

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA



**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS ULTRASONIDOS DE
POTENCIA EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA,
PROPIEDADES ÓPTICAS Y MECÁNICAS DURANTE EL
TRATAMIENTO PREFRITURA DE PATATA**

MÁSTER EN GESTIÓN Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

Realizado por: David Olucha Moreno

**Directoras:
Dra. Ana Belén Heredia Gutiérrez
Dra. Ana M^a Andrés Grau**

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS ULTRASONIDOS DE POTENCIA EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA, PROPIEDADES ÓPTICAS Y MECÁNICAS DURANTE EL TRATAMIENTO PREFRITURA DE PATATA

Olucha. D; Andrés A.; Heredia A.

Resumen: El uso de nuevas tecnologías en el ámbito alimentario es un objetivo cada vez más perseguido a nivel industrial, buscando una mejora en el continuo desarrollo de productos enmarcados en una óptima seguridad y calidad nutricional. En este sentido, la aplicación de ultrasonidos de potencia en algunas etapas del proceso constituye una tecnología emergente en el ámbito alimentario, cuya aplicación puede afectar significativamente sobre la cinética y el rendimiento en diversos procesos de la industria alimentaria. Entre los principales efectos, destaca el aumento en la transferencia de materia influenciada tanto por los fenómenos de cavitación como por las características del medio de propagación. El objetivo de este trabajo fue analizar la influencia del pretratamiento de inmersión sobre la transferencia de materia, color y textura, de muestras de patata utilizando como variables de proceso la intensidad de ultrasonidos, tiempo de inmersión y la concentración de cloruro sódico del medio. En la transferencia de materia, además del interés en el intercambio con los solutos del medio, resulta interesante determinar su efecto sobre la lixiviación de azúcares reductores de la patata con el objetivo de extrapolar los resultados generales hacia el posible desarrollo de un pretratamiento orientado a la reducción de acrilamida en procesos de fritura de patata. El análisis de las distintas variables estudiadas permite evaluar los cambios físico-químicos y mecánicos en las muestras de patata. Estos cambios parecen estar influenciados por el empleo de ultrasonidos a potencias y tiempos crecientes, así como por las características del medio de inmersión. Los resultados obtenidos aportan información especialmente útil para el diseño de tratamientos prefritura orientados a reducir la formación de acrilamida en procesos de fritura en aceite, prestando especial atención a las limitaciones que en algunos casos podrían aparecer a nivel organoléptico como consecuencia del daño estructural del tejido.

Palabras clave: patata, ultrasonidos, fritura, transferencia de materia, propiedades ópticas, mecánicas.

Resum: L'ús de les noves tecnologies en l'àmbit alimentari és un objectiu cada vegada més perseguit dins del món industrial, tot buscant una millora en el desenvolupament dels productes emmarcats en una òptima seguretat i qualitat nutricional. En aquest sentit, l'aplicació dels ultrasons de potencia en algunes etapes del procés constitueix una tecnologia emergent dins d'aquest àmbit, l'aplicació de la qual pot afectar significativament sobre la cinètica i el rendiment dels diversos processos de la indústria alimentària. Entre els

principals efectes, destaquen el augment en la transferència de matèria influenciat tant pels fenòmens de cavitació com per les característiques del medi de propagació. L'objectiu d'aquest treball era analitzar la influència del pretractament d'immersió sobre la transferència de matèria, color i textura, de mostres de creïlla tot utilitzant com a variables de procés factors com la intensitat d'ultrasons, temps de immersió i la concentració de clorur sòdic del medi d'immersió. En la transferència de matèria, a més de l'interès en l'intercanvi amb els soluts de la dissolució, resulta interessant determinar el seu efecte sobre la lixiviació de sucres reductors de la creïlla amb l'objectiu d'extrapolar els resultats generals cap al possible desenvolupament d'un pretractament orientat a la reducció d'acrilàmida en processos de fritura d'aquest tubèrcul. L'anàlisi de les distintes variables estudiades permet desenvolupar els canvis fisicoquímics i mecànics en les mostres de creïlla. Aquests canvis semblen estar influenciats per l'ús d'ultrasons a intensitats i temps creixents, així com per les característiques del medi d'immersió. Els resultats obtinguts aporten informació especialment útil per al disseny de tractaments prefritura orientats a reduir la formació d'acrilàmida en processos de fritura en oli, tenint en compte les limitacions que en alguns casos podrien semblar a nivell organolèptic com a conseqüència del dany estructural del teixit.

Paraules clau: creïlla, ultrasons, fritura, transferència de matèria, propietats òptiques, mecàniques.

Abstract: Using new technologies in the food sector is a goal that is pursued more and more in the industrial level, searching for an improvement in the development of the products defined by optimal security and nutritional quality. In this sense, the application of high power ultrasounds in some stages of the process is an emergent technology in the food field, and its use can significantly affect the kinetic and efficiency in different processes in the food industry. Among the main effects the increase in mass transfer stands out, influenced both by cavitation phenomena and the characteristics of the means of propagation. The aim of this thesis was analyzing the influence of the immersion pretreatment on mass, colour and texture transfer, in potato samples using as process variables the intensity of the ultrasounds, the length of immersion and the concentration of sodium chloride in the dissolution. Regarding the mass transfer, besides the importance of the exchange with the environmental solutes, it is interesting to know its effect on the leaching of the potato's reducing sugars, in order to extrapolate the general results onto a possible development of a pretreatment to reduce the acrylamide in the process of potato frying. The analysis of the different studied variables allows us to evaluate the physicochemical and mechanical changes in the potato samples. These changes seem to be influenced by the use of increasing power and length ultrasounds, as well as by the characteristic of the submersion. The results obtained give information especially useful for the design of pre-frying treatments aimed at reducing the acrylamide formation in oil frying processes, paying special attention to

the limitations that in some cases could appear at an organoleptic level as a consequence of the structural damage in tissue.

Keywords: potato, ultrasounds, frying, mass transfer, optical characteristic, mechanics.

