry and blackcurrant syrups. *Journal of Food Science*, 57, 172-177.

Sokhansanj, S.; Singh, D.; Wasserman, J. (1984). Drying characteristics of wheat, barley and canola subjected to repetitive wetting and drying cycles. *Transactions of the ASAE*, 27, 903-906, 914.

Sopade, P.; Ajisegiri, E.; Badau, M. (1992). The use of Peleg´s equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. *Journal of Food Engineering*, 15, 269-283.

Sopade, P.; Obekpa, J. (1997). Modelling water absorption in soybean, cowpea and peanuts at three temperatures using Peleg´s equation. *Journal of Food Science*, 55, 1084-1087.

Spiazzi, E.; Mascheroni, R. (1997). Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables. Development of the simulation model. *Journal of Food Engineering*, 34, 387-410.

Spiess, W.; Beshnilian, D. (1998). Osmotic treatments in food processing. Current state and texture needs. En: Akritidis, C.; Marinos-Kouris, D.; Saravacos, G. (Eds.). *Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS´98)*. Thessloniki, Ziti Editions, volume A, 47-56.

Sumnu, G.; Turabi, E.; Oztop, M. (2005). Drying of carrots in microwave and halogen lamp–microwave combination ovens. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 38, 549-553.

Suutarinen, J.; Honkapää, K.; Heiniö, R.; Autio, K.; Mokkila, M. (2000). The effect of different prefreezing treatments on the structure of strawberries before and after jam making. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 33, 188-210.

Taiwo, K.; Angersbach, A.; Knorr, D. (2002). Rehydration studies on pretreated and osmotically dehydrated apple slices. *Journal of Food Science*, 67, 842-847.

Talens, P. (2002). Tratamientos osmóticos en la crioprotección de fresa y kiwi. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Talens, P.; Martínez-Navarrete, N.; Fito, P.; Chiralt, A. (2002). Changes in optical and mechanical properties during osmodehydrofreezing of kiwifruit. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3, 191-199.

Tanczos, I.; Schwarzinger, C.; Schmidt, H.; Balla, L. (2003). THM-GC/MS analysis of model uronic acids of pectin and hemicelluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *68-69*, 151-162.

Torreggiani, D. (1993). Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. *Food Research International*, 26, 59-68.

Torreggiani, D.; Forni, E.; Guercilena, I.; Maestrelli, A.; Bertolo, G.; Archer G.; Kennedy, C.; Bone, S.; Blond, G.; Contreras-Lopez, E.; Champion, D. (1999). Modification of glass transition temperature through carbohydrates addition: effect upon colour and anthocyanin pigments stability in frozen strawberry juices. *Food Research International*, 32, 441-446.

Torreggiani, D.; Forni, E.; Guercilena, I.; Prinzivalli, C.; Bertolo, G. (1998a). Modification of glass transition temperature through carbohydrates addition: effect on anthocyanin pigments stability of frozen strawberry juices. En: The preservation of frozen food quality and safety throughout the distribution chain, Athens Meeting, pp. 63-66.

Torreggiani, D.; Forni, E.; Maestrelli, A.; Quadri, F. (1998b). Influence of Osmotic Dehydration on Texture and Pectic Composition of Kiwifruit Slices. *Proceedings of the 11th International Drying Symposium,* volúmen A, 930-937.

Torringa, E.; Esveld, E.; Scheewe, I.; Van Den Berg, R.; Bartels, P. (2001). Osmotic dehydration as pre-treatment before combined microwave-hot-air drying of mushrooms. *Journal of Food Engineering*, 49,185-191.

Tregunno, N.; Goff, H. (1996). Osmodehydrofreezing of apples: structural and textural effects. *Food Research International*, 29, 471-479.

Turhan, M.; Sayar, S.; Gunasekaran, S. (2002). Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering*, 53, 153-159.

Vagenas, G.; Karathanos, V. (1993). Prediction of the effective moisture diffusivity in gelatinized food systems. *Journal of Food Engineering*, 18, 159-179.

Valero, E.; Villamiel, M.; Sanz, J.; Martínez-Castro, I. (2000). Chemical and sensorial changes in milk pasteurised by microwave and conventional systems during cold storage. *Food Chemistry*, 70, (1), 77-81.

Vicente, A.; Martínez, G.; Civello, P.; Chaves, A. (2002). Quality of heat-treated strawberry fruit during refrigerated storage. *Postharvest and Biology and Technology*, 25, 59-71.

Wang, J.; Xi, Y. (2005). Drying characteristics and drying quality of carrot using a two stage microwave process. *Journal of Food Engineering*, 68, 505-511.

Wong, D. (1995). Química de los alimentos: Mecanismos y teoría. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España.

