

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Instituto de Ingeniería de Alimentos Para el Desarrollo



RELACIONES AGUA-SOLUTOS-MATRIZ INSOLUBLE EN ALGUNOS SISTEMAS ALIMENTARIOS

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Maria Creu Chenoll Cuadros

Dirigida por:
Dr. Pedro Fito Maupoey
Dra. Noelia Betoret Valls

Valencia, Junio de 2008

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Instituto de Ingeniería de Alimentos Para el Desarrollo



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

EL **Dr. PEDRO FITO MAUPOEY**, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD Y LA **Dra. NOELIA BETORET VALLS**, PROFESORA TITULAR DE ESCUELA UNIVERSITARIA, PERTENECIENTES AL INSTITUTO DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO,

CONSIDERAN: que la memoria titulada **RELACIONES AGUA-SOLUTOS-MATRIZ INSOLUBLE EN ALGUNOS SISTEMAS ALIMENTARIOS** que presenta **Dña. María Creu Chenoll Cuadros**, para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia, y que ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, de la Universidad Politécnica de Valencia, reúne las condiciones adecuadas para constituir su tesis doctoral, por lo que **AUTORIZAN** a la interesada para su presentación.

Valencia, 24 de Junio de 2008

Fdo. Dr. Pedro Fito Maupoey

Fdo. Dra. Noelia Betoret Valls

*Para la libertad sangro, lucho,
pervivo.*

*Para la libertad, mis ojos y mis manos,
como un árbol carnal, generoso y cautivo,
doy a los cirujanos.*

*Para la libertad, siento más corazones
que arenas en mi pecho dan espuma a mis venas;
y entro en los hospitales, y entro en los algodones,
como en las azucenas.*

*Porque donde unas cuencas vacías amanezcan,
ella pondrá dos piedras de futura mirada,
y hará que nuevos brazos y nuevas piernas crezcan
en la carne talada.*

*Retoñarán aladas de savia sin otoño,
reliquias de mi cuerpo que pierdo en cada herida;
porque soy como el árbol talado que retoño:
aún tengo la vida.*

(Miguel Hernández)

En primer lugar, quisiera expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. Pedro Fito Maupoey, y la Dra. Noelia Betoret por la confianza que siempre han depositado en mí.

Agradecer también a Pedro J. y Ana Andrés por tener su ayuda siempre que la he necesitado, y a Ángel por iniciarme en este camino.

Quiero dar las gracias a todo el personal técnico y administrativo que en un momento u otro han colaborado en la realización del presente trabajo.

Gracias a Marta por su gran apoyo, y a mis compañeros del día a día, como son: Adriana, Ana H., Carolina, Celia, Cristina, Dafna, Diana B., Diego, Jose, Laura, Lorena A., Lucía, Luís M., María M., Marisa, Miguel, Ruth...

A mis "proyectandos" María José y Enric, porque una parte de culpa de esta tesis también os corresponde a vosotros.

A mi familia, por apoyarme y ayudarme siempre. A mi madre, Empar, Quique y Lluís. A Joan, gracias a quien ahora vivo más serena. Y por último, dedicar esta tesis y todo mi trabajo a quien más orgulloso estará de mí en estos momentos, esté donde esté..

Gracias...

RESUMEN

Una gran parte de los alimentos estructurados pueden considerarse, de forma simplificada, constituidos por tres componentes: una matriz insoluble (que puede ser, por ejemplo, proteica, o compuesta por carbohidratos), agua y una serie de sólidos solubles (añadidos o no). Las relaciones de estos componentes entre sí, sus interacciones, y el modo en que varían durante determinados procesos industriales son factores que condicionan sus propiedades, tales como nutricionales y de calidad sensorial del producto final.

Hasta ahora, los modelos usados para la descripción de estos alimentos dentro de la Industria Alimentaria se basan en una excesiva simplificación de su estructura, considerándolos formados por una, o a lo sumo dos fases, homogéneos e isótropos. Dentro de este panorama, **la metodología SAFES (Systematic Approach to Food Engineering Systems)** ha surgido como una herramienta para describir las **relaciones estructura-propiedad en los alimentos y su relación con los procesos**, reconociendo un nivel de complejidad adecuado, en cuanto a sus fases, componentes y estado termodinámico.

En la presente Tesis Doctoral, se ha realizado un análisis de las relaciones **estructura-propiedad-proceso** en alimentos con estructura basada en una matriz proteica (carne y queso), o basada en una matriz de carbohidratos (raíz de yuca y garbanzo), en relación a procesos de adsorción/desorción de agua, secado, deshidratación osmótica, rehidratación y cocción.

Durante este trabajo se ha analizado la complejidad estructural de los alimentos utilizados, mediante el uso de herramientas adecuadas (SAFES), así como su comportamiento durante los procesos, obteniendo los correspondientes modelos matemáticos. Se ha validado

el modelo propuesto por Fito *et al.* (2001) para sistemas cárnicos salados además de desarrollarse un modelo termodinámico de predicción de la a_w en quesos. Se ha estudiado el proceso de deshidratación en tejido de yuca, observándose un peculiar comportamiento de esta raíz, con respecto a otros sistemas amiláceos. Finalmente, se han interpretado los resultados obtenidos en los estudios de rehidratación y posterior cocción de garbanzos, identificando los mecanismos que actúan y la forma en que se acoplan, así como las cinéticas correspondientes. Por ejemplo, en la operación de rehidratación de garbanzos se ha identificado un “frente de avance de humedad” (tanto a nivel macroscópico como microscópico) estableciendo, en base a sus características finales de calidad, un tiempo de rehidratación/cocción óptimo.

RESUM

Una gran part dels aliments estructurats es poden considerar, d'una manera simplificada, constituïts per tres components: una matriu insoluble (que pot ser, per exemple, proteica, o composta per carbohidrats), aigua i una sèrie de sòlids solubles (afegits o no). Les relacions d'aquests components entre si, les seues interaccions, i la manera com varien durant determinats processos industrials són factors que condicionen les seues propietats, com les nutricionals i de qualitat sensorial del producte final.

Fins ara, els models emprats per a la descripció d'aquests aliments dins de la Indústria Alimentària es basen en una excessiva simplificació de la seua estructura, considerant-los formats per una, o com a molt dos fases, homogenis i isòtrops. Dins d'aquest panorama, la metodologia **SAFES (Systematic Approach to Food Engineering Systems)** ha sorgit com a una ferramenta per descriure les **relacions estructura-propietat en els aliments i la seua relació en els processos**, reconeixent un nivell de complexitat adient, en quant a les seues fases, components i estat termodinàmic.

En la present Tesi Doctoral, s'ha realitzat un anàlisi de les relacions **estructura-propietat-procés** en aliments amb estructura basada en una matriu proteica (carn i formatge), o basada en una matriu de carbohidrats (arrel de iuca i cigró), en relació a processos d'adsorció/desorció d'aigua, assecatge, deshidratació osmòtica, rehidratació i cocció.

Durant aquest treball, s'ha analitzat la complexitat estructural dels aliments emprats, mitjançant l'ús de ferramentes adients (SAFES), així com el seu comportament durant els processos, obtenint-ne els corresponents models matemàtics. S'ha validat el model proposat per

Fito *et al.*, (2001) per a sistemes carnis salats, a més de desenvolupar-se un model termodinàmic de predicció de l' a_w en formatges.

S'ha estudiat el procés de deshidratació en teixit de iuca, observant-ne un peculiar comportament d'aquesta arrel, en comparació en altres sistemes amilacis. Finalment, s'han interpretat els resultats obtesos als estudis de rehidratació i posterior cocció en cigró, identificant els mecanismes que actuen i la forma en la que s'acoplen, així com les cinètiques corresponents. Per eixemple, en l'operació de rehidratació de cigró s'ha identificat un "front d'avanç d'humitat" (tant a nivell macroscòpic com microscòpic), establint, en base a les seues característiques finals de qualitat, un temps de rehidratació/cocció òptim.

ABSTRACT

A great part of structured foods can be considered, in a simply way, as constituted by an insoluble matrix (which can be composed, for instance, for protein or carbohydrates), water and some soluble solids (added or not). The relationships between these components, their interactions, and the way they change along some industrial processes are factors that can determine their properties.

Up to now, the models used for the description of these foods inside the Food Industry are based in too many simplifications about their structure; foods are considered as one-phase, homogeneous and isotropous. Under this view, **SAFES (Systematic Approach to Food Engineering Systems) methodology** has came up as a tool for describing **structure-property relationships in foods** and their connection with the processes, with a suitable level of complexity, in terms of their phases, components and thermodynamic state.

In the present Thesis, an analysis of the **structure-property-process** relationships in foods with a structure composed by protein (meat and cheese), or composed by carbohydrates (cassava and chickpea), related with adsorption/desorption processes, drying, osmotic dehydration or rehydration followed by cooking has been done.

During this work, the structural complexity of the used foods has been analized, by means of suitable tools (SAFES), as well as their behavior during the processes, obtaining the corresponding mathematical models. The model proposed by Fito *et al.* (2001) has been validated for salted meat systems. Moreover, a thermodynamic model for the prediction of water activity in cheese has been developed.

The dehydration process in cassava has been studied, being noticed a distinctive behavior of this root compared with other starchy

systems. Finally, the results obtained in chickpea rehydration/cooking studies have been analyzed, identifying the mechanisms which act and the way they are coupled, as well as the corresponding kinetics. For instance, in chickpea rehydration, a “moisture advance front” has been identified (in a macroscopic and a microscopic level), being established, in the base of its final quality traits, the optimum rehydration/cooking time.

ÍNDICE GENERAL

1.INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia del agua en los alimentos	1
1.2 Termodinámica del agua en sistemas complejos	3
1.2.1 Potencial químico del agua (μ_w)	3
1.2.2 Actividad del agua (a_w)	4
1.2.2.1 Factores que afectan a la a_w	5
1.2.2.2 Métodos de medida de la a_w	6
1.2.3 Transiciones de fase en alimentos	8
1.2.3.1 Transiciones de primer orden.	9
1.2.3.2 Transiciones de segundo orden.	9
1.2.3.3 Transiciones de fase características del almidón.	10
1.2.3.4 Análisis de transiciones de fase mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	12
1.2.4 Determinación de la estabilidad de los alimentos	14
1.2.4.1 Relación calidad- a_w . Influencia de la a_w en ciertas reacciones en alimentos	15
1.3 Procesos de deshidratación/rehidratación en alimentos.	19
1.3.1 Procesos de deshidratación en alimentos	19
1.3.2 Contracción durante el secado de alimentos. Influencia de las variables de secado	25
1.3.3 Procesos de rehidratación en alimentos	26
1.4 Isotermas de sorción de agua	27
1.4.1 Histéresis en alimentos	32
1.4.2 Aplicaciones de las isotermas de sorción	35
1.4.2 Modelización de las isotermas de sorción	36
1.5 La metodología SAFES	37
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	41
2.1 Objetivos	41
2.1.1 Objetivo general	41
2.1.2 Objetivos específicos	41

2.2 Plan de Trabajo	42
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	47
3.1 Materia prima	47
3.1.1 Yuca (<i>Manihot sculenta</i>)	47
3.1.2 Garbanzo (<i>Cicer arietinum</i> L.)	48
3.2 Determinación de propiedades fisicoquímicas	49
3.2.1 Determinación de la humedad	49
3.2.2 Determinación de los sólidos solubles	50
3.2.3 Determinación de la a_w	52
3.2.4 Determinación de volumen, excentricidad y superficie en garbanzo	53
3.2.5 Determinación de la densidad en garbanzo	54
3.3 Análisis calorimétrico (DSC)	55
3.4 Observaciones microestructurales mediante Cryo-SEM	57
3.5 Ensayos de propiedades mecánicas	58
3.6 Obtención de isothermas de sorción de agua	60
3.6.1 Obtención de isothermas de desorción de agua en tejido de yuca	60
3.6.2 Obtención de isothermas de adsorción de agua en tejido de yuca	61
3.6.3 Obtención de isoterma de sorción de agua en garbanzo	62
3.6.4 Modelización de las isothermas de adsorción y desorción de agua	64
3.7 Estudio de los cambios asociados al secado por aire caliente de láminas de yuca	65
3.8 Relaciones matriz-agua-soluto en yuca durante procesos de deshidratación osmótica	66
3.8.1 Estudio de la deshidratación osmótica de yuca con sacarosa	66
3.8.2 Estudio de la deshidratación osmótica de yuca con NaCl	67
3.9 Experimentos de rehidratación y cocción en garbanzo	68
3.9.1 Rehidratación de garbanzo	68
3.9.2 Cocción de garbanzo	69
4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA COMENTADA DE MODELOS PROPUESTOS PARA ISOTERMAS	71

5. ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES PROTEÍNA-AGUA-SOLUTO	95
5.1 Introducción al modelo termodinámico. Antecedentes.	95
5.1.1 Descripción del sistema agua-proteína-NaCl en sistemas cárnicos salados en procesos de adsorción/desorción de agua	97
5.2 Resultados	109
5.2.1 Aplicación del modelo termodinámico propuesto a diversos sistemas agua-proteína-soluto en carne	109
5.2.2 Estudio de la influencia de la temperatura en las relaciones agua-matriz-sólido soluble mediante el modelo de Fito <i>et al.</i>	114
5.2.3 Aplicación práctica de la metodología SAFES al estudio de las interacciones agua-NaCl-proteína durante procesos de desorción de agua a diversas temperaturas	118
5.2.4 Aplicación del modelo termodinámico propuesto a diversos sistemas agua-proteína de queso-soluto	143
5.2.4.1 Desarrollo de un modelo general para la predicción de la a_w en queso	146
5.2.4.2 Estudio del reparto de agua y NaCl en sistemas queseros	162
5.2.5 Estudio de sistemas matriz-sacarosa mediante el modelo termodinámico propuesto	169
5.3 Conclusiones y Recomendaciones	175
6. ESTUDIO DE LAS RELACIONES AGUA-MATRIZ EN LA REHIDRATACIÓN Y COCCIÓN DE GARBANZO	179
6.1 Introducción	179
6.1.1. Descripción botánica y variedades del garbanzo	179
6.1.2. Anatomía del fruto y la semilla de garbanzo.	180
6.1.3. Composición química del garbanzo	181
6.1.4. Consumo y comercio	182
6.1.5 El proceso de rehidratación y cocción en garbanzo	183
6.1.5.1 La rehidratación	183
6.1.5.2 La cocción	185
6.1.6. Aspectos de calidad en el procesado del garbanzo	186
6.2 Resultados	188

6.2.1 Introducción sobre la aplicación del método SAFES al análisis del proceso de rehidratación y cocción de garbanzos. Definición del espacio de las fases estructuradas, los componentes y los estados de agregación	188
6.2.2 Análisis experimental de la operación de rehidratación. Efecto sobre las propiedades mecánicas	191
6.2.2.1 Caracterización de la materia prima	191
6.2.2.2 Comprobación de balances	193
6.2.2.3 Estudio macroscópico de la operación de rehidratación	195
6.2.2.4 Análisis microestructural de la operación de rehidratación	202
6.2.2.5 Análisis de la hidratación de la cubierta en garbanzo mediante ensayos de punción	216
6.2.3 Estudio de las interacciones agua-solutos-matriz insoluble a lo largo del proceso de rehidratación	224
6.2.4 Análisis experimental de la operación de cocción. Efecto sobre las propiedades mecánicas	228
6.2.5 Análisis de los puntos críticos y las etapas de cambio en las operaciones de rehidratación y cocción: matriz del proceso	240
6.2.6. Construcción de las matrices descriptivas y de cambio	245
6.3 Conclusiones	255
7. ESTUDIO DE LAS RELACIONES AGUA-MATRIZ-SOLUTO EN TEJIDO DE YUCA (<i>Manihot sculenta</i>).....	257
7.1 Introducción	257
7.1.1 La yuca como alimento básico	257
7.1.2. Descripción de la raíz de yuca	258
7.1.3 Composición química y valor nutritivo de la raíz de yuca.	260
7.1.4 Aspectos antinutricionales de la yuca: contenido en ácido cianhídrico (HCN)	262
7.1.5 El almidón de yuca	263
7.1.6 Comercio y usos de la yuca	264
7.2 Resultados y discusión	266
7.2.1 Caracterización fisicoquímica de la materia prima	266

7.2.2 Estudio de la metodología para la determinación de humedad en tejido de yuca	267
7.2.3 Deshidratación por aire caliente a baja temperatura	269
7.2.4 Relaciones humedad-actividad de agua. Isotermas de sorción	271
7.2.4.1 Determinación de isotermas de adsorción y desorción de agua a 10°C, 30°C y 50°C	271
7.2.4.2 Modelización de las isotermas de sorción de agua	276
7.2.5 Análisis del efecto de la temperatura en el fenómeno de desorción de agua en yuca. Calor isostérico de desorción de agua	280
7.2.5.1 Humedad de monocapa	280
7.2.5.2 Propiedades termodinámicas	282
7.2.6 Estudio de la deshidratación osmótica de yuca	294
7.2.7.1 Comprobación de balances	294
7.2.7.2 Evolución de la composición de la yuca durante la deshidratación osmótica con sacarosa	296
7.2.7 Estudio de la deshidratación osmótica con disolución de sacarosa en tejido de yuca mediante la metodología SAFES	302
7.2.7.1 Construcción de la matriz descriptiva $M_{0,0}$.	303
7.2.7.2 Construcción de la matriz descriptiva $M_{1,1}$.	306
7.2.7.3 Construcción de la matriz descriptiva $M_{2,2}$.	308
7.2.7.4 Construcción de la matriz descriptiva $M_{3,3}$.	310
7.2.8 Evolución de la composición de la yuca durante la deshidratación osmótica con disolución acuosa de NaCl	315
7.2.9 Estudio calorimétrico de tejido de yuca a diferentes niveles de humedad	318
7.3 Conclusiones	327
8. CONCLUSIONES GENERALES	329
9. BIBLIOGRAFÍA	333
10. ANEXOS	359
ANEXO A1. Aplicación del modelo termodinámico de Fito <i>et al.</i>	347
A1.1 Aplicación del modelo de Fito <i>et al.</i> a sistemas cárnicos salados. Modelización de isotermas	359

Índices y Nomenclatura

A1.2 Construcción de la isoterma de un producto cárnico salado	362
A1.3 Cálculo de un valor de a_w determinado aplicando el modelo propuesto por Fito et al. a partir de la composición	363
ANEXO A2. Aplicación del modelo safes en la desorción de agua en sistemas agua-nacl-proteína	365
ANEXO A3. Modelización de un sistema paracaseína-agua	367
ANEXO A4. Cálculo de matrices safes en rehidratación de garbanzo	373
A4.1 Construcción de la matriz descriptiva $M_{0,0}$	373
A4.2 Construcción de la matriz descriptiva $M_{1,1}$	376
A4.3 Construcción de la matriz descriptiva $M_{2,2}$	380
ANEXO A5. Termogramas obtenidos en dsc para tejido de yuca	385

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua (Rooney y Huang, 2001)	11
Figura 1.2 Tasa relativa de reacciones y contenido en humedad como función de la a_w (adaptado de Labuza, 1980)	17
Figura 1.3 Los cinco tipos de isotermas de adsorción de Van der Waals propuestas por Brunauer <i>et al.</i> (1940)	30
Figura 1.4 Representación del efecto histéresis en una isoterma	31

Capítulo 3

Figura 3.1 Corte transversal de raíz de yuca. Se aprecia la capa exterior (1), la parte central (2) y la médula (3)	47
Figura 3.2 Refractómetro ABBE ATAGO, 3-T	50
Figura 3.3 Novasina Thermoconstanter TH 200	52
Figura 3.4 Modelo de elipsoide de revolución	54
Figura 3.5 Calorímetro Diferencial de Barrido DSC5200CO de Seiko Instruments	56
Figura 3.6 Cámara hermética del equipo DSC	56
Figura 3.7 Microscopio electrónico JEOL JSM-5410 SCANNING MICROSCOPE de la UPV	57
Figura 3.8 Esquema de corte del garbanzo para la observación mediante Cryo-SEM	58
Figura 3.9 Prensa Micro Systems Texture Analyser TA.XTPlus	59
Figura 3.10 Curva Fuerza-Deformación tipo para compresión en garbanzo	60
Figura 3.11 Cámara a temperatura controlada conteniendo recipientes para la determinación de la isoterma de adsorción de agua	62
Figura 3.12 Recipiente hermético conteniendo láminas de yuca, agua y timol	62
Figura 3.13 a) disposición de las muestras en recipiente hermético; y b) disposición de los recipientes en la cámara para la determinación de las isotermas de sorción de agua	63
Figura 3.14 Secado en estufa a 40°C de láminas de yuca	65

Figura 3.15 Detalle de montaje para deshidratación osmótica de láminas de yuca	67
Capítulo 5	
Figura 5.1 Representación de una isoterma tipo para un alimento proteico salado (Fito <i>et al.</i> , 2001)	98
Figura 5.2 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo a 5°C sin salar, salado hasta 8,69 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal; 25 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal, y 44,93 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (Comaposada <i>et al.</i> , 2000).	111
Figura 5.3 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo a 13°C sin salar, salado hasta 8,69 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal; 25 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal, y 44,93 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (Comaposada <i>et al.</i> , 2000).	111
Figura 5.4 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo a 26°C sin salar, salado hasta 8,69 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal; 25 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal, y 44,93 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (Comaposada <i>et al.</i> , 2000).	112
Figura 5.5 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo cocinada con 9,13 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal a 10°C, 20°C, 25°C, 35°C y 49°C (Delgado y Sun, 2002).	112
Figura 5.6 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isoterma de Tasajo para 54,76 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal a 30°C, 40°C y 50°C (Andújar, 1999).	113
Figura 5.7 Relación entre el parámetro C del modelo de Fito <i>et al.</i> , (2001) y la temperatura para carne de cerdo salada hasta 0, 8, 25 y 44 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal	115
Figura 5.8 Relación entre el parámetro X_{w0} (humedad de monocapa) del modelo de Fito <i>et al.</i> , (2001) y la temperatura, para carne de cerdo salada hasta 0, 8, 25 y 44 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal	115
Figura 5.9 Relación entre la concentración de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) y la energía de activación (E_a) calculada a partir de la humedad de monocapa (X_{w0}) en el modelo de Arrhenius	117

Figura 5.10 Relación entre la concentración de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) y el parámetro $\ln X_{w0}^0$ del modelo de Arrhenius	118
Figura 5.11 Isotermas a 13°C de carne de cerdo salado hasta diferentes concentraciones de NaCl. El NaCl se expresa como kg NaCl/100 kg matriz (Comaposada <i>et al.</i> , 2000)	119
Figura 5.12 Modelo propuesto por Fito <i>et al.</i> (2001)	120
Figura 5.13 Diagrama de flujo del proceso de desorción y adsorción de agua en un sistema proteína-agua-NaCl	121
Figura 5.14 Matriz descriptiva del sistema proteína-agua-NaCl para un proceso de desorción de agua	124
Figura 5.15 Secuencia de cálculo para la obtención de las matrices descriptivas en todo el rango de a_w	125
Figura 5.16 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,94$ ($M_{0,0}$).	126
Figura 5.17 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,75$ en la parte superior del tramo II ($M_{1,1}$).	127
Figura 5.18 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,75$ en la parte inferior del tramo II ($M_{2,2}$).	128
Figura 5.19 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,11$ en el tramo III ($M_{3,3}$).	129
Figura 5.20 Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl para una concentración de NaCl del 8% a 13°C para $a_w=0,94$.	130
Figura 5.21 Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl para una concentración de NaCl del 8% a 13°C para $a_w=0,75$ (inicio del tramo II).	131
Figura 5.22 Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl para una concentración de NaCl del 8% a 13°C para $a_w=0,75$ (final del tramo II).	132
Figura 5.23 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,11$ en el tramo III ($M_{3,3}$).	133

Figura 5.24 Matriz de Cambios de la primera etapa de cambio $MC_{1,0}$ para carne salada hasta un 8% (kg NaCl/100 kg ms sin sal) a 13°C	135
Figura 5.25 Matriz de Cambios de la segunda etapa de cambio $MC_{2,1}$ para carne salada hasta un 8% (kg NaCl/100 kg ms sin sal) a 13°C	136
Figura 5.26 Matriz de Cambios de la tercera etapa de cambio $MC_{3,2}$ para carne salada hasta un 8% (kg NaCl/100 kg ms sin sal) a 13°C	137
Figura 5.27 Flujo de agua fase líquida (kg agua/kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada	139
Figura 5.28 Flujo de agua fase líquida (kg agua/ kg) en la segunda etapa de cambio ($MC_{2,1}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada	139
Figura 5.29 Flujo fase líquida (kg FL/ kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada	140
Figura 5.30 Flujo fase líquida (kg FL/ kg) en la segunda etapa de cambio ($MC_{2,1}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada	140
Figura 5.31 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg), en la fase matriz sólida (kg agua/kg) y flujo de agua total (kg agua/kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para un 8% de NaCl	142
Figura 5.32 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg), en la fase matriz sólida (kg agua /kg) y flujo de agua total (kg agua/kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para un 25% de NaCl	142
Figura 5.33 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg), en la fase matriz sólida (kg agua/kg) y flujo de agua total (kg agua/kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para un 44% de NaCl	143