INTRODUCCIÓN

Los ultrasonidos son ondas acústicas a una frecuencia superior a la del espectro auditivo del oído humano (~ 20 kHz). Este tipo de ondas, presentan diversas aplicaciones en la industria alimentaria en función del tipo de frecuencia utilizada, dividiéndose en ultrasonidos de energía alta o baja. Los ultrasonidos de baja energía o de señal (alta frecuencia, baja potencia) se caracterizan por frecuencias superiores a 10 kHz e intensidades por debajo de $1\text{W}/\text{cm}^2$. Este tipo de ultrasonidos se emplea para realizar medidas no destructivas de control en línea de determinadas propiedades de los alimentos tales como el índice de madurez en frutas, el grado de madurez en quesos o el espesor de grasa en canales de carne. Los ultrasonidos de alta energía o de potencia (baja frecuencia, alta intensidad) utilizan frecuencias entre 20 y 500 kHz a intensidades superiores a $1\text{W}/\text{cm}^2$. Estos últimos son muy utilizados en la tecnología de alimentos con el objetivo de acelerar la cinética de transferencia de materia principalmente pero también en la conservación de alimentos (inactivación enzimática o microbiológica) (Knorr et al., 2011). Concretamente, se han utilizado en el control de los mecanismos de cristalización, emulsificación, y combinados con la deshidratación osmótica (Awad et al., 2012). Además, según Vilku et al. (2008) el empleo de ultrasonidos podría favorecer la extracción de algunos componentes tales como los polisacáridos o ciertos compuestos bioactivos (antioxidantes).

Durante la aplicación de ultrasonidos, especialmente los de potencia, actúan diferentes mecanismos. Por un lado, tiene lugar un calentamiento progresivo por absorción específica de la energía acústica de las membranas, especialmente en las interfases. Las ondas acústicas a su paso a través de los materiales sólidos provocan, además, expansiones y contracciones rápidas y sucesivas dando lugar a lo que se conoce como *efecto esponja*. Por otro lado, la formación, el crecimiento y colapso de pequeñas burbujas generadas por gradientes de presión provocan la liberación de energía en el seno de la matriz (Mason, 1998; Alzamora et al., 2011). Este fenómeno conocido como *cavitación* podría ser útil durante el procesado de alimentos al reducir el tiempo de proceso (Mason et al., 2011). Por último, los ultrasonidos provocan una agitación violenta, ocasionando una elevada turbulencia en la interfase sólido/fluido en medios fluidos de baja viscosidad. Existen fundamentalmente, dos formas diferentes de aplicar ultrasonidos en la tecnología alimentaria, en medio gaseoso por contacto directo con los elementos vibratorios o en medio líquido por inmersión del alimento en un baño de ultrasonidos, que a su vez suele estar sumergido en un líquido. Debido a la inmersión del alimento, los ultrasonidos pueden acelerar el transporte de materia desde el medio hasta el interior del sólido y

viceversa, facilitando los intercambios de materia entre la muestra sólida y el fluido circundante, siendo interesante en procesos que implican transporte de materia (Cárcel et al., 2012). Esta tecnología puede ser aplicada tanto a alimentos sólidos (carnes, pescados, encurtidos, otros productos vegetales amiláceos, etc.) como líquidos (leche, bebidas refrescantes, etc.), como estrategia para modificar sus propiedades y lograr una mejora en la calidad del producto. En este contexto, la aplicación de ultrasonidos en pretratamientos pre-fritura podría resultar de interés con el fin de limitar la posterior formación de acrilamida en patatas fritas durante la fritura. La acrilamida es un tóxico cancerígeno de bajo peso molecular altamente hidrosoluble. Este compuesto resultado de las reacciones de Maillard, se encuentra presente en aquellos alimentos sometidos a temperaturas superiores a 120 °C durante su procesado. Las patatas fritas son una fuente predominante de acrilamida debido al elevado contenido en azúcares reductores, precursores de la formación de acrilamida, que presentan estos productos y además de su elevado consumo (Fiselier et.al, 2005). La aplicación de ciertos pretratamientos con el fin de reducir la generación de acrilamida como el escaldado (Nuñez, 2001; Haase et al., 2003; Pedreschi et al., 2005) o la inmersión en disoluciones de ácidos orgánicos, NaCl, aminoácidos, etc. (Gertz et al., 2003; Jung et al., 2003; Rydberg et al., 2003; Stadler et al., 2004; Valenzuela y Ronco, 2007) han sido ampliamente estudiados. Sin embargo, algunos de ellos dejan una huella sensorial en el alimento una vez frito además de requerirse largos tiempos de inmersión para lograr resultados satisfactorios. La aplicación de ultrasonidos durante la etapa de pretratamiento podría aumentar la efectividad del mismo al acelerar los mecanismos de transferencia de materia, aumento de la entrada del aditivo y salida de azúcares reductores de la materia prima, reduciendo a su vez el impacto sobre las propiedades organolépticas. En este contexto, el objetivo de este trabajo es analizar el efecto de las variables de ultrasonidos de potencia (tiempo y potencia eléctrica del transductor), así como de la concentración de inmersión en NaCl en una matriz sólida amilácea como la patata. Concretamente, se estudiará la influencia de estos parámetros sobre los fenómenos de transferencia de materia, propiedades ópticas y mecánicas de discos de patata sometidos a un tratamiento por inmersión en NaCl con el fin de evaluar si resulta interesante su aplicación como tratamiento pre-fritura.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

La variedad seleccionada para este estudio fue la variedad *Agria*, de tamaño medio-grande, forma ovalada y alargada, con una piel fina y carne amarilla. Se trata de una variedad ideal para fritura por la baja presencia de azúcares reductores y buen equilibrio entre el contenido de fécula y agua. Cada dos semanas, coincidiendo con el cambio de lote, se realizó un control del contenido de azúcares reductores en la materia prima debido a que las

condiciones de almacenamiento pueden afectar a este parámetro. La materia prima se adquirió periódicamente a través de un proveedor local.

Acondicionamiento de la materia prima

Las patatas se laminaron con ayuda de un cortafiambres hasta un espesor de 0,7 cm. A continuación, se obtenían cilindros de patata con la ayuda de un sacabocados de 2,5 cm de diámetro. Por tanto, las dimensiones finales de las muestras fueron de 2,5 cm de diámetro y 0,7 cm de espesor.

Metodología experimental

Los cilindros de patata se sometieron a un pretratamiento de sonicación sumergiéndolos en disoluciones de agua y NaCl al 1 y 4 % (p/p) y una relación muestra: disolución de 1:10. Asimismo, se realizó un control con agua destilada, es decir, al 0% de NaCl. Los ultrasonidos se aplicaron utilizando una sonda de 1,3 cm de diámetro conectada a un sistema de ultrasonidos (100 W y 20 kHz, Sonics & Materials Inc. Conneticut, USA). La potencia eléctrica nominal del sonicador es de 100 W y el equipo permite modificar la potencia eléctrica aplicada al transductor desde 0% hasta 100%. Se trabajó a 3 niveles de intensidad de ultrasonidos aplicando 3 niveles de potencia eléctrica al transductor (PET = 0, 50 y 100%). Para cada nivel de PET y cada concentración de sal en el medio, se ensayaron 2 tiempos de inmersión de 15 y 30 minutos. Las muestras se colocaron en *soportes* de plástico reticulado (malla) con celdas que separan los discos de patata los cuales estaban dispuestos en posición vertical a 3 cm de distancia de la sonda con la finalidad de evitar cambios en la intensidad de ultrasonidos aplicadas a las muestras, limitándose así el movimiento de las mismas provocado por la energía cinética procedente de la sonda (Fig. 1.). Una vez finalizado el pretratamiento correspondiente se extrajeron las muestras retirando el exceso de disolución con papel absorbente durante 2 segundos por ambas caras. Las variables respuesta que se determinaron después de la sonicación fueron: variación de masa total en balanza analítica, actividad de agua (a_w), contenido en humedad, azúcares reductores y NaCl, propiedades ópticas y mecánicas.