Wrolstad, R.; Skrede, G.; Lea, P.; Enersen, G. (1990). Influence of sugar on anthocyanin pigment stability in frozen strawberries. *Journal of Food Science*, 55, 1064,1065-1072.

Yu, L.; Reitmeier, C.; Love, M. (1996). Strawberry Texture and Pectin Content as Affected by Electron Beam Irradiation. *Journal of Food Science*, 61, 844-846.

Zabetakis, I.; Leclerc, D.; Kajda, P. (2000). The effect of high hydrostatic pressure on the strawberry. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 48, 2749-2754.

Zudaire, G.; Yoldi, M. Frutas. Fresas y fresones. Fundación grupo Eroski, [En línea] Dirección URL: <http://frutas.consumer.es/documentos/frescas/fresa/intro.php>. [Consulta: 15 de diciembre de 2005].

VIII. ANEXO

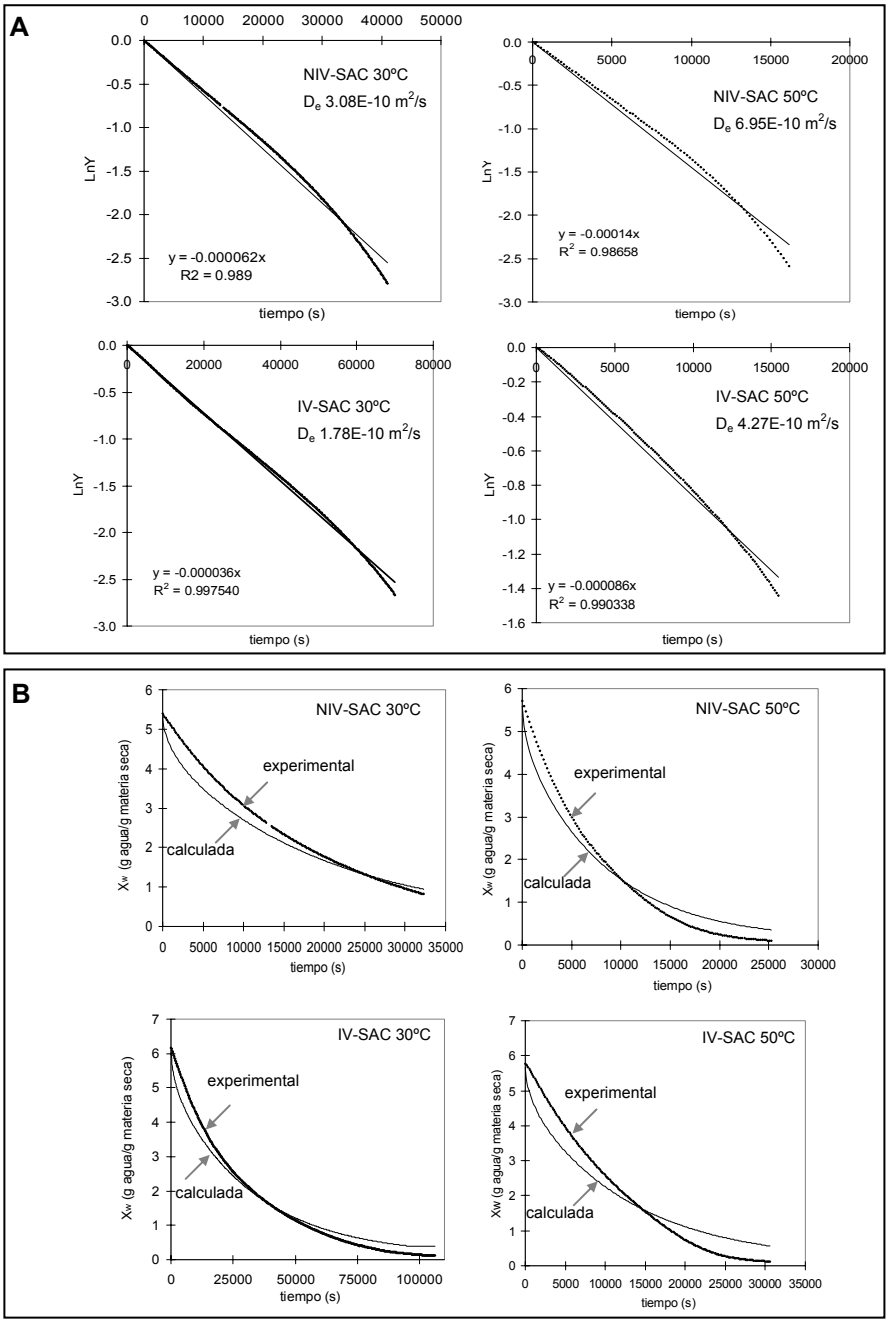


Figura 1. Ejemplo de la relación lineal entre el logaritmo neperiano de la fuerza impulsora y el tiempo de proceso (A) y de la capacidad de predicción de la humedad en función del tiempo mediante el modelo de Fick (con n=0) (B).