- Figura 5.34 Comparación entre datos experimentales (puntos) y el modelo propuesto (líneas continuas) para isotermas de cuajada de queso con un 0,91%; 10,25%, 38,12% y 93,8% NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) 149
- Figura 5.35 Comparación entre datos experimentales (puntos) y el modelo propuesto (líneas continuas) para isotermas de queso Camembert con un 0,22% y un 1,48% NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) 149
- Figura 5.36 Relación entre el parámetro C de B.E.T. de la isoterma de matriz sólida de quesos salados y la concentración en NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) 150
- Figura 5.37 Relación entre el parámetro X_{w0} de B.E.T. de la isoterma de matriz sólida de quesos salados y la concentración en NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) 151
- Figura 5.38 Relación a_w bibliográfica- a_w calculada para los productos queseros propuestos 160
- Figura 5.39 Error absoluto entre la a_w calculada y la obtenida de bibliografía frente a la a_w bibliográfica para los productos queseros propuestos 161
- Figura 5.40 Isotermas de adsorción de agua a 20°C de distintas mezclas NaCl/paracaseína (kg NaCl/kg paracaseína), la humedad se muestra como kg agua/kg proteína (Hardy y Steinberg, 1984b) 163
- Figura 5.41 Relación entre el parámetro A del modelo de Oswin aplicado a las isotermas de la fase líquida y el contenido en NaCl del sistema 165
- Figura 5.42 Relación entre el parámetro B del modelo de Oswin aplicado a las isotermas de la fase líquida y el contenido en NaCl del sistema 165
- Figura 5.43 Comparación entre los puntos experimentales (símbolos llenos) y los obtenidos mediante el modelo propuesto (símbolos vacíos) para una isoterma de un sistema paracaseína-NaCl con 6,42, 10,14, 20,35, 30,41 y 72,39 kg NaCl/100 kg paracaseína (Hardy y Steinberg, 1984b); la humedad se presenta como kg agua/kg proteína 166
- Figura 5.44 Cantidad de NaCl en la fase líquida (puntos llenos) y agregada a la matriz proteica (puntos vacíos) para cada a_w y nivel NaCl/proteína (%) estudiado 168

Figura 5.45 Representación de la isoterma de sorción de agua de una disolución sacarosa-agua, la humedad se expresa como kg agua/kg ms (Kou <i>et al.</i> , 1999)	170
Figura 5.46 Isotermas a 20°C de sacarosa (Kou <i>et al.</i> , 1999), caseína, y una mezcla sacarosa-caseína (33 kg sacarosa/100 kg caseína) (Mistry <i>et al.</i> , 1990)	170
Figura 5.47 Isotermas a 22°C de sacarosa (Kou <i>et al.</i> , 1999), almidón, y una mezcla almidón-sacarosa (100 kg sacarosa/100 kg almidón) (Kou <i>et al.</i> , 1999)	171
Figura 5.48 Comparación entre la isoterma de sorción de agua de la mezcla almidón-agua-sacarosa (Kou <i>et al.</i> , 1999) y la obtenida mediante la aplicación del modelo (Fito <i>et al.</i> , 2001)	173
Figura 5.49 Comparación entre la isoterma de sorción de agua de la mezcla caseína-agua-sacarosa (Mistry <i>et al.</i> , 1990) y la obtenida mediante la aplicación del modelo (Fito <i>et al.</i> , 2001)	173
Capítulo 6	
Figura 6.1 Estructura de la semilla del garbanzo	181
Figura 6.2 Espacio SAFES de fases y componentes	191
Figura 6.3 Diámetro de los tres ejes (a= anchura, b= altura, c= longitud) para cada uno de los tamaños de garbanzo discriminados	192
Figura 6.4 Comprobación del balance de masas para experimentos de rehidratación de garbanzo	194
Figura 6.5 Comprobación del balance de masas para experimentos de rehidratación de garbanzo. Se muestran los ajustes de las rectas pertenecientes a los puntos que corresponden a los dos fenómenos acoplados definidos.	195
Figura 6.6 Valores medios de razones máxicas de agua, sólidos solubles e insolubles (kg componente /kg ms) frente al tiempo de rehidratación	196
Figura 6.7 Curvas fuerza (N)-deformación (%) tipo para cada tiempo de remojo (min) realizado	196

Figura 6.8 a) Dureza (N); b) volumen de la semilla (cm^3); y c) Valores medios de masa relativa total (M_t^o/M_o^o), de agua (M_t^w/M_o^o), de sólidos solubles (M_t^{ss}/M_o^o), y de insolubles (M_t^i/M_o^o), frente al tiempo de rehidratación	198
Figura 6.9 Humedad para cada parte y tiempo estudiados expresada en kg agua / kg total de masa de cada parte	201
Figura 6.10 Perfil de garbanzo rehidratado durante 15 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 750x	203
Figura 6.11 Perfil de garbanzo rehidratado durante 120 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 750x	204
Figura 6.12 Perfil de garbanzo rehidratado durante 240 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 500x	205
Figura 6.13 Perfil de garbanzo rehidratado durante 960 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 750x	206
Figura 6.14 Imagen obtenida mediante la técnica de CRYO-SEM de muestra de tejido de garbanzo rehidratado durante 120 minutos a 750x	207
Figura 6.15 Garbanzo rehidratado observado mediante la técnica de Cryo-SEM. a) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 15 min; b) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 15 min; c) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 120 min; d) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 120 min e) micrografía a 500X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 240 min; f) micrografía a 500X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 240 min; g) micrografía a 2000X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 960 min; h) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 960 min	209

Figura 6.16 Tejido de garbanzo rehidratado observado por CRYO-SEM (2000x). a) tejido rehidratado durante 15 minutos; b) tejido rehidratado durante 120 minutos	211
Figura 6.17 Diagrama de un garbanzo durante el remojo, representando el radio total (r), el radio correspondiente a la parte húmeda ($r_{\text{húmedo}}$), el volumen total (V) y el volumen correspondiente a las partes húmeda ($V_{\text{húmedo}}$) y seca (V_{seco})	211
Figura 6.18 Curvas fuerza-deformación típicas en ensayo de punción para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos	217
Figura 6.19 Detalle de curvas fuerza-deformación típicas en ensayo de punción para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos	217
Figura 6.20 Fuerza máxima (N) para el primer pico de las curvas fuerza-deformación en punción para garbanzos rehidratados entre 15 y 1440 minutos	218
Figura 6.21 Deformación correspondiente al punto de fuerza máxima en el primer pico de las curvas fuerza-deformación para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos en ensayos de punción; y volumen relativo para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos	220
Figura 6.22 Relación entre la deformación correspondiente a la fuerza máxima del primer pico y la humedad del garbanzo (kg agua/kg ms)	222
Figura 6.23 Curva de fuerza(N)-deformación(%) para garbanzo rehidratado durante 60 minutos. Se muestran los ajustes de regresión para el primer tramo de pendiente constante y el segundo tramo de pendiente constante	223
Figura 6.24 Pendiente de la curva fuerza-deformación para el primer y segundo tramo de pendiente constante en garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos	223
Figura 6.25 Isotherma de sorción de agua en tejido de garbanzo a 30°C	225
Figura 6.26 Comprobación de la ecuación general del balance de masa durante la operación de cocción aplicada a garbanzos secos y rehidratados durante 2, 4 y 16 horas	230

Figura 6.27 Evolución de la razón másica de agua (kg agua/kg ms) durante el proceso de cocción de garbanzos secos y rehidratados durante 2, 4 y 16 horas	232
Figura 6.28 Evolución de la razón másica de sólidos solubles (kg ss/kg ms) durante el proceso de cocción de garbanzos secos y rehidratados durante 2, 4 y 16 horas	232
Figura 6.29 Incremento de masa de agua y sólidos solubles para garbanzo crudo ($[\Delta M_t^w]^0, [\Delta M_t^{ss}]^0$), y rehidratado previamente durante 2 horas ($[\Delta M_t^w]^2, [\Delta M_t^{ss}]^2$), 4 horas ($[\Delta M_t^w]^4, [\Delta M_t^{ss}]^4$) y 16 horas ($[\Delta M_t^w]^{16}, [\Delta M_t^{ss}]^{16}$)	233
Figura 6.30 Gráfico de interacción para el análisis ANOVA Factorial, (intervalo de confianza del 99%) con el incremento de masa de sólidos solubles como variable dependiente y el tiempo de rehidratación y tiempo de cocción (minutos) como variables independientes. Se muestran los intervalos LSD	235
Figura 6.31 Curvas fuerza (N)-deformación (%) en cocción de garbanzo crudo (a); rehidratado durante 2 (b), 4 (c) y 16 horas (d)	236
Figura 6.32 Evolución de la fuerza máxima (N) durante la cocción de garbanzos secos y rehidratados durante 2, 4 y 16 horas	237
Figura 6.33 Gráfico de análisis ANOVA para la fuerza máxima (N) en relación al tiempo de remojo para garbanzo crudo y rehidratado 2, 4 y 16 horas para un intervalo de confianza del 95%	238
Figura 6.34 Diagrama de flujo SAFES para los procesos de rehidratación y cocción de garbanzo	244
Figura 6.35 Diagrama de flujo SAFES del proceso de rehidratación y cocción de garbanzo. Se presentan las matrices descriptivas y transformadas asociadas a cada corriente	245
Figura 6.36 Matriz del proceso para la aplicación de la metodología SAFES para la rehidratación y cocción de garbanzo	245
Figura 6.37 Matriz descriptiva del garbanzo seco ($M_{0,0}$)	247

Figura 6.38 Matriz descriptiva en término promedio del garbanzo rehidratado durante 120 minutos ($M_{1,1}$)	248
Figura 6.39 Matriz transformada para la parte húmeda del garbanzo rehidratado durante 120 minutos ($M_{húmeda}$)	249
Figura 6.40 Matriz descriptiva en término promedio del garbanzo rehidratado durante 240 minutos ($M_{2,2}$)	250
Figura 6.41 Matriz transformada para la parte húmeda del garbanzo rehidratado durante 240 minutos ($M_{húmeda}$)	251
Figura 6.42 Matriz transformada para garbanzo rehidratado 120 minutos en referencia al garbanzo crudo ($M_{0,1}$)	253
Figura 6.43 Matriz de cambios para la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) definida en el proceso de remojo de garbanzo	254
Capítulo 7	
Figura 7.1 Corte transversal de una raíz tuberosa de yuca (Domínguez <i>et al.</i> , 1983)	258
Figura 7.2 Medias e intervalos LSD para la variable humedad (kg agua/kg) según el método utilizado	268
Figura 7.3 Medias e intervalos LSD para la variable humedad (kg agua/kg) para cada parte estudiada	268
Figura 7.4 Relación incremento de masa-incremento de volumen durante el proceso de secado a 40°C de láminas de yuca	269
Figura 7.5 Variación de volumen de láminas de yuca durante el proceso de secado a 40°C	270
Figura 7.6 Variación de humedad de láminas de yuca (X_t^w/X_0^w) durante el proceso de secado a 40°C	270
Figura 7.7 Isotermas de desorción de agua en yuca a 10°C, 30°C y 50°C, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa	272
Figura 7.8 Isotermas de adsorción de agua en yuca a 10°C, 30°C y 50°C, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa	272
Figura 7.9 Isoterma de adsorción y desorción de agua, a 10°C, en yuca, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa	275

Figura 7.10 Isoterma de adsorción y desorción de agua, a 30°C, en yuca, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa	275
Figura 7.11 Isoterma de adsorción y desorción de agua, a 50°C, en yuca, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa	275
Figura 7.12 Logaritmo neperiano de la humedad de monocapa (kg agua/kg matriz) frente a la inversa de la temperatura (K), para el proceso de adsorción calculado por G.A.B. y B.E.T. y para el proceso de desorción calculado por G.A.B. y B.E.T., con sus respectivos ajustes lineales.	281
Figura 7.13 Representación del logaritmo neperiano de la presión de vapor de agua p^w (N/m ²) frente al logaritmo neperiano de la presión de vapor agua saturada p^w_0 (N/m ²), correspondiente a cada temperatura, para cada nivel de humedad (kg agua/ kg matriz) para el proceso de desorción de agua en yuca	284
Figura 7.14 Ratio entre el calor de vaporización del agua en el material y el calor latente del vapor de agua saturado (L/h _{fg}) frente a la humedad (kg agua/kg matriz)	285
Figura 7.15 Logaritmo neperiano de la presión de vapor del sólido (p^w) (N/m ²) frente a la inversa de la temperatura del proceso de desorción (K) para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz)	287
Figura 7.16 Calor isostérico neto de desorción de agua (kJ/kmol) frente al nivel de humedad (kg agua/ kg matriz)	288
Figura 7.17 Logaritmo neperiano de a_w frente a inversa de la temperatura (K) para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz) en procesos de desorción de agua en yuca	290
Figura 7.18 Incremento de entalpía, ΔH , kJ/kmol, e incremento de entropía ΔS , kJ/kmol K, para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz) en procesos de desorción de agua en yuca	290
Figura 7.19 Relación entre la entalpía (ΔH , kJ/kmol) y la entropía (ΔS , kJ/kmol·K) para procesos de desorción de agua en yuca	292
Figura 7.20 Balance de masa total frente a masa de agua y sólidos solubles para yuca en deshidratación osmótica con sacarosa	295