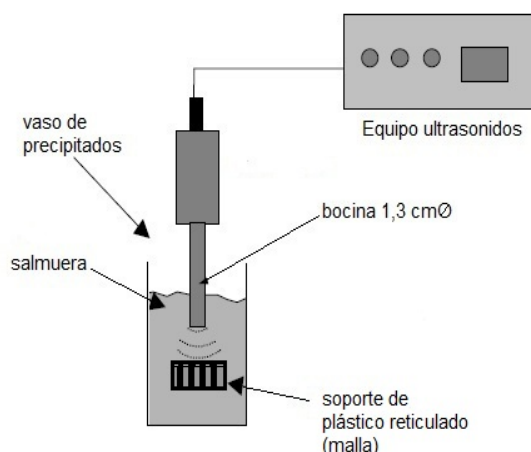


Fig. 1. Equipo de ultrasonidos (100W y 20 kHz, Sonics & Materials Inc.Conneticut,USA)

Determinación de la temperatura

Se determinó el incremento de temperatura del fluido tanto al inicio como una vez finalizado los tiempos de tratamiento con ultrasonidos aplicados a los 2 niveles de potencia eléctrica, usándose un termómetro de mercurio con una escala graduada.

Determinaciones analíticas

Las siguientes determinaciones analíticas se realizaron tanto en la materia prima como tras el tratamiento por triplicado. Para las determinaciones de contenido en humedad, azúcares reductores, NaCl y actividad de agua fue necesario desestructurar la muestra previamente. Para ello, se utilizó un homogeneizador (ULTRA-TURRAX mod.t-25) a 6000 rpm durante 30 segundos por muestra.

HUMEDAD

El contenido en humedad de las muestras se determinó de acuerdo con la norma de la A.O.A.C. nº 20.103 (1980). Según dicho procedimiento, 0,5 g de muestra, previamente triturada y homogeneizada, se depositan en un crisol de vidrio y se llevan a estufa (P-SELECTA mod.Vaciotem-T) a 60°C y presión de vacío inferior a 0,8 bares hasta peso constante (2-3 días). El contenido en humedad se determina por diferencia de pesada entre el peso de la muestra antes y después del periodo en estufa.

ACTIVIDAD DE AGUA

La determinación de actividad de agua se utilizó en un higrómetro de punto de rocío (DECAGON mod.Aqua lab 4TE, USA) a 25°C.

AZÚCARES REDUCTORES

El estudio del contenido de azúcares reductores se determinó mediante un método espectrofotométrico (Jasco Inc., modelo V-630, Tokyo, Japan). Esta técnica de oxido-reducción se basa en la capacidad de estos azúcares en reducir el ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) bajo determinadas condiciones. La reducción del DNS produce una coloración más intensa cuanto mayor es la concentración de azúcares reductores. La coloración se evidencia con la medida de la absorbancia en el espectrofotómetro.

El protocolo analítico consistió en (Ruiz y Ortiz, 2008):

- Preparación de la disolución de ácido dinitrosalicílico: a una disolución de NaOH (4,8 g de NaOH (Scharlan, Barcelona, Spain) en 60 mL de agua destilada), se le adicionan 3 g de ácido dinitrosalicílico (Panreac, Barcelona, Spain) y 150 mL de agua destilada. A la mezcla anterior se adicionan 90 g de Sal de Rochelle (L(+)) Tartrato de potasio-sodio tetrahidrato, VWR, Fontenay-sous-Bois, France) y se enrasa todo a 300 mL.
- Desestructuración de la muestras de patata: a 0,3 g de muestra se le adiciona 1 mL de agua destilada. A continuación, se añaden 2 mL de la disolución de ácido dinitrosalicílico. También se prepara el blanco al cual contiene 1mL de agua destilada y 2 mL de la disolución de ácido dinitrosalicílico.
- Calentamiento al baño maría durante 5 minutos.
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente y reposo durante 10 minutos.
- Dilución de las muestras, y el blanco, en una relación volumen muestra: agua destilada de 1:5.
- Determinación de la absorbancia a una longitud de onda a 546 nm.

El porcentaje de azúcares reductores presentes en la muestra se calculan partir de la siguiente ecuación (ecuación1):

$$\% \text{Azúcares reductores} = (\text{Absorbancia} - 0.00385) \times 1.07893 \quad (1)$$

CLORURO SÓDICO

La determinación del contenido en cloruro sódico de las muestras se llevó a cabo mediante un analizador automático de cloruros (SHERWOOD mod.926 Chloride Analyser) con un rango óptimo de medida de entre 10 y 999 mg Cl⁻/L. Con la finalidad de ajustar las concentraciones al rango de

medida del equipo, se diluyeron aproximadamente 0,125 g de muestra, previamente homogeneizada en 25 mL de agua destilada utilizando tubos de centrífuga de 30 mL de capacidad. El conjunto se centrifugó a 10.000 rpm a 4°C durante 10 min, tras los cuales se obtuvo un sobrenadante libre de sólidos en suspensión del cual se recogieron 0,5 mL para realizar la valoración. La valoración que realiza el equipo utiliza un método argentimétrico. Para ello, 0,5 mL del sobrenadante obtenido anteriormente se adicionan a una disolución tampón compuesta por ácido nítrico y ácido acético (Sherwood, Cambridge, UK) a la que previamente se le añadieron 0,5 mililitros de Cloruros estándar (Sherwood, Cambridge, UK), realizándose así un primer análisis. En el caso de que el valor fuese superior al límite de seguridad de medida máximo del analizador, se realizó una segunda dilución a partir de dicho sobrenadante que permitiera alcanzar el rango de medida del instrumento. Durante la determinación, se produce la combinación de los iones cloruro presentes en la muestra con los iones de plata generados por un par de electrodos de plata (ánodo y cátodo), formando cloruro de plata (AgCl), complejo que es mantenido en suspensión mediante un estabilizador de coloides. Cuando se agotan los iones Cl⁻ para formar AgCl, comienzan a aparecer iones Ag⁺ libres, lo que produce una variación en la conductividad de la misma. Este cambio es detectado por los sensores del equipo proporcionando un valor en mg Cl⁻/L. El contenido en NaCl (g NaCl/ g total) se calculó a partir de la ecuación 2:

$$X_t^{NaCl} = \frac{X_1 \cdot V \cdot PM_{NaCl}}{m \cdot f \cdot PM_{Cl}} \quad (2)$$

donde: x_t^{NaCl} = fracción másica de cloruro sódico (g NaCl/g); X_1 = concentración en cloruros proporcionada por el equipo (mg/L); V = volumen en el que se diluye la muestra (mL); PM_{NaCl} = peso molecular del cloruro sódico (g/mol); m = masa de muestra (g); f = factor de corrección de cambio de unidades (10^6); PM_{Cl} = peso molecular del ión cloruro (g/mol).

PROPIEDADES ÓPTICAS

La determinación de las propiedades ópticas de los cilindros de patata en cada uno de los experimentos se realizó mediante un espectrocolorímetro (MINOLTA, mod. CM-3600d, Japan) conectado a un ordenador dotado del software SpectraMagic 3.6.1. Las coordenadas del espacio de color CIEL*a*b* se obtuvieron a partir del espectro de reflectancia proporcionado por el equipo entre 400 y 700 nm con un sistema de referencia: iluminante D₆₅ y observador 10°. Previamente, el equipo fue calibrado sobre fondo negro y blanco. Las medidas se realizaron sobre una de las caras con una lente de 7 mm, tomando una medición de uno de los tres triplicados.

La toma de muestra se realizaba inmediatamente al terminar el pretratamiento de sonicación, evitando de este modo que la aparición de pardeamientos existentes al tiempo de extraer la muestra, interfiriesen en los resultados de las propiedades ópticas.

PROPIEDADES MECÁNICAS

La caracterización de las propiedades mecánicas de los cilindros de patata para cada uno de los experimentos se realizó mediante dos tipos de ensayos: de punción y de corte; haciendo uso de la prensa universal ANAME (Textura Analyser mod. TA-XT Plus). En el ensayo de punción se utilizó un punzón circular de base plana y de 2 mm de diámetro de acero inoxidable a una velocidad ensayo de 1mm/segundo y una distancia de 15 mm. La muestra fue colocada sobre una base perforada y se deformó hasta ser totalmente atravesada por el punzón (espesor de la muestra: 7mm). Se realizó por una de las caras escogida al azar a una temperatura ambiente de 21°C. En el ensayo de punción se analizó la fuerza máxima (F_{max}), expresada en Newtons, y la pendiente del tramo inicial, expresado en N/mm, obtenidos a partir de la curva tipo fuerza-deformación obtenida en el ensayo. En el ensayo de corte se utilizó una cuchilla de *Warner Bratzler* a una velocidad de ensayo de 1mm/segundo con la finalidad de provocar una deformación del 100% en la muestra. En este caso, el parámetro analizado fue la deformación de la muestra relacionada directamente con el valor del área (N·mm) bajo la curva fuerza-deformación.

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El análisis estadístico de los resultados se llevó a cabo mediante el programa Statgraphics Centurion XVI.I, realizando un Análisis de la Varianza (ANOVA) utilizando un test de comparación múltiple, con un nivel de significación del 95% ($p < 0.05$) para evaluar las diferencias entre los distintos tratamientos y condiciones de almacenamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia de la intensidad de ultrasonidos, tiempo de inmersión y concentración de NaCl de la disolución externa sobre la actividad de agua, fracción másica de agua y cloruro sódico, y variación relativa de azúcares reductores.

La figura 2 muestra los valores de actividad de agua (a_w) de muestras de patata sometidas a diferentes PET (0,50 y 100%) a diferentes tiempos de inmersión (15 y 30 minutos) en disoluciones al 0,1 y 4% de NaCl (p/p).

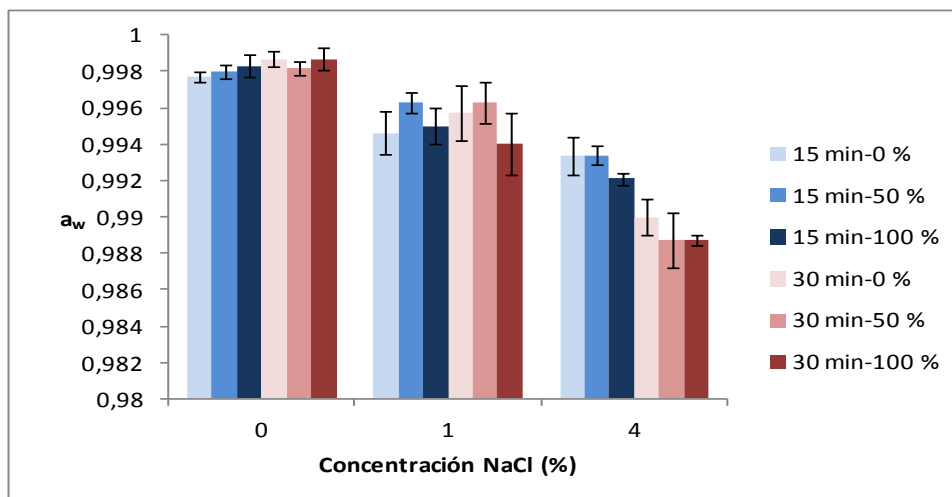


Fig.2. Valores de actividad de agua (a_w) de discos de patata sometidos a diferentes PET 0, 50 y 100 % y tiempos de aplicación (15 y 30 min) en disoluciones al 0, 1 y 4% de NaCl (p/p).

Tal y como era de esperar, la a_w disminuyó conforme aumentó la concentración del medio, como consecuencia de la salida de agua por mecanismo osmótico y entrada de sal por difusión molecular, a excepción de las muestras tratadas por inmersión en una disolución libre de NaCl que no experimentaron cambios de actividad de agua, con respecto a la materia prima. La actividad de agua de las muestras tratadas durante 30 minutos a PET del 100 % en una disolución al 4% pasó de valores de 0,9987 (0,0005) a valores de 0,9850 (0,0003) después del tratamiento. En cuanto a la influencia de la aplicación de ultrasonidos, la potencia y principalmente el tiempo de aplicación resultaron tener una influencia estadísticamente significativa sobre esta variable (tabla 1), sobretodo en el tratamiento por inmersión en NaCl al 4%.