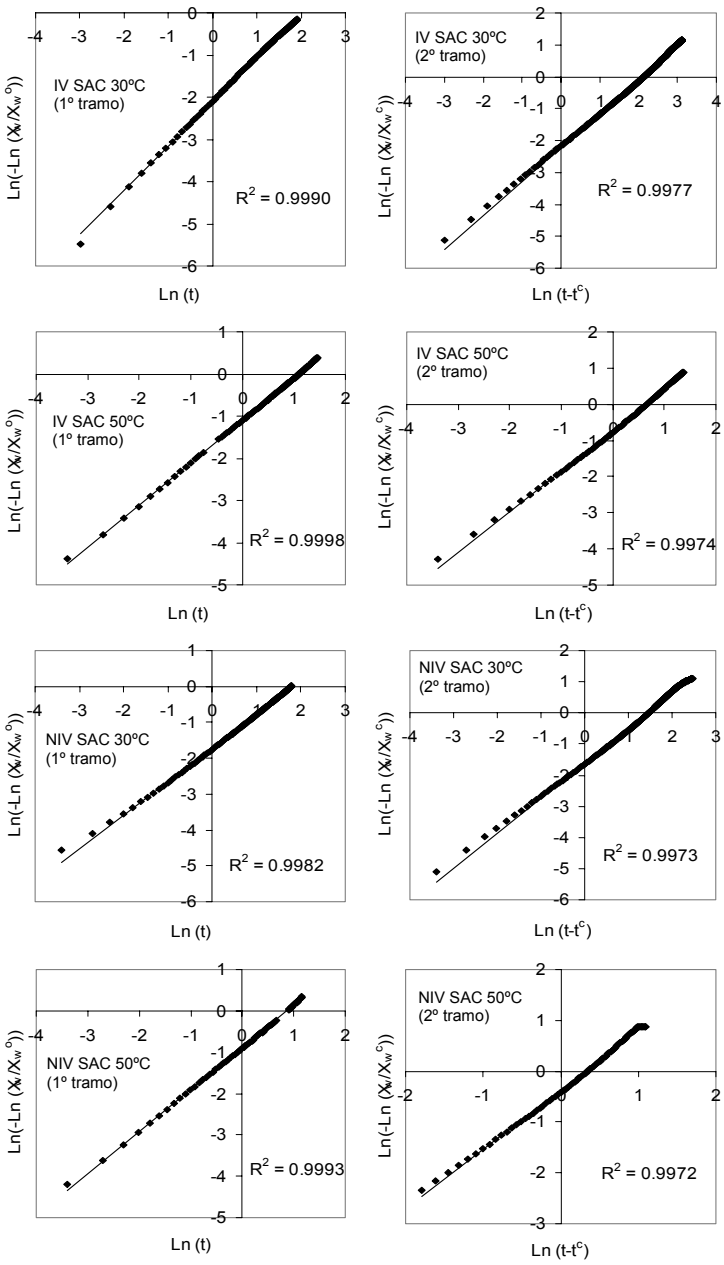


Figura 2. Ejemplos del ajuste aplicado (Modelo de Page) a las diferentes muestras deshidratadas (IV y NIV) por aire caliente (SAC). Primer tramo para $t \leq t^c$ y segundo tramo para $t > t^c$.