Figura 7.21 Variaciones de masa total, masa de agua y sólidos solubles en deshidratación osmótica de yuca con disolución de sacarosa	296
Figura 7.22 Láminas de yuca a) y b) fresca; c y d) deshidratada con sacarosa durante 6 horas; e) y f) deshidratada con sacarosa durante 24 horas	297
Figura 7.23 Variación en volumen de láminas de yuca durante el proceso de deshidratación osmótica con sacarosa	298
Figura 7.24 Evolución en la composición en agua, sólidos solubles e inertes en láminas de yuca durante la deshidratación osmótica en disolución de sacarosa, expresada como kg componente/kg	300
Figura 7.25 Isotherma de un disolución agua-sacarosa (Starzak y Mathlouthi, 2006)	301
Figura 7.26 Evolución de la a_w de la disolución y de la a_w de las muestras de yuca durante la deshidratación osmótica en disolución de sacarosa	301
Figura 7.27 Diagrama de flujo SAFES para la deshidratación osmótica de yuca en solución acuosa de sacarosa	303
Figura 7.28 Matriz descriptiva de la yuca fresca ($M_{0,0}$)	305
Figura 7.29 Matriz descriptiva de la yuca deshidratada 360 minutos ($M_{1,1}$)	307
Figura 7.30 Matriz descriptiva de la yuca deshidratada 540 minutos ($M_{2,2}$)	309
Figura 7.31 Matriz descriptiva de la yuca deshidratada 1080 minutos ($M_{3,3}$)	311
Figura 7.32 Matriz de cambios de la primera etapa de cambio en deshidratación osmótica de yuca ($MC_{1,0}$)	312
Figura 7.33 Matriz de cambios de la segunda etapa de cambio en deshidratación osmótica de yuca ($MC_{2,1}$)	313
Figura 7.34 Matriz de cambios de la tercera etapa de cambio en deshidratación osmótica de yuca ($MC_{3,2}$)	314
Figura 7.35 Balance de masa total frente a masa de agua y sólidos solubles para yuca en deshidratación osmótica con NaCl	316
Figura 7.36 Variaciones de masa total, masa de agua y sólidos solubles en para deshidratación osmótica en disolución acuosa de NaCl	316
Figura 7.37 Termograma tipo en tejido de yuca, se muestra la T_g , T_0 , T_{m1} y T_{m2}	319

- Figura 7.38 Temperaturas de transición vítrea (T_g) y de gelatinización del primer (T_{m1}) y segundo (T_{m2}) picos del endoterma para muestra de yuca no tratada osmóticamente en función de su humedad (kg agua/kg ms). 322
- Figura 7.39 Relación entre la humedad del producto de yuca sin tratar osmóticamente, deshidratado osmóticamente con sacarosa y deshidratado osmóticamente con NaCl y la T_g (°C). 323

Anexos

- Figura A3.1 Ajuste obtenido mediante el modelo de B.E.T. para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 367
- Figura A3.2 Ajuste obtenido mediante el modelo de G.A.B. para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 367
- Figura A3.3 Ajuste obtenido mediante el modelo de Oswin para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 368
- Figura A3.4 Ajuste obtenido mediante el modelo de Henderson para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 368
- Figura A3.5 Ajuste obtenido mediante el modelo de Iglesias y Chirife para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 368
- Figura A3.6 Ajuste obtenido mediante el modelo de Caurie para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 369
- Figura A3.7 Ajuste obtenido mediante el modelo de Halsey modificado para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b) 369
- Figura A5.1 Termogramas obtenidos para muestra de tejido de la médula de yuca mediante la técnica de DSC 385
- Figura A5.2 Termogramas obtenidos para muestra de tejido de la parte exterior de yuca mediante la técnica de DSC 385
- Figura A5.3 Termogramas obtenidos para muestra de tejido de la parte central de yuca mediante la técnica de DSC 386
- Figura A5.4 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado osmóticamente en disolución de sacarosa durante 6 y 24 horas 386

- Figura A5.5 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado osmóticamente en disolución de NaCl durante 6 y 24 horas 387
- Figura A5.6 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado por aire caliente a 40°C hasta equilibrio 387
- Figura A5.7 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado por aire caliente a 40°C hasta equilibrio y posteriormente rehidratado en atmósfera de vapor de agua hasta equilibrio 388

Índice de Tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 Tipos de sorción por sólidos sorbentes (Spiess y Wolf, 1987)	30
--	----

Capítulo 3

Tabla 3.1 Composición de garbanzo (g/100g) facilitada por la empresa distribuidora (Legumbres Sierra Nevada S.L.)	48
---	----

Tabla 3.2 Soluciones salinas saturadas usadas para el calibrado del NovasinaTH 200	52
--	----

Tabla 3.3 Actividad de agua de las sales saturadas utilizadas a 30°C (Greenspan, 1977)	64
--	----

Capítulo 4

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos	82
---	----

Capítulo 5

Tabla 5.1 Tipos de sistemas, temperatura (°C), %NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) y parámetros B.E.T. (C, X_{w0}) para la isoterma de matriz sólida obtenidos	110
--	-----

Tabla 5.2 Energía de activación (kJ/mol) y parámetro inicial de la ecuación de Arrhenius para el parámetro C en carne de cerdo salada hasta diferentes niveles de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)	116
--	-----

Tabla 5.3 Energía de activación (kJ/mol) y parámetro inicial de la ecuación de Arrhenius para la humedad de monocapa en carne de cerdo salada hasta diferentes niveles de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)	117
--	-----

Tabla 5.4 Flujos de masa de componentes (kg componente/kg) y fases (kg fase/kg) para cada etapa de cambio en procesos de desorción de agua a 13°C para diferentes concentraciones de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal)	138
---	-----

Tabla 5.5 Parámetros B.E.T. obtenidos para la isoterma de matriz sólida en cuajada o queso salado (Hardy y Steinberg, 1984a). La concentración en NaCl se muestra como kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal. La X_{w0} se muestra en kg agua/kg ms sin grasa sin sal	148
---	-----

Tabla 5.6 Ecuaciones componentes del modelo de Fito aplicado a sistemas proteína de queso-agua-NaCl	151
Tabla 5.7 Composición y a_w experimental de los quesos usados. La composición se muestra como kg componente/kg ms (ss=NaCl,w=agua,f=grasa,p=proteína)	153
Tabla 5.8 %NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal sin grasa), a_w obtenida de bibliografía (a_w bib), a_w calculada, diferencia entre ambas y error obtenido (p%)	157
Tabla 5.9 Parámetros A y B del modelo de Oswin (Oswin, 1946), y ajuste R^2 obtenido para distintos niveles NaCl/proteína en isothermas de fracción líquida	164
Tabla 5.10 Parámetros B.E.T. y ajuste obtenidos para la isoterma de matriz sólida de mezclas sacarosa-almidón y sacarosa-caseína. La concentración en sacarosa se muestra como kg sacarosa/100 kg ms sin sacarosa	172
Capítulo 6	
Tabla 6.1 Composición media, en porcentaje, del garbanzo (Moreira <i>et al.</i> , 2002)	182
Tabla 6.2 Caracterización de la materia prima utilizada	192
Tabla 6.3 Valores relativos de masa seca, de cubierta y húmeda obtenidos en experimentos de rehidratación, % avance del frente húmedo, % de volumen húmedo calculados	202
Tabla 6.4 Porcentaje de avance del frente de humedad, $V_{húmedo}$ del frente de avance (mm^3) y porcentaje de volumen que representa para cada tiempo de rehidratación	212
Tabla 6.5 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de células de tejido de garbanzo en la “zona húmeda”	213
Tabla 6.6 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de células de tejido de garbanzo en la “zona seca”	213
Tabla 6.7 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de gránulos de almidón en tejido de garbanzo en la “zona húmeda”	214

Tabla 6.8 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de gránulos de almidón en tejido de garbanzo en la “zona seca”	214
Tabla 6.9 Parámetros de los modelos aplicados para los dos tramos de la isoterma	226
Tabla 6.10 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 0 horas	228
Tabla 6.11 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 2 horas	229
Tabla 6.12 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 4 horas	229
Tabla 6.13 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 16 horas	229
Tabla 6.14 Tabla de Análisis de la Varianza para el incremento en masa de sólidos solubles en función del tiempo de rehidratación previo, el tiempo de cocción y la interacción entre ambos para un nivel de confianza del 99%	234
Tabla 6.15 Tabla resumen de análisis de varianza ANOVA factorial para la variable F máxima (N) con tiempo de rehidratación y tiempo de cocción como factores	238
Capítulo 7	
Tabla 7.1 Propiedades fisicoquímicas del tejido de yuca fresca	266
Tabla 7.2 Resultados de la aplicación de los distintos métodos de análisis de humedad (kg agua/kg) en tejido de yuca fresca	267
Tabla 7.3 Parámetros de los modelos aplicados, ajuste obtenido en la aplicación del modelo (R^2) y bondad del ajuste obtenido (p(%)) para isotemas de adsorción y desorción de agua en yuca a 10, 30 y 50°C	277

Tabla 7.4 Ratio calor de vaporización del agua en el material frente al calor latente del vapor de agua saturado (L/h_{fg}), constante C y bondad de ajuste (R^2) para cada nivel de humedad en desorción de agua en yuca (kg agua/kg matriz)	284
Tabla 7.5 Ordenada en el origen (a) y pendiente (b) obtenidas mediante el ajuste del logaritmo neperiano de presión de vapor del sólido frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz)	287
Tabla 7.6 Incremento de entalpía, ΔH kJ/kmol, entropía, ΔS J/mol·K, y bondad de ajuste (R^2) para cada nivel de humedad estudiado (kg agua/kg matriz)	291
Tabla 7.7 Composición de la raíz de yuca (Vitrac <i>et al.</i> , 2002).	304
Tabla 7.8 Valores de los parámetros obtenidos a partir de la técnica de DSC para muestras a diferentes niveles de humedad (kg agua/kg ms) y sólidos solubles (kg ss/kg ms). T_g, T_0, T_{m1}, T_{m2} y T_{m3} se muestran en °C, ΔC_p se presenta en kJ/°C kg ms y Δh en kJ/kg ms	321
Anexos	
Tabla A2.1 Flujos de masa de componentes (kg componente/kg) y fases (kg fase/kg) para cada etapa de cambio en procesos de desorción de agua a 5°C para diferentes concentraciones de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal)	365
Tabla A2.2 Flujos de masa de componentes (kg componente/kg) y fases (kg fase/kg) para cada etapa de cambio en procesos de desorción de agua a 26°C para diferentes concentraciones de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal)	365
Tabla A3.1 Parámetros obtenidos en la aplicación de los modelos de B.E.T., G.A.B., Oswin, Henderson, Iglesias y Chirife, Caurie y Halsey modificado a isoterma de paracaseína	370
Tabla A3.2 Humedad (kg agua/kg ms) de la isoterma de matriz sólida en paracaseína, humedad obtenida con cada método ensayado (kg agua/kg ms). Error relativo ($p(\%)$) para cada nivel de humedad teórica obtenido mediante cada modelo ensayado	371

Tabla A6.1. Composición de la materia prima (facilitada por la empresa distribuidora Legumbres Sierra Nevada S.L.)	373
Tabla A6.2 Composición de fibras presentes en garbanzo en procesos de rehidratación y cocción (Nestares <i>et al.</i> , 1997)	374
Tabla A6.3 Composición de azúcares presentes en garbanzo en procesos de rehidratación y cocción (Sanchez-Mata <i>et al.</i> , 1999)	374

Nomenclatura (el símbolo (-) representa adimensional)