TABLA 1. Influencia estadística de los factores: potencia, tiempo de ultrasonidos, y concentración en NaCl de la disolución, y sus interacciones, sobre las variables dependiente: fracciones másica de humedad (x^w), NaCl (x^{NaCl}), y variación relativa de azúcares reductores (x^{az}/x^{az}_0) y actividad de agua (a_w) en términos de F-ratio y nivel de significación.

FACTORES	F-RATIO			
	x^w	x^{NaCl}	x^{az}/x^{az}_0	a_w
A: PET	0,32	90,88***	2,46	3,37*
B: Tiempo inmersión	0,66	79,84***	6,99*	12,30**
C: % NaCl Disolución	20,88**	1916,78**	28,94***	127,16***
A x B	1,36	2,44	4,78*	3,15
A x C	0,77	59,12***	5,90***	2,88*
B x C	3,85*	68,38***	2,32	18,21***

* Nivel de significación superior al 95% (p -valor < 0.05), ** al 99% (p -valor < 0.01) o *** al 99.9% (p -valor < 0.001)

En la tabla 2 se recogen las fracciones másicas de humedad (x^w), cloruro sódico (x^{NaCl}), así como la variación relativa de azúcares reductores ($x^{\text{Az}}/x^{\text{Az}_0}$) de las muestras de patata sometidas al tratamiento con ultrasonidos en las diferentes condiciones experimentales. Se observa que ni la potencia de ultrasonidos ni la duración del tratamiento influyen significativamente en la humedad final de las muestras, viéndose únicamente afectada por la concentración de sal en el medio y por la interacción de esta variable con el tiempo de inmersión (Tabla 1). Esta pérdida de humedad se debe fundamentalmente al gradiente de concentración entre la disolución externa y la fase líquida del alimento (Rastogi et al., 2002). No obstante, el descenso de humedad es muy bajo con respecto a los resultados obtenidos en otras matrices vegetales sometidas también a tratamientos con ultrasonidos de potencia (Erasmus et al., 2012).

Por otro lado, se observa que la concentración de sal aumenta con la potencia acústica, el tiempo de inmersión y la concentración de sal en el medio, si bien es esta última la que más influye en las diferencias a juzgar por el valor de F-ratio (Tabla 1). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicación de ultrasonidos intensifica el transporte por difusión molecular, en este caso de sal, mientras que no se aprecian diferencias en el transporte por mecanismo osmótico como es el caso del agua.

En cuanto a la influencia de las variables de proceso sobre la lixiviación de azúcares reductores, precursor de la formación de acrilamida, y a pesar de que el ANOVA realizado arroja como resultado la influencia significativa del tiempo de inmersión y la concentración de sal en el medio, la variabilidad de los resultados obtenidos no permiten extraer ninguna conclusión consistente acerca de esta variable. Así pues, llama la atención que las muestras de patata sometidas al tratamiento por inmersión en una disolución concentrada del 4% en NaCl, presentaran valores superiores a los de las muestras sin tratar, lo que estaría asociado a un aumento en el contenido de azúcares reductores iniciales difícilmente justificable teniendo en cuenta la composición del medio de inmersión. Estos resultados podrían ser atribuidos a interferencias en la determinación espectrofotométrica de estos compuestos como consecuencia de la presencia de NaCl, dando como resultado una sobreestimación del contenido en azúcares reductores.

TABLA 2. Valores de fracciones másica de humedad (x^w), NaCl (x^{NaCl}), y variación relativa de azúcares reductores ($x^{\text{az}}/x^{\text{az}_0}$) en muestras de patata sometidos a diferentes PET (0,50 y 100%) y tiempos de inmersión (15 y 30 min) en disoluciones al 0, 1 y 4 % de NaCl (p/p).

C.disolución (%)	Tiempo (min)	P.E.T(%)	x ^w (g w/g total)	x ^{NaCl} (g NaCl/ g total)	x ^{Az} /x ^{Az} ₀
0 % NaCl	15	0	0,82 (0,02)	0,0019 (0,0003)	0,87 (0,06)
		50	0,81 (0,02)	0,0018 (0,0004)	0,69 (0,03)
		100	0,829 (0,007)	0,0019 (0,0003)	0,93 (0,13)
	30	0	0,805 (0,004)	0,0018 (0,0003)	0,76 (0,07)
		50	0,82 (0,02)	0,0017 (0,0002)	0,649 (0,118)
		100	0,80 (0,05)	0,0016 (0)	1,08 (0,05)
1% NaCl	15	0	0,79 (0,05)	0,0024 (0,000095)	1 (0,09)
		50	0,79 (0,02)	0,0021 (0,0002)	1 (0,04)
		100	0,788 (0,013)	0,0026 (0,0006)	0,82 (0,06)
	30	0	0,830 (0,016)	0,0021 (0,0003)	0,88 (0,03)
		50	0,804 (0,017)	0,0024 (0,0002)	0,87 (0,06)
		100	0,84 (0,02)	0,0038 (0,0002)	0,80 (0,19)
4% NaCl	15	0	0,80 (0,02)	0,00706 (0,00099)	1,6 (0,4)
		50	0,76 (0,02)	0,0090 (0,0003)	1,3 (0,3)
		100	0,73 (0,05)	0,0129 (0,0008)	1,09 (0,14)
	30	0	0,7437 (0,0097)	0,0099 (0,0003)	1,1119 (0,1002)
		50	0,76 (0,03)	0,014 (0,001)	1,08 (0,08)
		100	0,77 (0,05)	0,0162 (0,0007)	1,13 (0,12)

Influencia de la aplicación de ultrasonidos, tiempo de inmersión y concentración de la disolución externa sobre los flujos netos de masa, agua y cloruro sódico.