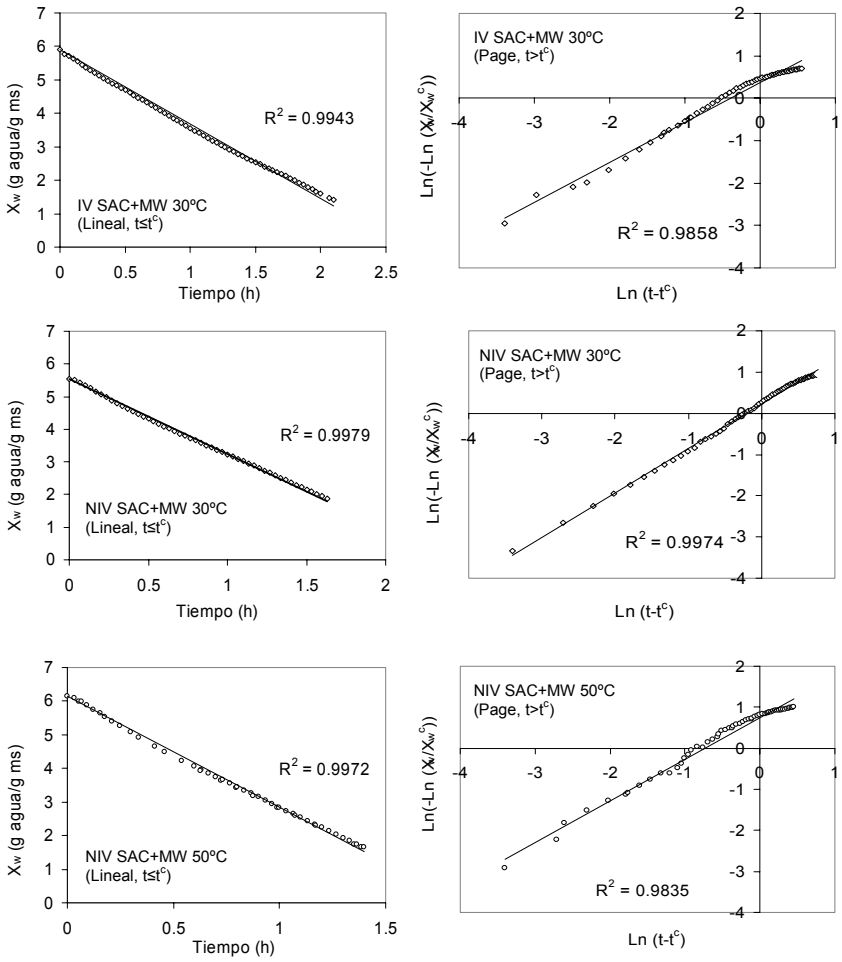


Figura 3. Ejemplos del ajuste aplicado a las diferentes muestras deshidratadas por métodos combinados (aire caliente y microondas). Para el primer tramo ajuste lineal, para $t \leq t^c$ (gráficas de la izquierda), y para el segundo tramo mediante el modelo de Page, para $t > t^c$ (gráficas de la derecha).

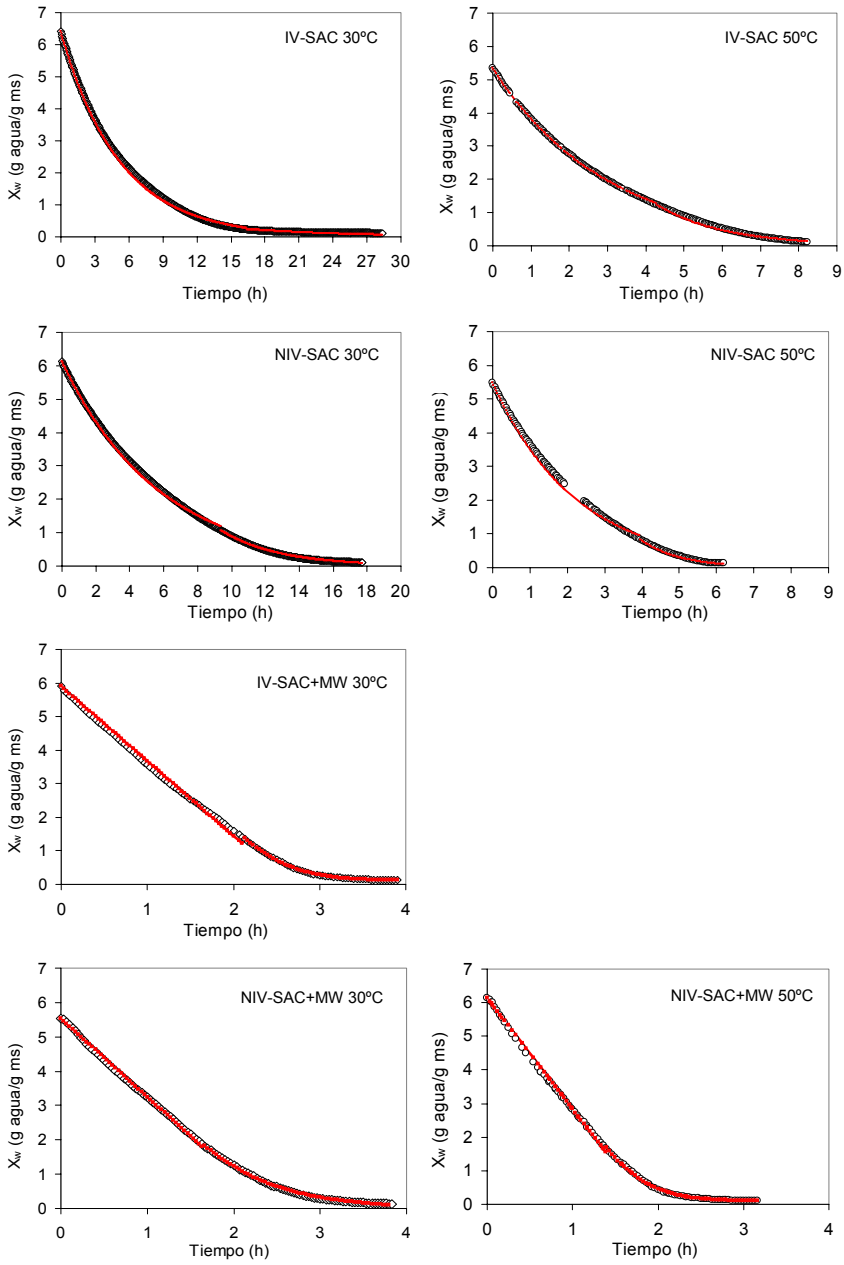


Figura 4. Ejemplos de curvas de secado experimentales (o) junto a las predichas (—) por las ecuaciones propuestos para el secado de rodajas de manzana por aire caliente (SAC) y por métodos combinados (SAC+MW).