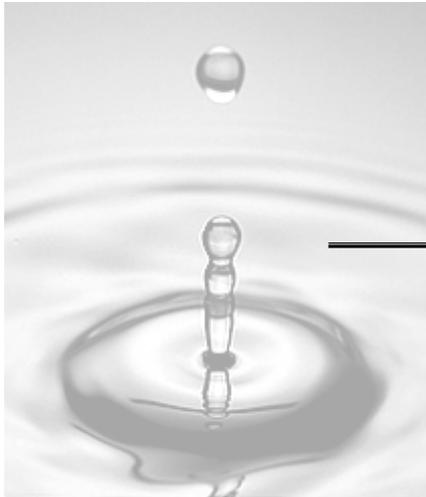
Símbolo	Nomenclatura (unidades)
a_w :	Actividad de agua (-)
$^{\circ}\text{Brix}$:	Brix.
C'_p :	Calor Específico (kJ/ $^{\circ}\text{C}$ kg materia seca)
c_i :	Concentración de la especie i (mol/ m^3)
e :	Coefficiente de excentricidad (-)
E_a :	Energía de activación de un proceso (kJ/kmol)
F_{max} :	Fuerza máxima ejercida en ensayo de textura (N)
G :	Energía libre de Gibbs (kJ/kmol)
h :	Entalpía (kJ/kg materia seca)
H :	Entalpía (kJ/kmol)
h_{fg} :	Calor latente de del vapor de agua saturado (kJ/kg)
HRE:	Humedad relativa (%)
L :	Calor de vaporización del agua en un material (kJ/kg)
$MC_{n,m}$:	Matriz de cambios del producto para el proceso definido por las posiciones m y n
m_{cubierta} :	Masa ocupada por la cubierta en garbanzo (kg)
$m_{\text{húmeda}}$:	Masa ocupada por el frente húmedo en garbanzo (kg)
$M_{m,n}$:	Matriz transformada del producto para la posición n en base m
$M_{n,n}$:	Matriz descriptiva del producto en la posición n con base de cálculo n
m_{seca} :	Masa ocupada por la parte seca en garbanzo (kg)
n :	Número de etapas de cambio en metodología SAFES
p :	Error relativo (%)
p^w :	Presión de vapor del agua en equilibrio con el alimento (N/m^2)
p^w_0 :	Presión de vapor del agua pura (N/m^2)
q_{st} :	Calor isostérico neto de sorción de agua (kJ/kmol)
R :	Constante Universal de los Gases (8,314 kJ/kmol K)

$S:$	Entropía (kJ/ kmol K)
$s:$	Superficie (mm ²)
$T_{\beta}:$	Temperatura isocinética (K)
$T:$	Temperatura (°C)
$t:$	Tiempo (minutos)
$T_0:$	Temperatura inicial de gelatinización (°C)
$T_g:$	Temperatura de transición vítrea (°C)
$T_{hm}:$	Temperatura harmónica media (K)
$T_m:$	Temperatura de fusión (°C)
$V_0^0:$	Volumen total a tiempo 0 (mm ³)
$V_t^0:$	Volumen total a tiempo t (mm ³)
$V_{\text{húmedo}}:$	Volumen ocupado por el frente húmedo (mm ³)
$X_{w0}:$	Humedad de monocapa (kg agua/kg materia seca)
$x_i:$	Fracción molar del componente i (mol i/mol)
$x_0^i:$	Fracción másica del componente i a tiempo 0 (kg i/kg)
$x_t^i:$	Fracción másica del componente i a tiempo t (kg i/kg)
$X_0^i:$	Razón másica del componente i a tiempo 0 (kg i/kg materia seca)
$X_t^i:$	Razón másica del componente i a tiempo t (kg i/kg materia seca)
$y_0^i:$	Fracción másica del componente i en disolución a tiempo 0 (kg i/kg)
$y_t^i:$	Fracción másica del componente i en disolución a tiempo t (kg i/kg)
$Y_0^i:$	Razón másica del componente i en disolución a tiempo 0 (kg i/kg materia seca)
$Y_t^i:$	Razón másica del componente i en disolución a tiempo t (kg i/kg materia seca)
$z_0^i:$	Fracción másica del componente i en la fase líquida del alimento a tiempo 0 (kg i/kg)
$z_t^i:$	Fracción másica del componente i en la fase líquida del alimento a tiempo t (kg i/kg)

%avance:	Distancia radial relativarecorrida por el frente húmedo (m/100m)
%V _{húmedo} :	Volumen relativo ocupado por el frente húmedo (m ³ /100m ³)
ΔV_t^0 :	Incremento de volumen total a tiempo t
ΔM_t^i :	Incremento de masa del componente i a tiempo t
ΔM_t^0 :	Incremento de masa total a tiempo t
$[\Delta M_t^i]^{t'}$:	Incremento de masa de i para un tiempo de rehidratación t' i de cocción t
ε :	Deformación (m/100m)
γ_i :	Coefficiente de actividad de la especie i (-)
μ_i :	Potencial químico del componente i (kJ/kmol)
ρ :	Densidad (kg/m ³)

Subíndices y supraíndices:

w:	Agua
i:	Matriz insoluble
f:	Grasa
p:	Proteína
ss:	Sólidos solubles
FL:	Fase líquida
MS:	Matriz sólida



INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia del agua en los alimentos

La comprensión de la magnitud y alcance de las distintas fuerzas existentes entre las superficies, partículas o moléculas de solutos en un medio líquido, es esencial para el entendimiento de muchos fenómenos complejos, desde el comportamiento de sistemas coloidales o biológicos hasta operaciones en procesos industriales y tecnológicos (Israelachvili, 1987). El diferente estado en el que se encuentre el agua en los alimentos resulta importante en el desarrollo ciertos procesos, así como en la estabilidad de estos alimentos durante su almacenamiento.

El agua, como principal componente de los alimentos y los materiales biológicos, juega un papel predominante en la determinación de su forma, estructura, y propiedades físicas y químicas. Además, es un importante componente control en la transferencia de masa, las reacciones químicas y la actividad de los microorganismos (LeMaguer, 1987).

No se puede describir un modelo simple para la molécula de agua que explique satisfactoriamente sus propiedades en sus tres posibles fases (Israelachvili, 1992). El agua tiene unas propiedades inusuales (altos puntos de ebullición y fusión, alto calor latente de vaporización, baja densidad y mayor constante dieléctrica, conductividad de protón y movilidad para el sólido que para el líquido) que apuntan a la existencia de interacciones moleculares más fuertes que las esperadas para líquidos polares ordinarios. Estas propiedades físicas derivan de la habilidad de sus moléculas para unirse tetrahédricamente entre ellas, y de ese modo, formar una especie de asociación tridimensional libre, incluso en el estado líquido. Estos líquidos, conocidos como “líquidos asociados”, tienen la posibilidad de

unos mayores efectos ordenantes que los típicos líquidos no asociantes o incluso que líquidos con grandes interacciones dipolo-dipolo (Israelachvili, 1987). Es por ello que el agua líquida ha sido descrita como agrupaciones transitorias de moléculas de agua, donde cada molécula está en un medio cambiante, por lo que el grado de unión de hidrógeno puede ser visto como una variable continua dependiente del tiempo. Las uniones de hidrógeno y sus efectos hidrofóbicos son muy importantes para la relación entre el agua y los componentes del alimento.

El agua está presente en el alimento en distintas formas y estados: el agua libre en forma líquida, comentada anteriormente, el agua semi-ligada y el agua ligada. El agua que tiene propiedades distintas a la del agua pura puede ser definida como agua ligada (Rahman y Perera, 2002). Este agua también se denomina como agua incongelable, inmóvil, monocapa y no solvente (Rahman y Perera, 2002).

Todos los alimentos, incluyendo los deshidratados, contienen cierta cantidad de agua, siendo en muchos casos el constituyente mayoritario de estos. Debido a esto, resulta de suma importancia conocer las propiedades físicas y químicas de este agua, ya que muchas de las reacciones que suceden en los alimentos, tanto positivas como negativas, están relacionadas con la presencia de este componente. El agua es un factor determinante en la inhibición o propagación de las diferentes reacciones químicas, enzimáticas o microbiológicas que pueden aumentar o reducir el valor nutritivo y la calidad de los alimentos.

1.2 Termodinámica del agua en sistemas complejos

1.2.1 Potencial químico del agua (μ_w)

Se define el potencial químico como la variación de energía libre de un sistema correspondiente a un cambio infinitesimal en el número de moles del constituyente i cuando la presión, temperatura y cantidad de moles de los otros constituyentes se mantienen constantes (ecuación 1.1) (Martínez *et al.*, 1998).

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.1)$$

Siendo μ_i el potencial químico de la especie i (kJ/kmol).

Si se considera un sistema cerrado consistente en dos fases en equilibrio, dentro de este sistema cerrado cada una de las fases individuales es un sistema abierto, libre para transferir masa al otro. Múltiples fases a la misma temperatura y presión están en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es constante en todos los puntos del sistema, es decir, es el mismo para todas las fases (Smith *et al.*, 1996; Martínez *et al.*, 1998), por ello, el potencial químico es fundamental para la formulación de criterios para el equilibrio de fases (Smith *et al.*, 1996). Cuando no existe un equilibrio, es decir, cuando el potencial químico es diferente en dos puntos del sistema, la diferencia entre potenciales actúa como una fuerza impulsora para la transferencia de masa del componente i desde el punto con mayor μ_i hacia el de menor μ_i , hasta que ambos se igualan.

Para sistemas ideales, el potencial químico se expresa mediante la ecuación 1.2, donde x_i representa la fracción molar del componente i .

Se considera un gas ideal como un gas modelo compuesto de moléculas imaginarias de volumen cero que no interactúan. Cada

especie química en una mezcla de gases ideales tiene, por consiguiente, sus propias propiedades particulares, sin ser influenciados por la presencia de otras especies (Smith *et al.*, 1996).

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln x_i \quad (1.2)$$

Siendo R la constante Universal de los Gases (8,314 kJ/kmol K), y T la temperatura (K).

El potencial químico se puede definir, además, en términos de la concentración de las especies i, c_i (kmol/m³) (ecuación 1.3).

$$\mu_i = \mu_i^0(T,V) + RT \ln c_i \quad (1.3)$$

Para sistemas no ideales, en lugar de concentración, se utiliza el término de actividad, por lo que la ecuación 1.3 se convierte en la ecuación 1.4 (Demirel, 2007).

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.4)$$

Donde γ_i representa el coeficiente de actividad de la especie i, y x_i la fracción molar de la especie i.

La actividad absoluta se relaciona con el potencial químico molar mediante la expresión 1.5. En el caso de que la especie química a estudio sea el agua, se habla de potencial químico del agua, y la actividad absoluta resultará la actividad de agua.

$$a_i = e^{\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)} \quad (1.5)$$

1.2.2 Actividad del agua (a_w)

La actividad de agua se define como el ratio entre la presión de vapor de agua en un sistema y la presión de vapor de agua pura a la misma temperatura o la humedad relativa del aire que envuelve el sistema a la misma temperatura (Rahman, 1995). Por lo tanto, la actividad de agua (a_w), se puede expresar mediante la ecuación (1.6).

$$a_w = \frac{p^w}{p_0^w} \quad (1.6)$$

Donde, p^w es la presión de vapor del agua en equilibrio con el alimento y p_0^w es la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.

Se ha demostrado que la a_w es un factor clave para el crecimiento microbiano, producción de toxinas y resistencia al calor de los microorganismos. En general, el límite inferior de actividad de agua para el crecimiento microbiano es de 0,90 para la mayoría de las bacterias, 0,87 para la mayoría de las levaduras y 0,80 para la mayoría de hongos (Martínez *et al.*, 1998). Además, ciertas propiedades termodinámicas como el punto de congelación, punto de ebullición y calor de sorción también pueden predecirse a partir de la a_w (Rahman y Labuza, 2002).

1.2.2.1 Factores que afectan a la a_w

La a_w de los alimentos se puede ver afectada por una serie de factores, como por ejemplo, sus componentes y el estado fisicoquímico de estos, que tengan una estructura más o menos porosa (Rahman y Labuza, 2002) o la tensión superficial que soporten, además de factores ambientales como la temperatura y la presión.

El efecto de la composición, además del estado físico-químico de los componentes sobre la a_w de un determinado alimento ha sido ampliamente estudiado. Así, por ejemplo, se sabe que las proteínas y almidones adsorben mucha más agua a bajas a_w que los materiales grasos o sustancias cristalinas (Rahman y Labuza, 2002).

Otros factores, como la presencia de solutos disueltos tienen una gran influencia en la a_w de un determinado alimento (Comaposada

et al., 2000). Las diferencias entre las soluciones electrolíticas y no electrolíticas, además de la cantidad de iones cargados positiva y negativamente, juegan un papel importante en el proceso de sorción de agua (Comaposada *et al.*, 2000).

Uno de los factores que más influencia tiene en la a_w de un determinado alimento es la temperatura. Ésta, afecta a la movilidad de las moléculas de agua y el equilibrio dinámico entre las fases vapor y adsorbida (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004).

Este efecto de la temperatura sobre la forma en la que el agua interacciona con el alimento viene normalmente determinada por la ecuación de Clasius-Clapeyron (Kapsalis, 1987; Rahman y Labuza, 2002). Si la a_w permanece constante, un incremento en la temperatura causa un descenso en la cantidad de agua adsorbida, esto indica que el alimento se vuelve menos higroscópico. Por lo tanto, un incremento en la temperatura representa una condición no favorable para la sorción de agua, excepción hecha de algunos azúcares u otros constituyentes de bajo peso molecular que se vuelven más higroscópicos a altas temperaturas debido a un fenómeno de disolución en agua (Kapsalis, 1987).

El conocimiento de la dependencia respecto a la temperatura del fenómeno de sorción puede suministrar una información muy valiosa acerca de los cambios relacionados con la termodinámica del sistema (Aktas y Gurses, 2005).