La figura 3 muestra la variación neta de masa (ΔM^o), de agua (ΔM^w) y de cloruro sódico (ΔM^{NaCl}) para cada una de las condiciones experimentales ensayadas. Dichas variaciones se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 3 y 4:

$$\Delta M^o = \frac{(Mt - M_0)}{M_0} \quad (3)$$

$$\Delta M^i = \frac{(Mt \times X^{it}) - (M_0 \times X^{i_0})}{M_0} \quad (4)$$

donde: ΔM^o = flujo neto de masa (g /g inicial de muestra), ΔM^i = flujo neto de componente (i) (g componente i ganado ó perdido/ g muestra inicial); M_t = masa total después del pretratamiento (g); M_0 = masa inicial (g); x^i_0 = fracción másica inicial del componente i (g de componente i/ g muestra); x^i_t = fracción másica del componente i después del pretratamiento (g de componente i/ g total); superíndices i: w = agua; NaCl = cloruro sódico:

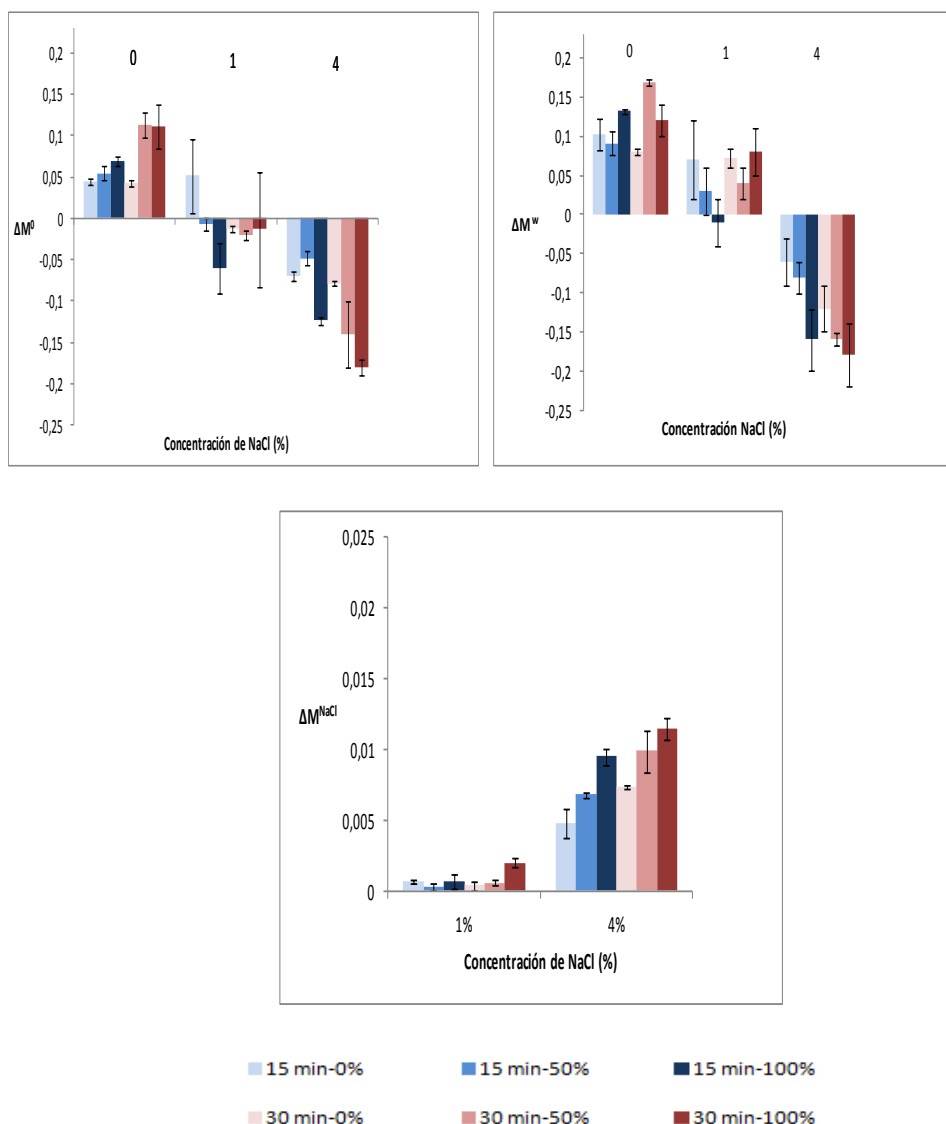


Fig.3. Variación neta de masa (ΔM^0), de agua (ΔM^w) y de cloruro sódico (ΔM^{NaCl}) en muestras de patata sometidos a diferentes PET (0, 50 y 100 %) y tiempos de inmersión (15 y 30 min) en disoluciones al 0, 1 y 4 % de NaCl (p/p).

Los flujos que se generan durante el tratamiento de inmersión están fuertemente relacionados con la concentración del medio externo, de manera que cuando se utiliza agua observamos un flujo positivo de este componente y por consiguiente un proceso de rehidratación del tejido de patata (figura 3). Dado que el medio externo está exento de solutos que puedan difundir hacia el interior de la muestra cuando se utiliza agua, la equivalencia entre la ganancia de agua y la ganancia neta de masa estaría indicando que no existe ningún otro flujo de componente durante el proceso. De los resultados obtenidos para las inmersiones con agua, se deduce la existencia de un flujo de salida de componente desde la matriz de la patata hacia el medio estimado en un $-0,04 \pm 0,02$, ya que la ganancia de agua es mayor que la ganancia neta de masa. Teniendo en cuenta los resultados poco concluyentes sobre la influencia del tratamiento en la lixiviación de

azúcares reductores, estos resultados deberían justificarse en base a la pérdida de otros sólidos solubles. En el caso de una matriz amilácea como la patata, el principal componente que se va a lixiviar es el almidón, siendo éste el 60% de la materia seca (Murniece et al., 2011). En los tratamientos con disolución del 1% de NaCl, se observa en la mayoría de los casos un proceso de rehidratación, menor que en los tratamientos con agua, y una entrada de sal pequeña, de manera que la pérdida de masa observada evidencia nuevamente la existencia de un flujo de pérdidas de sólidos solubles muy similar al caso anterior (-0.06 ± 0.02). Esta tendencia se invierte cuando se utilizan disoluciones del 4% de sal, ya que en estas condiciones el tejido se deshidrata, la entrada de sal es mayor, y no se aprecia lixiviación de sólidos solubles.

Influencia de la intensidad de ultrasonidos y tiempo de inmersión en una disolución del 4% de NaCl sobre las propiedades ópticas y mecánicas.

En la tabla 3 se recogen los valores de fuerza máxima (F_{max}), pendiente (S) y área bajo la curva presentados registrados en los ensayos de textura de muestras sin pretratamiento (fresco) y tratadas a distintos tiempos y potencia de ultrasonidos en una disolución al 4% de NaCl.

TABLA 3. Valores de fuerza máxima, pendiente y área en discos de patata sometidos a diferentes PET (0, 50 y 100 %) y tiempos de aplicación (15 y 30 min) en disoluciones al 4% de NaCl (p/p).