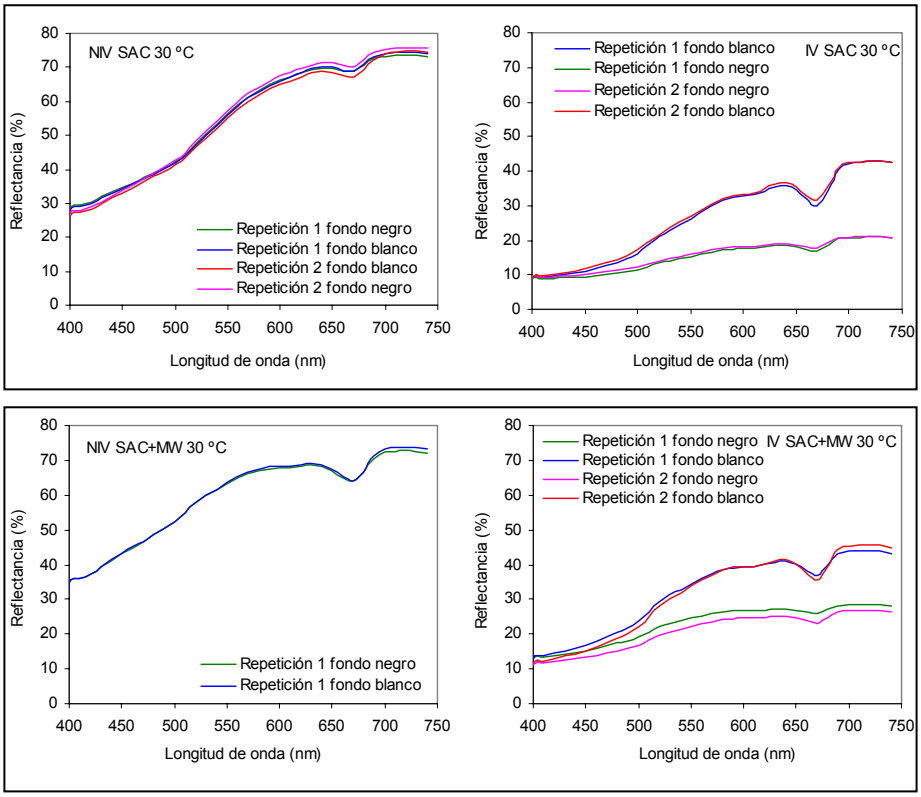


Figura 5. Ejemplos de la influencia del color del fondo de medición (fondo blanco o fondo negro) en la reflectancia de las muestras de manzana deshidratada NIV e IV en función de la longitud de onda.