1.2.2.2 Métodos de medida de la a_w

Existen numerosos métodos para la medida de a_w en alimentos. Varios autores han estudiado la precisión de diferentes sistemas, encontrando considerables variaciones (entre 0,01 y 0,02 unidades de a_w) (Rahman, 1995). Los métodos de medida de la a_w se

pueden clasificar, de una forma general, como: métodos de propiedades coligativas, métodos de velocidad de sorción en equilibrio, métodos basados en la higroscopicidad de la sal o métodos de instrumental higrométrico (Rahman, 1995).

Dentro de los métodos de propiedades coligativas se encuentran los métodos basados en la medida de la presión de vapor, métodos de medida de la a_w por encima del punto de ebullición o, por ejemplo, un método bastante estudiado como es el método de medida de la actividad de agua mediante el punto de congelación (Rahman, 1995).

El método basado en el equilibrado en sorción consiste en el equilibrado de la muestra, a temperatura constante, en atmósferas a diferentes humedades relativas (HRE) controladas. Mediante este método, se provoca un flujo de agua entre el ambiente y la muestra hasta llegar al equilibrio, donde se considera que la a_w de la muestra será igual a la HRE del ambiente. Este método es ampliamente utilizado para la obtención experimental de isothermas de sorción de agua en alimentos. Este método, pese a ser uno de los más empleados por su simpleza, presenta ciertas desventajas como la lentitud de equilibrado que pueden presentar ciertos alimentos, llegando incluso a tener que estar equilibrando durante semanas o la posibilidad del crecimiento microbiano (hongos, bacterias) en muestras equilibradas a altas humedades relativas, entre otros (Rahman, 1995). Frente a esto, se han desarrollado nuevas variantes del sistema que tratan de minimizar estas desventajas. Uno de ellos, el presentado por Argüelles (Argüelles, 2005) relaciona la pendiente del primer tramo de la curva del incremento de masa total frente al tiempo, cuando se equilibra una muestra con agua destilada, con la a_w de la muestra. Este método tiene la ventaja de acortar enormemente los tiempos

necesarios para poder conocer la a_w del producto, no siendo necesario alcanzar el equilibrio muestra-ambiente.

El método basado en la higroscopicidad de las sales está basado en el hecho de que el vapor de agua condensará en un cristal de sal solo en una atmósfera que tenga una humedad relativa mayor que una cierta humedad crítica característica de cada sal. Se puede estimar la HRE, aunque no de una manera muy precisa, observando el cambio de color de ciertas sales en el espacio de cabecera sobre una muestra (Rahman, 1995).

Los métodos que usan instrumentos higrométricos, se basan en la determinación de la humedad ambiente en equilibrio con una muestra mediante un higrómetro (Rahman, 1995). De entre los higrómetros que se pueden usar están los basados en el punto de rocío, de escarcha, temperatura del bulbo seco y húmedo, expansividad de un material, la resistencia eléctrica o la capacitancia de un material (Rahman, 1995). Estos higrómetros permiten el desarrollo de equipos sencillos de medida como los higrómetros de punto de rocío, en los que el ojo humano es sustituido por sistemas automáticos.

1.2.3 Transiciones de fase en alimentos

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 en las condiciones de procesado (Martínez *et al.*, 1998). Además, provocan cambios en la movilidad molecular de los

alimentos, lo que conlleva cambios en propiedades físicas de los mismos.

Estos cambios de fase, denominados transiciones de fase, se dividen, principalmente, entre aquellos que son de primer orden, y aquellos de segundo orden, en base al análisis de la discontinuidad que presentan distintas funciones de estado a la temperatura de transición (Martínez *et al.*, 1998).

1.2.3.1 Transiciones de primer orden.

Las transiciones de primer orden se caracterizan, además de por el carácter isoterma de la transición, por un cambio neto en la entalpía del sistema. Algunas de las transiciones de primer orden características en alimentos son la desnaturalización de proteínas, o la gelatinización del almidón.

La temperatura característica en este tipo de transiciones es la temperatura de fusión (T_m), además de la temperatura de inicio de la transición.

1.2.3.2 Transiciones de segundo orden.

Las transiciones de segundo orden se caracterizan por una discontinuidad en la capacidad calorífica y la viscosidad del sistema.

Una de las transiciones de segundo orden más importante y más analizada en tecnología de alimentos es la transición vítrea, caracterizada por la temperatura de transición vítrea (T_g). Esta transición, reversible, define el paso de un estado amorfo vítreo a un estado progresivamente gomoso (Bell y Hageman, 1994; Tester y Debon, 2000) promovido por la adición de calor y/o la absorción de sustancias de bajo peso molecular (por ejemplo, plastificantes).

Durante el calentamiento, cuando se sobrepasa la T_g , las regiones amorfas se transforman de un estado rígido vítreo a uno

gomoso móvil. El ablandamiento de las regiones amorfas es necesario antes de que ocurra la fusión de cristales. Por ello, la transición vítrea precede siempre a la gelatinización (Jacobs y Delcour, 1998).

La temperatura de transición vítrea en alimentos ha ganado importancia en los últimos años, particularmente en el caso de productos secos o congelados (Truong *et al.*, 2004).

Desde un punto de vista práctico, la T_g marca la transición en propiedades mecánicas desde un estado dúctil a quebradizo (Thiewes y Steeneken, 1996). En general, la localización de la T_g es dependiente de la historia térmica del material, el peso molecular, la presencia de un plastificante (por ejemplo, agua) el grado de cristalinidad y la composición de una muestra determinada (Thiewes y Steeneken, 1996). La temperatura de transición vítrea se puede determinar como el punto medio del cambio en la capacidad calorífica de la muestra (Boischot *et al.*, 2003).

La modificación de las propiedades de un polímero como la cristalización ocurre solo por encima de la T_g . Slade y Levine (1988) recalcaron la importancia de la T_g en las propiedades y el manejo de alimentos basados en carbohidratos.

Mediante la técnica del DSC, la evidencia directa de la transición vítrea viene dada por un incremento en la capacidad calorífica (ΔC_p) de la muestra, la cual al ser reversible puede ser medida durante el calentamiento o enfriamiento (Biliaderis, 1992).

1.2.3.3 Transiciones de fase características del almidón.

Actualmente, se considera el gránulo de almidón como un polímero, el cual existe en estado vítreo hasta que por calentamiento alcanza la temperatura de transición vítrea. A esta temperatura, las

moléculas pierden su organización y el polímero se vuelve gomoso. Con calentamiento adicional alcanza la temperatura de fusión (T_m), a la cual el gránulo pierde su organización completamente (figura 1.1) (Rooney y Huang, 2001).

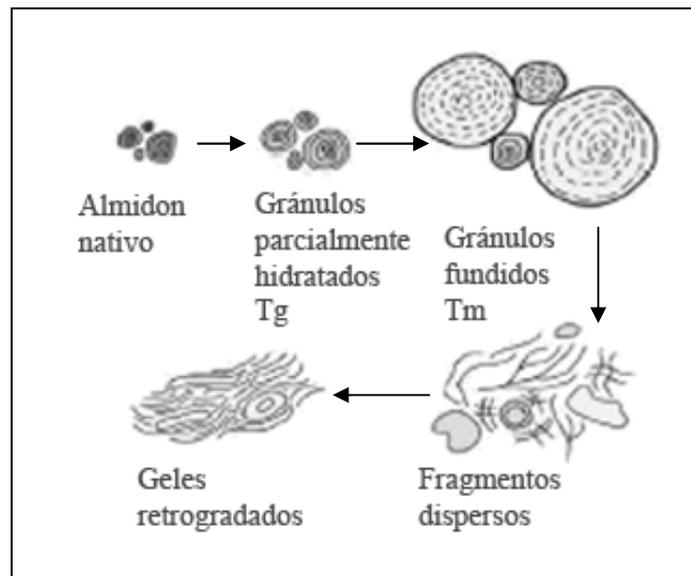


Figura 1.1 Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua (Rooney y Huang, 2001)

Durante el calentamiento, cuando se sobrepasa la T_g , las regiones amorfas se transforman de un estado rígido vítreo a uno gomoso móvil. En condiciones de exceso de agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa del gránulo se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres. Esto está definido por la movilidad de las cadenas de los polímeros por encima de la temperatura de transición vítreo, ocurriendo el cambio de vítreo a gomoso. Este cambio a su vez, facilita la movilidad molecular en las regiones amorfas, siendo un proceso reversible y permitiendo el hinchamiento del grano. El gránulo se expande al mismo tiempo que

los polímeros se hidratan. Posteriormente, se produce una transición molecular irreversible y la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (Camire *et al.*, 1990; Tester y Debon, 2000).

La retrogradación se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización. Los polímeros solubles del almidón y los fragmentos insolubles se reasocian después del calentamiento. Eventualmente, se forman cristales acompañados por un incremento gradual en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis). La aparición de cristales influye en la textura, digestibilidad y aceptación de los productos con base en almidón por parte del consumidor (Biliaderis, 1992; Rooney y Huang, 2001).

1.2.3.4 Análisis de transiciones de fase mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La presencia en el gránulo de almidón de las regiones molecularmente ordenadas, su carácter metaestable (de no equilibrio) y sus interacciones con los constituyentes alimenticios pueden comprobarse mediante la técnica de DSC a través de cambios en el flujo de calor durante el calentamiento de una muestra en un rango de temperatura (Biliaderis, 1992). La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase de primer y segundo orden en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos, además, se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón puro, y en sistemas alimenticios complejos (Sandoval *et al.*, 2005).

El método de calorimetría diferencial de barrido consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que se van a

hacer las determinaciones. De esta manera, se puede medir directamente la diferencia en el flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura (Sandoval *et al.*, 2005).

La información fundamental que proporciona el DSC es la capacidad calorífica relativa de un sistema en función de la temperatura. En general, hay dos tipos de información que se puede obtener a partir del DSC:

1- Capacidad calorífica parcial absoluta del compuesto de interés.

2- Los parámetros termodinámicos globales (los cambios de entalpía, ΔH ; de entropía, ΔS ; de energía de Gibbs, ΔG ; y de la capacidad calorífica, ΔC_p) asociados a la transición inducida por temperatura.

Las muestras de forma y tamaño adecuado son encapsuladas en crisoles de aluminio sellados herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad. La transmisión de calor tiene que ser instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Es muy importante que el contenido en agua de las muestras permanezca constante durante la determinación de la transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia sobre la temperatura a la cual se produce.

Los termogramas, normalmente, se obtienen calentando, aunque si lo que interesa es determinar la temperatura a la que se inicia una transición que ocurre al enfriar la muestra, como la congelación, habrá que operar al revés. La velocidad a la que se realiza el barrido de temperaturas es importante, puesto que las transiciones de fase suponen cambios en la movilidad y ordenación

molecular y, por lo tanto, los barridos programados han de permitir que se produzcan y observen los cambios deseados.

Las aplicaciones más comunes de esta técnica en la determinación de transiciones de fase en alimentos incluyen cambios de primer orden como la cristalización y fusión de agua, lípidos y otros componentes, desnaturalización de proteínas y gelatinización y retrogradación del almidón. El cambio de segundo orden más frecuentemente analizado es la transición vítrea que ocurre en la matriz amorfa formada cuando se separa (por congelación o evaporación) parte del agua que compone la fracción líquida de alimentos. Las transiciones de primer orden producen picos (llamados comúnmente endotermos) y las de segundo orden saltos en el flujo de calor. La integración de los picos, corregida teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra analizada, proporciona el calor latente de la transición, además, a partir del termograma se puede determinar la temperatura a la que esta transición ocurre.

1.2.4 Determinación de la estabilidad de los alimentos

Los alimentos complejos se encuentran en estado de no equilibrio (inestable) o de equilibrio metaestable, pero nunca alcanzan el verdadero equilibrio termodinámico (Rahman, 2002). Este equilibrio metaestable se refiere a un estado de pseudo-equilibrio, o equilibrio aparente, que es estable durante periodos de tiempo prácticos, pero que no es el estado más estable posible.

Un estado metaestable puede existir (es decir, la conversión a un estado más estable no ocurrirá) cuando la energía de activación para la conversión a un estado de equilibrio más estable es tan alta

que la velocidad de conversión carece de importancia práctica (Rahman, 2002).

La estabilidad de un alimento es un factor de suma importancia en la determinación de su vida útil, condiciones óptimas de almacenamiento o de empaquetado, etc. Normalmente, se establece que la estabilidad microbiana se basa en la a_w , pero esta estabilidad también se ve afectada por la naturaleza del tipo de soluto a una a_w dada (Rahman, 2002). Además, la a_w es un parámetro que se define en el equilibrio, mientras que los alimentos de humedad intermedia y baja no se encuentran en este estado de equilibrio. En el estado dinámico, el agua puede migrar de un componente del alimento a otro. Este estado de no-equilibrio es difícil de predecir por el estado de equilibrio definido por la a_w (Rahman, 2002).