Tiempo (min)- PET (%)	Fmax (N)	S (N/mm)	Área (N*mm)
Fresco	9,5 (0,9)^a	5,2 (0,6)^a	131,5 (12,6)^a
15-0	7,7 (0,7) ^b	4,4 (0,6) ^b	81,8 (16,2) ^{bc}
15-50	8,0 (0,8) ^b	3,314 (0,1104) ^{cd}	69,7 (5,3) ^{bc}
15-100	5,2 (0,3) ^c	3,2 (0,4) ^d	57,8 (15,2) ^c
30-0	7,4 (0,5) ^b	3,7 (0,6) ^c	92,8 (17,9) ^b
30-50	7,9 (0,7) ^b	3,64 (0,13) ^c	75,4 (23,9) ^{bc}
30-100	2,4 (0,6) ^d	1,7 (0,4) ^e	23,2 (3,8) ^d

Tal y como se puede observar, el tratamiento de inmersión con o sin aplicación de ultrasonidos indujo una alteración de la estructura de la patata, tal y como reflejan los parámetros analizados en el ensayo de punción y de compresión. Este cambio estructural se tradujo en una disminución estadísticamente significativa de los valores de $F_{máx}$, pendiente y área con respecto a los valores característicos obtenidos para la patata fresca, dando lugar a muestras por lo general más blandas y deformables. Así, la aplicación de una PET del 100 % conllevó un importante ablandamiento de las muestras (bajos valores de $F_{máx}$), efecto que se acentuó al aumentar el tiempo de inmersión. Mientras en las muestras sometidas a una PET menor a 100 % (0 y 50 %), la pérdida de firmeza fue similar en todos los casos con independencia del tiempo y potencia aplicados, y nunca superior al 10-20%. De la misma forma, los resultados muestran que existe una diferencia

estadísticamente significativa en cuanto a la deformación, relacionada con la pendiente (S (N/mm)) y el trabajo de compresión, relacionado con el área ($N \cdot mm$), ejercido en las muestras sometidas a la máxima potencia de ultrasonidos y en función del tiempo de aplicación de dicha potencia, y las muestras sometidas a otras condiciones. Es importante matizar que si bien, el análisis estadístico no reflejó diferencias entre los valores de pendiente y área bajo la curva de las muestras sometidas al resto de condiciones (PET <100 %), el trabajo de compresión requerido para llevar a cabo un nivel de compresión dado fue superior en las muestras a las que no se aplicaron ultrasonidos (0 %). Por tanto, se puede afirmar que si bien la aplicación de una simple inmersión en NaCl induce cambios estadísticamente significativos en las propiedades mecánicas, estos cambios no son importantes si se aplican PET de medias-bajas (0-50 %). Cabe destacar que no existen datos sobre su efecto a potencias intermedias, entre 50 y 100 %, lo que podría revelar la existencia de un umbral ultrasónico a partir del cual y una vez sobrepasada la resistencia estructural de la matriz, se producirían cambios importantes en las propiedades mecánicas.

El daño ocasionado en el tejido de la patata sería consecuencia de varios factores. Por un lado, la inmersión en la disolución hipertónica al 4% NaCl, provoca una alteración gradual de las paredes celulares de la patata induciendo cambios en la estructura (Lin y Pitt, 1986; Ramana & Taylor, 1994; Hiller y Jeronimidis, 1996; Ramana et al, 1997; Álvarez et al, 2000). Por otro lado, la aplicación de ultrasonidos implica un calentamiento del medio, y en consecuencia de la muestra, por absorción específica de la energía acústica especialmente en las membranas e interfases de los biomateriales. Concretamente, en este estudio se registró un aumento de la temperatura del medio desde 7 a 38°C (en función del tiempo y potencia ultrasónica). Asimismo, los ciclos de compresión-descompresión (efecto esponja) y el conocido efecto de cavitación generados en el tejido celular alteran la matriz del alimento a la vez que aceleran los fenómenos de transferencia de materia. Esta pérdida de firmeza y aumento de la deformabilidad ya han sido observadas por otros autores (Krestine et al., 2008) y se refleja también en un aumento de la lixiviación de sólidos solubles nativos, entre ellos el almidón.

La figura 4 muestra la representación en los planos cromáticos L^*a^* y b^*a^* de los valores de las coordenadas de color L^* , a^* y b^* de discos de patata tras su inmersión en una disolución de NaCl al 4% (p/p) y aplicación de ultrasonidos.

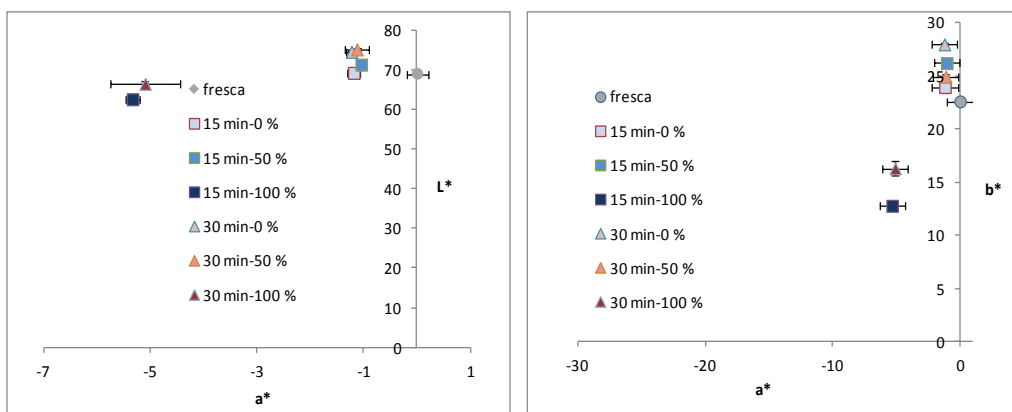


Fig. 4. Situación colorimétrica de las muestras de discos de patata en los planos cromáticos L^*a^* y b^*a^* tras ser sometidos a diferentes PET (0, 50 y 100%) y tiempos de aplicación (15 y 30 min) en disoluciones al 4 % de NaCl (p/p).

De forma general, se puede afirmar que el tratamiento con ultrasonidos afectó al color inicial de las muestras únicamente cuando se aplicó una PET del 100 %. Se produjo una ligera pérdida de luminosidad, aunque esta variación no resultó ser estadísticamente significativa según la ANOVA realizada. Estas condiciones de ultrasonidos (100 %) causaron, además, una disminución de los valores de a^* y b^* , indicando un viraje de color desde el amarillo nativo hacia el verde. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicación de ultrasonidos a PET del 100 % modifican las propiedades ópticas si bien no se observan cambios significativos a potencias inferiores (50 %). Estos cambios en los parámetros a^* y b^* para las muestras tratadas a la máxima potencia, dieron como resultado un pérdida de pureza de color (disminución de los valores de C^* con respecto a la muestra fresca) y un aumento del tono (h^*). A pesar de no existir información acerca del efecto de las ultrasonidos como tratamiento prefrutura sobre el color de las muestras ya fritas, algunos autores sostienen que un pretatamiento de escaldado y/o inmersión en disoluciones de NaCl mejora sustancialmente el color de las patatas tras la fritura (Santis et al. 2007; Pedreschi et al. 2007).