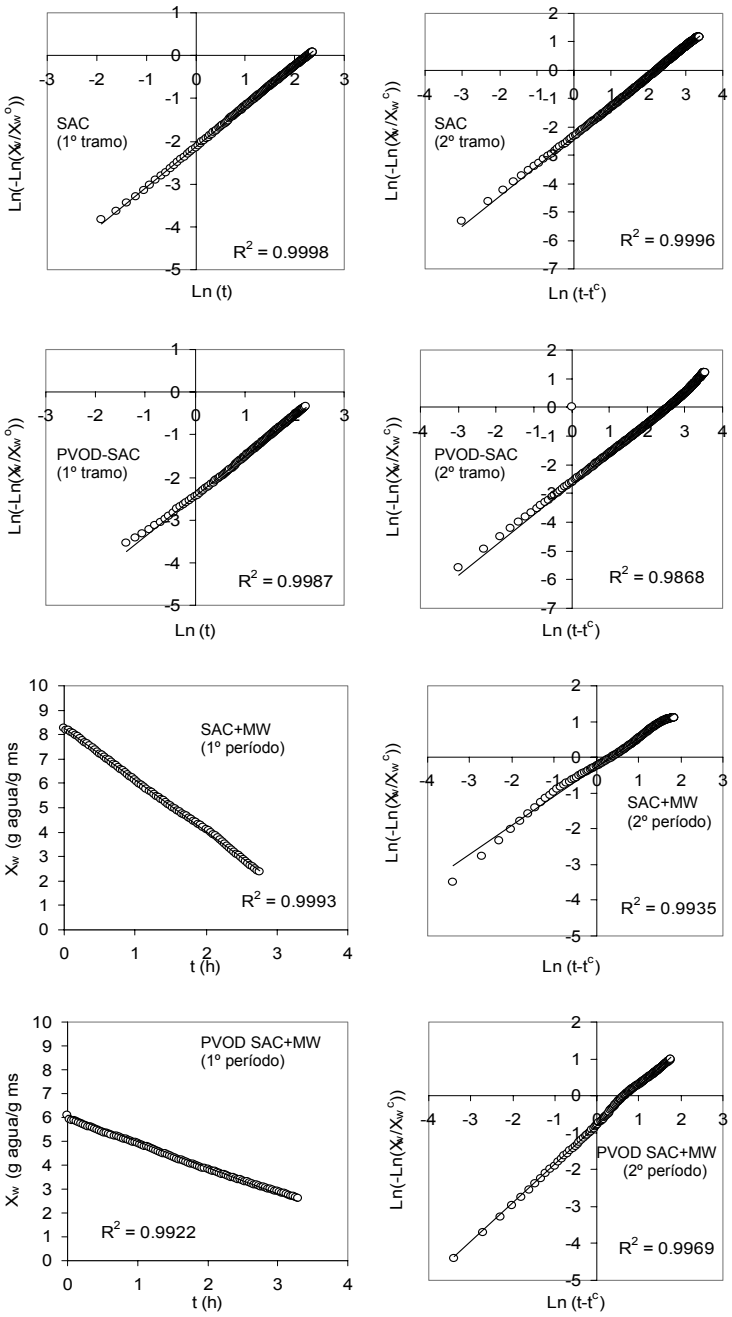


Figura 6. Ejemplos del ajuste aplicado a las muestras deshidratadas convectivamente (Modelo de Page) y a las muestras deshidratadas por métodos combinados (ajuste lineal+Modelo de Page).

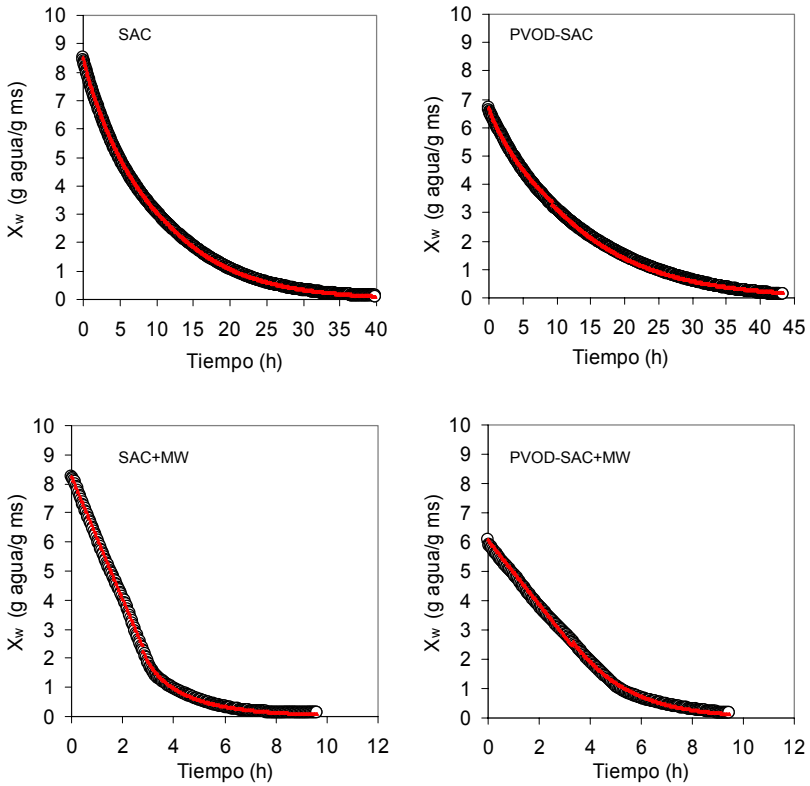


Figura 7 Ejemplos de curvas de secado experimentales (•) junto a las predichas (—) por las ecuaciones propuestas para los diferentes tratamientos de secado de fresa.

Tabla 1. Valores normalizados para el iluminante D65, observador 10º (adaptado de Gilabert, 1992).