1.2.4.1 Relación calidad- a_w . Influencia de la a_w en ciertas reacciones en alimentos

La influencia de la humedad en las tasas de reacción en sistemas alimentarios ha sido muchas veces explicada en términos de a_w , aproximación que hoy en día está establecida para el control y predicción de la estabilidad del alimento (Labuza, 1980; Nelson y Labuza, 1994).

La absorción de agua desde el medio ambiente puede hacer a muchos alimentos más susceptibles a reacciones deteriorativas tanto químicas como enzimáticas (Fennema *et al.*, 1994). Algunas reacciones enzimáticas llegan a su máxima tasa de reacción para valores de a_w cercanos a 0,7, mientras que el pardeamiento no enzimático llega a su máxima tasa de reacción para un rango de a_w de entre 0,75-0,85 (Fennema *et al.*, 1994).

Para valores de a_w muy bajos, el agua está tan estrechamente unida a la superficie de los puntos de adsorción polares que hacen

inviabile solvatar reactantes (Nelson y Labuza, 1994). Normalmente, se refiere el límite superior de este fenómeno a la humedad de monocapa. A a_w mayores, el agua existe en multicapa o como una fase condensada en los capilares por lo que su movilidad aumenta. Se observan mayores velocidades de reacción debido a la mayor disponibilidad del agua para actuar como un medio de reacción en el que existe la suficiente movilidad del reactante como para permitir las interacciones entre reactantes (Nelson y Labuza, 1994). Si la a_w sigue aumentando, estas tenderán a disminuir debido a la dilución de los reactantes en la fase acuosa.

Existe una excepción a esta tendencia en el caso de la oxidación de lípidos insaturados. En este caso, la velocidad de reacción aumenta para humedades por debajo de la monocapa debido a la creciente actividad catalítica de los iones metálicos cuando se retira la suficiente agua de la esfera de hidratación alrededor de esos iones (Nelson y Labuza, 1994).

La actividad enzimática, sin prácticamente ninguna excepción, aumenta con el incremento de la a_w , o el de la movilidad del substrato. Substratos de alto peso molecular, como las proteínas son menos móviles que aquellos de bajo peso molecular, y generalmente tienen un umbral de a_w mayor para la actividad enzimática.

Normalmente, se asocian intervalos específicos de a_w a la susceptibilidad de ciertas reacciones químicas, cambios físicos o crecimiento microbiano. Esta relación se muestra en la figura 1.2.

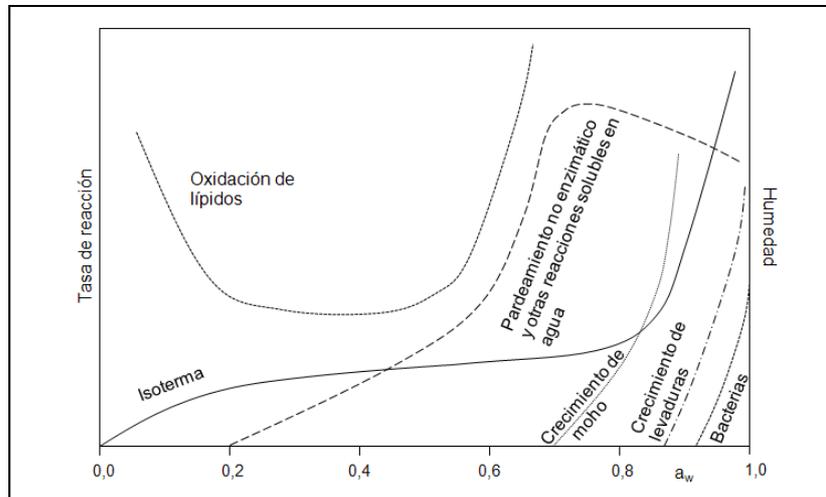


Figura 1.2 Tasa relativa de reacciones y contenido en humedad como función de la a_w (adaptado de Labuza, 1980)

La figura 1.2 sirve como guía general en la predicción de problemas de estabilidad en sistemas alimentarios.

La aplicación del concepto de a_w a las relaciones de los microorganismos con el agua asume que, cuando la solución acuosa del medio en que se encuentra el microorganismo se concentra por la adición de solutos, las consecuencias para el crecimiento microbiano resultan solamente a partir del descenso en a_w . Sin embargo, hoy en día se conoce que la respuesta microbiana difiere, para una a_w particular, cuando el descenso se origina con diferentes solutos, por lo que actualmente se establece que la a_w del medio no es el único factor determinante que regula la respuesta biológica sino que la naturaleza del controlador de la a_w también juega un papel importante (Beuchat, 1974; Chirife, 1994). Por ejemplo, se han realizado estudios en control de varios patógenos mediante el descenso de la a_w del medio con NaCl y con glicerol. En este estudio, se vio cómo, para el mismo nivel de a_w , el glicerol resulta menos inhibitor del crecimiento que el NaCl

(Chirife, 1980). En cambio, en posteriores estudios, Chirife (1994) demostró que para *S. aureus* el efecto inhibitorio del NaCl y de la sacarosa se debía a su habilidad para disminuir la a_w , sin efectos significativos del soluto.

La vida útil es el periodo durante el cual se mantiene la aceptabilidad por parte del consumidor o la calidad del producto (Mannheim *et al.*, 1994). Normalmente, el criterio que se sigue para definir la vida útil de un producto son indicadores objetivos de calidad, como el deterioro microbiano, los cambios en color (pardeamiento), la textura, el contenido en nutrientes y la oxidación lipídica (Mannheim *et al.*, 1994).

Las isotermas de sorción de agua se usan para evaluar la estabilidad en el almacenamiento y también para el diseño y control de procesos (Sablani *et al.*, 2007). Además, el estudio de los conceptos de a_w y T_g en su conjunto puede aportar una visión más amplia del concepto de estabilidad, puesto que la actividad de agua está relacionada con la condición de equilibrio que establece un límite termodinámico a un mecanismo, mientras que la vitrificación es un proceso de equilibrio cinético para temperaturas por debajo de la T_g (Sablani *et al.*, 2007).

El conocimiento de la a_w es un factor muy importante para garantizar la estabilidad requerida en referencia al daño microbiano del producto, y para asegurar la seguridad evitando cualquier daño a la salud del consumidor (Aktas y Gurses, 2005).

En los últimos años, se ha establecido un debate entre si es la actividad de agua o el estado del sistema, dictado por la temperatura de transición vítrea la propiedad que más afecta a la velocidad de las reacciones químicas en sistemas sólidos de baja humedad (Bell y Hageman, 1994).

Los alimentos pueden considerarse muy estables en estado vítreo, porque por debajo de la temperatura de transición vítrea los compuestos que intervienen en reacciones alterativas necesitan muchos meses, e incluso años, para poder difundir distancias moleculares y conseguir una aproximación para que les permita reaccionar. Se ha formulado la hipótesis de que esta transición tiene gran influencia sobre los alimentos, puesto que el agua en una fase concentrada se inmoviliza cinéticamente y en consecuencia, no participa ni interviene en reacciones (Rahman, 2002).

La a_w es una propiedad del solvente y la vitrificación es una propiedad relacionada con la estructura del alimento. Por tanto, son necesarias ambas propiedades para entender las relaciones alimento-agua en diferentes condiciones (Rahman, 2002).

Actualmente, es muy común en el procesado de alimentos y en la industria de su conservación, usar el valor monocapa B.E.T. o G.A.B. como contenido de agua crítico, en el que los alimentos deshidratados son más estables. La actividad de agua al contenido de agua monocapa también es llamada actividad del agua crítica.

1.3 Procesos de deshidratación/rehidratación en alimentos.

1.3.1 *Procesos de deshidratación en alimentos*

El secado es una de las formas más antiguas de conservación de alimentos, habiéndose utilizado durante generaciones para conservar vegetales, frutas, cereales, carnes y pescados. El secado es, además, uno de los métodos de conservación más importantes en la industria del procesado de alimentos (Rahman y Perera, 2002; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004).

El principal objetivo de la deshidratación es extender la vida útil de los alimentos mediante una disminución del contenido en humedad, reduciendo así la a_w (Conway *et al.*, 1983). De esta forma, se consigue inhibir el crecimiento microbiano y la actividad enzimática, factores que provocan el deterioro de los alimentos (Fellows, 1988). Otro de los objetivos que se persigue con la deshidratación de alimentos es la transformación de estos en materias primas adecuadas para el mezclado y formulación de nuevos productos (Fito *et al.*, 2001). Además, la deshidratación de los alimentos también ofrece muchas ventajas como la disminución de peso y volumen de los mismos, con el fin de abaratar el transporte y distribución del alimento (Guerreo y Núñez, 1991), lo cual es una importante ventaja para los países en desarrollo y los pequeños productores (Beristain *et al.*, 1996). Los costes de procesado, envasado, transporte y almacenamiento son menores para productos deshidratados que para los enlatados y congelados (Rahman y Perera, 2002). Otros de los posibles objetivos del secado pueden ser mejorar las cualidades sensoriales, retención de aromas, y, en algunos casos, preservar el valor nutritivo del alimento.

A la hora de seleccionar un método de secado deben tenerse en cuenta tres factores: la calidad de los productos con respecto a los requisitos exigidos, las consideraciones económicas del proceso y el impacto ambiental del proceso (Rahman y Perera, 2002). Los procesos de secado emplean normalmente calor, solventes, o fuerza mecánica. Por tanto, aunque el principal propósito del secado sea la conservación, los efectos de estos factores sobre los microorganismos y enzimas presentes en los alimentos debería ser también un asunto importante a tener en cuenta (Rahman y Perera, 2002).

La aplicación de la operación de secado exige un conocimiento exhaustivo de las propiedades físico-químicas, macro y microestructurales del alimento que permitan interpretar el comportamiento del producto durante el procesado, además de un estudio en profundidad de la influencia de las variables de proceso en la cinética y de un análisis de calidad que contribuya a la fijación de las condiciones óptimas del proceso.

En muchos casos, los procesos de secado se caracterizan por los altos costes energéticos y el deterioro de la calidad del producto (Quirijns *et al.*, 2005). Mediante la optimización del proceso se puede llegar a una mejora en la calidad de los productos secados y a un proceso de secado más eficiente.

El papel de las isoterms de sorción para la aplicación de un sistema de control de secado es doble. Por un lado, determina la fuerza impulsora para una transferencia de masa de agua controlada externamente, siendo la fuerza impulsora la diferencia entre la humedad del aire y la humedad del aire próximo a la superficie del alimento, asumiendo que este aire está en equilibrio con el material seco y que, por lo tanto, puede ser determinado mediante la isoterma de sorción de agua. Por otro lado, predice el contenido final en agua del alimento, que eventualmente está en equilibrio con el aire de secado. Por lo tanto, puede ser usada para evaluar el contenido óptimo residual de agua del material seco, con el objetivo de incrementar su estabilidad y seguridad, o de hacer una elección adecuada del punto final del proceso de secado, para lo cual, la predicción del contenido de humedad de equilibrio a bajas a_w debe ser muy preciso (Quirijns *et al.*, 2005).

En las últimas décadas, se han hecho considerables esfuerzos para comprender algunos de los cambios químicos y bioquímicos que

tienen lugar en la deshidratación, y para desarrollar métodos que eviten la pérdida de calidad (Rahman y Perera, 2002). Las características de sorción de agua en la actualidad son examinadas bajo la visión de su influencia en la estabilidad durante el almacenamiento de productos deshidratados (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004).

Los métodos de secado pueden ser clasificados, de manera general, en función del sistema de eliminación de agua aplicado como (Rahman y Perera, 2002):

- Secado térmico.
 - Secado por aire caliente
 - Secado en atmósfera con bajo contenido en aire
 - Secado en atmósfera modificada
- Deshidratación osmótica
- Desaguado mecánico

El secado por aire caliente es una de las técnicas más empleadas en la industria alimentaria. Consiste en retirar el agua de la superficie del producto y traspasarla al aire circulante. Es un proceso en el que tiene lugar una transferencia de calor, que se realiza desde el exterior hacia el interior del producto, junto con una transferencia de masa, donde la humedad contenida en el sólido se transfiere por evaporación hacia la fase gaseosa. Esto tiene lugar en base a la diferencia entre la presión de vapor ejercida por el sólido húmedo y la presión parcial de vapor de la corriente gaseosa. Cuando estas dos presiones se igualan, se dice que el sólido y el gas están en equilibrio y el proceso de secado cesa. En este proceso, las características del aire y del producto establecen la velocidad de secado del mismo. Por este motivo, conocer dichas características se hace necesario para la aplicación de esta técnica.

Durante el secado por aire caliente, la conformación espacial de los componentes del alimento puede ser alterado parcialmente por el flujo de agua. Además, ocurre una destrucción parcial de la estructura del tejido, que resulta en una permeabilidad al agua, y, por lo tanto, la habilidad para la rehidratación puede además disminuir, produciendo cambios en la textura (Moreira *et al.*, 2008).