CONCLUSIÓN

Existe una clara influencia de la potencia ultrasónica y el tiempo de inmersión sobre los cambios de composición de patata pretratada con disoluciones de NaCl al 1 y 4%, observándose una pérdida de masa, humedad y actividad de agua, así como un aumento de la cantidad de NaCl conforme se incrementa la concentración de la disolución del medio y la duración y la potencia de ultrasonidos aplicada. En cuanto a la textura, se observó una pérdida de firmeza reflejada en los valores de F_{max} , pendiente y área bajo la curva, donde se produjo un importante ablandamiento de la muestra, especialmente acentuada en las muestras sometidas al nivel más alto de ultrasonidos ensayado. Un efecto similar se observó en el color, registrándose un incremento en la palidez de las muestras y un cambio hacia tonalidades amarillo-verdosas, si bien estos cambios únicamente se

evidenciaron cuando se aplicó el nivel más alto de potencia acústica. Estos resultados, reflejan una serie de cambios físico-químicos y mecánicos en las muestras de patata, influenciados por el empleo de ultrasonidos a potencias y tiempos crecientes, así como las características del medio de inmersión. Los resultados obtenidos aportan información especialmente útil para el diseño de tratamientos prefritura orientados a reducir la formación de acrilamida en procesos de fritura en aceite, prestando especial atención a las limitaciones que en algunos casos podrían aparecer a nivel organoléptico como consecuencia del daño estructural del tejido.

REFERENCIAS

- Alvarez, M. D., Saunders, D. E. J., & Vincent, J. F. V. (2000). Effect of turgor pressure on the cutting energy of stored potato tissue. *European Food Research and Technology*, 210(5), 331–339.
- Alzamora, S. M., Guerrero, S. N., Schenk, M., Raffellini, S., & López-Malo, A. (2011). Inactivation of microorganisms. *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*, 321–343.
- Awad, T.S. H.A. Moharram, O.E. Shaltout, D. Asker, M.M. Youssef (2012). Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, Volume 48, Issue 2, 410-427.
- Cárcel, J.A. J.V. García-Pérez, J. Benedito, A. Mulet (2012). Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. *Journal of Food Engineering*, Volume 110, Issue 2, 200-207
- Erasmus Herman-Lara, Cecilia E. Martínez-Sánchez, Hermelinda Pacheco-Angulo, Roselis Carmona-García, Héctor Ruiz-Espinosa, Irving I. Ruiz-López (2012). Mass transfer modeling of equilibrium and dynamic periods during osmotic dehydration of radish in NaCl solutions. *Food and Bioproducts Processing*.
- Fiselier K., Hartman A., Fiscalini A., Grob K. (2005). Higher acrylamide contents in French fries prepared from “fresh” prefabricates. *Eur. Food Res. Technol.*, 221, 376– 381.
- Franco Pedreschi, Pedro Moyano, Natalie Santis, Romina Pedreschi. (2007). Physical properties of pre-treated potato chips. *Journal of Food Engineering*, Volume 79, Issue 4, (1474-1482).
- Gertz, C., Klostermann, S. & Kochhar, P. (2003). Deep frying: the role of water from food being fried and acrylamide formation. *Oléagineux Corps Gras Lipides*, 10(4), 297-303.
- Haase, U.N., Matthaus, B. & Vosmann, K. (2003). Acrylamide formation in foodstuffs - Minimising strategies for potato crisps. *Deutsche Lebensm. Rund*, 99(3), 87-90.
- Hiller, S., & Jeronimidis, G. (1996). Fracture in potato tuber parenchyma. *Journal of Materials Science*, 31(11), 2779–2796.
- Ida Krestine Straadt, Anette Kistrup Thybo, Hanne Christine Bertram. (2008). NaCl-induced changes in structure and water mobility in potato tissue as determined by CLSM and LF-NMR. *LWT - Food Science and Technology*, Volume 41, Issue 8, (1493-1500)
- Jung, M.Y., Choi, J. & Ju, J.W. (2003). A novel technique for limitation of acrylamide formation in fries and baked corn crisps and in French fries. *Journal food science*, 68(4), 1287-1290.
- Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., & Lee, D. U. (2004). Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science & Technology*, 15(5), 261–266.
- Lin, T. T., & Pitt, R. E. (1986). Rheology of apple and potato tissue as affected by cell turgor pressure. *Journal of Texture Studies*, 17(3), 291–313.
- Mason, T. J. (1998). Power ultrasound in food processing—The way. *Ultrasound in food processing*, 105.
- Mason, J., Chemat, F., & Vinatoru, M. (2011). The extraction of natural products using ultrasound or microwaves. *Current Organic Chemistry*, 15(2), 237–247.

- Nathalie Santis, Fernando Mendoza, Pedro Moyano, Franco Pedreschi, Petr Dejmek (2007). Soaking in a NaCl solution produce paler potato chips. *Food Science and Technology*, Volume 40, Issue 2, (307-312)
- Núñez H. 2001. Calidad en la producción de papas fritas. En: Hurtado ML. Presente y perspectivas de la industria de snacks en Chile. *Publicaciones Miscelaneas Agrícolas No 50*. Santiago, Chile. 41-48.
- Pedreschi, F., Moyano, P., Kaack, K. & Granby, K. (2005). Colour changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Research International*, 38, 1-9.
- Ramana, S. V., & Taylor, A. J. (1994). Effect of turgor pressure on dynamic rheological properties of carrot tissue. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 31(3), 236–237.
- Ramana, S. V., Stengel, E., Wolf, W., & Spiess, W. E. L. (1997). A simple technique to improve the firmness of cooked potato tissue. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74(3), 340–346.
- Rastogi, N.K. K.S.M.S. Raghavarao, K. Niranjana, D. Knorr (2002). Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Trends in Food Science & Technology* Volume 13, Issue 2, (48-59).
- Rydberg, P., S. Eriksson, E. Tareke et al. (2003). Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7012–7018.
- Stadler, R.H. & Scholz, G. (2004). Acrylamide: an update on current knowledge in analysis, levels in food, mechanisms of formation, and potential strategies of control. *Nutrition Reviews*, 62, 449–467
- Valenzuela R., Ronco A.M. (2007). Acrilamida en los alimentos. *Revista Chilena de los Alimentos*, Vol. 34, N°1, Marzo 2007
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., & Bates, D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(2), 161–169.