λ	$S_{D65} * \bar{x}$	$S_{D65} * \bar{y}$	$S_{D65} * \bar{z}$
400	0.1362	0.0143	0.6126
410	0.6676	0.0690	3.0658
420	1.6453	0.1720	7.8205
430	2.3489	0.2886	11.5895
440	3.4652	0.5604	17.7552
450	3.7351	0.9010	20.0884
460	3.0666	1.3002	17.6973
470	1.9348	1.8311	13.0248
480	0.8037	2.5305	7.7035
490	0.1515	3.1766	3.8888
500	0.0359	4.3375	2.0565
510	0.3478	5.6305	1.0395
520	1.0625	6.8715	0.5475
530	2.1931	8.1133	0.2822
540	3.3874	8.6458	0.1229
550	4.7470	8.8827	0.0357
560	6.0728	8.5853	0.0000
570	7.2889	7.9241	0.0000
580	8.3653	7.1649	0.0000
590	8.5420	5.9349	0.0000
600	8.7116	5.1008	0.0000
610	7.9507	4.0721	0.0000
620	6.4667	3.0051	0.0000
630	4.6437	2.0326	0.0000
640	3.1105	1.2957	0.0000
650	1.8491	0.7415	0.0000
660	1.0539	0.4162	0.0000
670	0.5757	0.2252	0.0000
680	0.2754	0.1072	0.0000
690	0.1197	0.0465	0.0000
700	0.0591	0.0229	0.0000
	94.8137	100.000	107.3307
	X_n	Y_n	Z_n

Tabla 2. Fuerza máxima ($F_{máx}$), deformación (d), cociente fuerza-deformación ($F_{máx}$/d) y pendiente inicial (S_i) en muestras deshidratadas impregnadas (IV) y no impregnadas a vacío (NIV).

Muestra	a_w	$F_{máx}$ (N)	d $*10^3$ (m)	($F_{máx}$/d) $*10^{-3}$ (N/m)	$S_i * 10^{-3}$ (N/m)
IV-SAC 30ºC	0.00	22.8 (0.9)	2.9 (0.2)	7.9 (0.6)	11.5 (0.3)
	0.11	24.4 (1.1)	3.2 (0.3)	7.6 (1.1)	11.4 (0.2)
	0.22	20.1 (1.3)	3.2 (0.4)	6.3 (0.9)	11.1 (0.6)
IV-SAC 50ºC	0.00	24.1 (1.8)	2.9 (0.4)	8.4 (1.1)	11.6 (0.3)
	0.11	20.8 (1.1)	3.1 (0.4)	6.9 (0.9)	11.3 (0.1)
	0.22	18.8 (0.9)	3.4 (0.5)	5.6 (0.9)	10.9 (0.6)
IV-SAC+MW 30ºC	0.00	22.1 (0.7)	2.7 (0.3)	8.4 (0.9)	11.7 (0.2)
	0.11	23.1 (1.7)	2.5 (0.5)	9.7 (1.9)	11.5 (0.3)
	0.22	20.4 (1.6)	2.9 (0.5)	7.1 (1.1)	11.2 (0.5)
NIV-SAC 30ºC	0.00	12.9 (1.1)	0.9 (0.3)	14 (4)	18 (3)
	0.11	14 (2)	2.6 (0.7)	5.7 (1.8)	5.6 (1.4)
	0.22	16 (2)	3.3 (0.5)	4.9 (0.9)	3.1 (0.8)
NIV-SAC 50ºC	0.00	11.8 (1.6)	0.9 (0.3)	13 (4)	19 (4)
	0.11	10.8 (1.3)	2.4 (0.7)	5.1 (1.6)	5.7 (1.2)
	0.22	9.9 (1.8)	2.6 (0.4)	4.1 (0.9)	3.9 (0.9)
NIV-SAC+MW 30ºC	0.00	14 (2)	1.2 (0.4)	13 (4)	17 (5)
	0.11	17 (2)	2.6 (1.1)	8 (2)	9.8 (1.9)
	0.22	20 (2)	3.7 (0.4)	5.5 (0.7)	5.7 (0.9)
NIV-SAC+MW 50ºC	0.00	13.4 (1.1)	0.8 (0.3)	18 (5)	19 (4)
	0.11	18 (2)	2.6 (0.8)	8 (2)	12 (2)
	0.22	22 (4)	5.3 (0.9)	4.5 (1.2)	8.2 (0.7)

Valor entre paréntesis: desviación estándar

Tabla 3. Ejemplo de valores experimentales obtenidos durante la rehidratación de rodajas de manzana previamente deshidratada (NIV-SAC 30ºC).

Masa recipiente= 48.743 g

Masa (solución de rehidratación+recipiente)= 176.563 g

Masa $_{total}$= m_T = masa recipiente + masa (solución de rehidratación+recipiente) + masa muestra

M^o= 7.101 g

			m_T												
Tiempo (min)	$M_{muestra}$ (g)	$\Delta M_{(exp)}$	m_T^o (g)	m_T^f (g)	º BRIX	y_s^t	m_{RS}	Δm	$\Delta M_{w,L}$	$\Delta M_{w,RS}$	$\Delta M_{s,L}$	$\Delta M_{s,RS}$	ΔM_w	ΔM_s	$\Delta M_{(calc)}=\Delta M_w + \Delta M_s$
0	7.101	0.000	232.407	232.407	0.000	0.000	170.925	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	15.203	1.141	232.401	231.538	1.300	0.013	162.817	-0.863	-0.120	-1.440	-0.002	0.298	1.320	-0.300	1.020
30	18.934	1.666	231.536	229.397	1.500	0.015	158.221	-2.139	-0.417	-2.123	-0.006	0.334	1.707	-0.340	1.366
45	20.707	1.916	229.389	228.081	1.800	0.018	154.301	-1.308	-0.598	-2.732	-0.009	0.391	2.135	-0.401	1.734
60	21.971	2.094	228.076	226.471	2.000	0.020	151.724	-1.605	-0.819	-3.131	-0.014	0.427	2.312	-0.441	1.871
75	23.469	2.305	226.470	224.205	2.200	0.022	148.620	-2.265	-1.131	-3.602	-0.021	0.460	2.471	-0.481	1.989
90	25.339	2.568	224.201	223.128	2.200	0.022	144.481	-1.073	-1.279	-4.172	-0.024	0.448	2.893	-0.472	2.421
120	26.028	2.665	223.122	221.198	2.500	0.025	142.713	-1.924	-1.543	-4.475	-0.031	0.502	2.932	-0.533	2.399
150	26.608	2.747	221.196	219.318	2.600	0.026	140.207	-1.878	-1.801	-4.839	-0.038	0.513	3.039	-0.551	2.487
180	27.008	2.803	219.307	216.557	2.700	0.027	137.918	-2.750	-2.177	-5.173	-0.048	0.524	2.995	-0.573	2.422
245	28.459	3.008	216.541	214.096	2.900	0.029	133.701	-2.445	-2.512	-5.788	-0.058	0.546	3.276	-0.604	2.672
300	28.692	3.041	214.098	211.877	2.900	0.029	131.025	-2.221	-2.815	-6.154	-0.067	0.535	3.339	-0.603	2.736
360	29.282	3.124	211.874	209.209	3.000	0.030	128.211	-2.665	-3.179	-6.557	-0.079	0.542	3.377	-0.620	2.757
420	29.366	3.135	209.204	206.654	3.000	0.030	125.457	-2.550	-3.528	-6.933	-0.089	0.530	3.405	-0.619	2.786
480	29.150	3.105	206.653	202.839	3.100	0.031	123.122	-3.814	-4.048	-7.269	-0.106	0.537	3.221	-0.644	2.578

Tabla 4. Valores medios de las coordenadas de color L*, a*, b* y de las magnitudes croma (C^*_{ab}) y tono (h^*_{ab}) obtenidas por muestras rehidratadas. La tabla presenta además los valores medios obtenidos por las muestras frescas.

Muestra	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}
Fresca	71.8 (1.1) [a]	-3.8 (0.2) [a]	14.5 (1.1) [b]	15.1 (1.1) [b]	104.7 (0.4) [d]
NIV-SAC 30ºC	78.6 (0.7) [c]	-1.8 (0.2) [c]	11.2 (0.9) [a]	11.3 (0.9) [a]	98.9 (0.7) [b]
NIV-SAC 50ºC	73.8 (1.6) [a b]	-1.1 (0.2) [d]	12.9 (1.2) [a c]	13.1 (1.2) [a c]	94.7 (1.1) [a]
NIV-SAC+MW 30ºC	76 (2) [c]	-1.6 (0.2) [c]	13.4 (0.9) [b c]	13.5 (0.9) [b c]	96.7 (1.3) [a]
NIV-SAC+MW 50ºC	74.6 (0.9) [b]	-2.4 (0.3) [b]	11.1 (1.1) [a]	11.4 (1.1) [a]	102.1 (1.4) [c]
Muestra	L*	a*	b*	C^*_{ab}	h^*_{ab}
Fresca pos IV	41.5 (2.6) [a]	-1.9 (0.2) [a]	8.1 (0.6) [a]	8.2 (0.6) [a]	103.1 (0.8) [b]
IV-SAC 30ºC	47.4 (1.1) [b]	1.6 (0.4) [b]	11.2 (1.1) [b]	11.2 (0.9) [b]	83.3 (3.9) [a]
IV-SAC 50ºC	44 (3) [a b]	3.1 (0.6) [c]	11.9 (1.1) [b]	12.2 (1.1) [b]	78 (4) [a]
IV-SAC+MW 30ºC	49.9 (1.3) [c]	-1.6 (0.3) [a]	7.4 (0.6) [a]	7.6 (0.5) [a]	102 (2) [b]

Valor entre paréntesis: desviación estándar
Promedios con diferentes letras en la misma columna fueron significativamente diferentes (P<0.05)