En la actualidad, existe una tendencia hacia la investigación y desarrollo de técnicas de conservación de alimentos que permitan obtener productos de alta calidad nutricional, que sean muy similares en color, aroma y sabor a los alimentos frescos y que no contengan agentes químicos conservantes. Entre estas técnicas se halla la deshidratación osmótica, en la que a partir de la inmersión del alimento sólido en soluciones acuosas de alta concentración de solutos, se extrae parcialmente el agua del alimento mediante el uso de la fuerza osmótica aportada por dichas soluciones (Barat *et al.*, 1998). La elevada concentración del medio debe promover el transporte de agua desde el producto debido al gradiente de presión osmótica existente y al gradiente de concentración de agua entre producto y medio. Esto provoca al menos dos flujos principales simultáneos en contracorriente: un importante flujo de agua del alimento hacia la disolución, y una simultánea transferencia de soluto desde la solución hasta el alimento, los cuales son debidos a los gradientes de agua y soluto a un lado y a otro de las membranas que conforman el tejido parenquimático del producto (Torreggiani, 1993). La deshidratación osmótica permite reducir hasta el 80% del agua original del alimento, protegiendo e incluso mejorando características como el color o el sabor de los productos (Albors *et al.*, 1998). Esta técnica suele emplearse como tratamiento previo a otros métodos de conservación, puesto que el gradiente de presión osmótica no permite

la eliminación de agua a niveles tan bajos como para permitir la absoluta conservación de los materiales en forma autónoma y se debe considerar como una etapa intermedia de elaboración. Además, la deshidratación osmótica tiene otras aplicaciones como la elaboración de alimentos de humedad intermedia, alimentos autoconservables, productos semiconfitados y productos semielaborados (Barat *et al.*, 1998).

La técnica de deshidratación osmótica presenta numerosas ventajas respecto a las técnicas de secado convencionales. Entre ellas, destaca su efectividad a temperaturas bajas, incluso a temperatura ambiente, lo que permite mantener unos niveles mínimos de desnaturalización, así como de pérdida de aromas naturales. La ausencia de calentamiento disminuye los daños que éste puede producir en la estructura, la textura, el sabor o el contenido de nutrientes del alimento, así como una reducción en el consumo de energía.

Si bien los alimentos deshidratados son seguros en términos microbianos de recuento de patógenos y compuestos químicos o tóxicos, la aceptación de un producto depende de su sabor o aroma, color, aspecto apetitoso, textura, gusto, y de su valor nutricional. Los alimentos deshidratados que contienen grasas son propensos a enranciarse después de un tiempo, especialmente si su contenido en agua se ha reducido demasiado. La textura, densidad, humectabilidad, capacidad de rehidratación, y propiedades mecánicas de los alimentos deshidratados dependen directamente de las condiciones del proceso de secado (Rahman y Perera, 2002).

Además de los cambios físicos, la deshidratación genera o libera ciertos sabores y aromas de los alimentos. También se pueden producir sabores y aromas extraños. Además, las altas temperaturas y

los tiempos de secado largos pueden degradar el color original del producto (Rahman y Perera, 2002).

1.3.2 Contracción durante el secado de alimentos. Influencia de las variables de secado

La contracción es el cambio de volumen durante el procesado, debido, por ejemplo, a la pérdida de humedad del producto durante el proceso. Este es un fenómeno importante, que afecta en gran medida a la calidad del producto seco, al reducir su humectabilidad, modificar su textura y disminuir su capacidad de absorción de agua (Rahman y Perera, 2002). Además, esta es una característica importante a tener en cuenta, por ejemplo, en el diseño de secadores industriales en términos de la relación entre el volumen y el área con respecto al contenido en humedad del producto (Ochoa *et al.*, 2007).

La aproximación teórica que permite cuantificar la contracción debe tener en cuenta las fuerzas mecánicas, y considerar las tensiones y deformaciones del material durante la deshidratación. Cuando se habla de alimentos esta aproximación se torna complicada, debido a la naturaleza multifásica y celular de sus tejidos (Ochoa *et al.*, 2007).

La disminución en volumen durante el secado es el resultado del colapso capilar, algo que acontece normalmente cuando los fluidos se evaporan o son eliminados de un capilar. La contracción evita que la humedad sea reemplazada por aire (Rahman y Perera, 2002). La contracción y la transición vítrea están relacionadas, y durante la deshidratación solo se percibe una contracción significativa si la temperatura de secado es más alta que la T_g del producto para ese contenido en humedad concreto (Rahman y Perera, 2002). La magnitud de la contracción, y la densidad del producto final, dependen

de la movilidad de la humedad en el interior del producto, y de la velocidad a la que se haya secado (Rahman y Perera, 2002).

1.3.3 Procesos de rehidratación en alimentos

Muchos de los alimentos deshidratados para su conservación deben ser rehidratados, antes de su uso final, mediante su inmersión en agua. Este es el caso, por ejemplo, de algunas legumbres o de algunas carnes o pescados. Éste es un proceso complejo destinado a la recuperación de las propiedades del producto crudo, mediante una adecuada reconstitución de sus propiedades (Cunningham *et al.*, 2008; Moreira *et al.*, 2008).

A pesar de que la investigación en el campo del secado es amplia, aún existe la necesidad de un estudio más intensivo de la rehidratación (Cunningham *et al.*, 2008).

Durante la rehidratación ocurren simultáneamente tres procesos principales: la imbibición de agua dentro del material seco, el hinchamiento del material, y la pérdida de los solubles (Moreira *et al.*, 2008).

Las características finales del producto deshidratado y posteriormente rehidratado se pueden ver influenciadas por las condiciones del proceso de deshidratación anterior y por las condiciones del propio proceso. En general, la temperatura del agua tiene influencia en la tasa de rehidratación y la humedad de equilibrio de una manera positiva, obteniéndose una rehidratación más rápida a temperaturas del agua mayores (Cunningham *et al.*, 2008).

Las características finales del producto rehidratado se emplean como un parámetro útil para determinar la calidad del alimento, debido a que son indicativos del grado de alteración que ocurren durante el

procesado (pretratamiento, secado y rehidratación) (Moreira *et al.*, 2008), es decir, del daño celular sufrido durante los procesos anteriores (Krokida y Marinos-Kouris, 2003; Cunningham *et al.*, 2008).

A pesar de que se han propuesto varios mecanismos para describir el proceso de rehidratación basados en diferentes transportes de masa como la difusión o el flujo capilar, no está claro cuál de todos los mecanismos propuestos es el determinante (Moreira *et al.*, 2008).

Las curvas de rehidratación típicas muestran un incremento en el volumen del agua absorbida con el tiempo, este volumen, es proporcional al volumen total ganado por el alimento. Generalmente, se observan mayores tasas de absorción en las etapas iniciales del proceso. Tras estas etapas iniciales, se observa una disminución en esta tasa hasta llegar al equilibrio (Cunningham *et al.*, 2008). El estudio de las cinéticas de rehidratación resulta útil para la optimización del proceso, siendo, además, de interés el conocer cómo estas cinéticas estarán afectadas por las variables del proceso, y cómo el tiempo de remojo, bajo unas condiciones dadas, puede ser predicho (Cunningham *et al.*, 2008). Para esto, estas curvas de rehidratación características, han sido ajustadas e interpretadas por diferentes modelos matemáticos basados en teorías de difusión, entre otras (Resio *et al.*, 2006). De entre los modelos propuestos, los empíricos son los más ampliamente utilizados debido a su simplicidad matemática y su utilidad (Moreira *et al.*, 2008).

1.4 Isotermas de sorción de agua

Las isotermas de sorción de agua representan, de una manera gráfica, la relación entre la a_w de un material y su contenido en agua a una temperatura dada, o dicho de otro modo, relacionan la cantidad de

agua presente con la disponibilidad de ésta. Estas isotermas son una de las herramientas más utilizadas por los tecnólogos de alimentos, entre otras disciplinas, debido a que proporciona información muy útil del estado del agua en el alimento, además de poder establecer relaciones entre la humedad de un alimento, otros componentes de éste, o su estructura (porosidad) (Rahman, 1995). Además, permite predecir el comportamiento del producto si se conocen las condiciones a las que va a ser almacenado (Pezzutti y Crapiste, 1997).

El conocimiento de las propiedades del agua en relación a un sistema biológico, puede llevarse a cabo a tres niveles: estructural, dinámico y termodinámico (McMinn *et al.*, 2005).

La aproximación termodinámica suministra un entendimiento del equilibrio del agua con su alrededor a una cierta humedad relativa y temperatura. Además, suministra información acerca de la afinidad del sorbente hacia el agua y de la naturaleza espontánea del proceso de sorción, y define el concepto existente de orden/desorden en el sistema agua-sorbente. Las funciones termodinámicas se pueden calcular a partir de las isotermas de sorción facilitando una cuidadosa interpretación del proceso y suministrando mayor comprensión acerca de los mecanismos que lo rigen (McMinn *et al.*, 2005).

Las propiedades termodinámicas de un alimento son cruciales en el análisis del fenómeno de transferencia tanto de masa como de calor durante la deshidratación (Arslan y Togrul, 2005). Estas, determinan el punto final hasta el cual el alimento debe ser deshidratado para alcanzar la estabilidad y permite calcular la cantidad teórica de energía requerida para eliminar una cantidad de agua determinada del alimento (Arslan y Togrul, 2005). Estas propiedades, además, proveen una mejor comprensión de la microestructura asociada con la interfase alimento-agua (Aviara y Ajibola, 2002).

Las isotermas de sorción de agua, además, pueden ser usadas como herramienta para investigar características estructurales de un alimento, como el área de superficie específica, el volumen de los poros, la distribución y tamaño de estos y la cristalinidad (Ariahu *et al.*, 2006). Estos datos pueden ser usados para escoger unas condiciones de almacenado apropiadas y sistemas de empaquetado que optimicen o maximicen la retención de aromas, color, textura, nutrientes y estabilidad biológica (Labuza *et al.*, 1972). Alimentos con la misma composición química pero con diferente estructura no tienen porqué tener la misma humedad de equilibrio a una a_w dada (Vullioud *et al.*, 2004).

Si la fuerza impulsora para la transferencia de masa en la superficie del producto se asume como la diferencia en la presión parcial de vapor de agua entre la superficie del alimento y el aire, la isoterma de sorción puede ser usada, además, en el cálculo de las tasas de transferencia de masa (Delgado y Sun, 2002).

La aplicación con éxito de las isotermas de sorción depende de un conocimiento básico de cómo dos condiciones experimentales afectan a sus propiedades. Estas condiciones son: el método con el cual se ha determinado la curva (adsorción o desorción) y la temperatura (Kapsalis, 1987).

Brunauer *et al.*, en 1940, clasificaron las isotermas de sorción de agua en cinco tipos generales (figura 1.3). Esta clasificación es aún hoy en día uno de los métodos de clasificación más ampliamente utilizados.

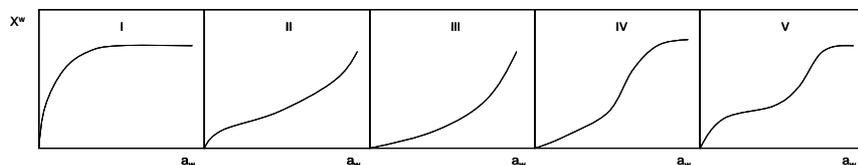


Figura 1.3 Los cinco tipos de isothermas de adsorción de Van der Waals propuestas por Brunauer et al. (1940)

Normalmente, las isothermas en alimentos son no lineales y de forma sigmoidal (tipo II). Las isothermas tipo III son típicas de alimentos en los que están presentes componentes cristalinos que son solubles en agua (azúcar, sal). La isoterma tipo I no es el caso habitual en las isothermas de adsorción de los alimentos. Los tipos IV y V corresponden a isothermas de productos porosos, en los que la meseta de las curvas está asociada a la saturación capilar (Martínez *et al.*, 1998).

Las variadas formas en las que el agua se puede unir (ver tabla 1.1), algunas de ellas comentadas anteriormente, hace que actualmente sea casi imposible predecir el devenir de las isothermas de sorción o precalcular el contenido en agua de equilibrio para una presión de vapor dada en el medio ambiente del producto (Spiess y Wolf, 1987).

Tabla 1.1 Tipos de sorción por sólidos sorbentes (Spiess y Wolf, 1987)

Moléculas sin interacción sorbente/sorbato		
Disposición en monocapa	Adsorción	Fuerzas de unión residuales de moléculas de la superficie
Disposición multicapa	Condensación capilar	Fuerzas capilares
Moléculas con interacción sorbente/sorbato		
Reacción química	Quimisorción	Valencias primarias (enlaces iónicos)
Formación de cristal hidratado	Absorción	Red de fuerzas
Formación de soluciones	Absorción	Campo de potencia molecular
Hinchamiento con cambio de estructura	Absorción	Valencias secundarias (puentes de hidrógeno)

Normalmente, las isothermas de forma sigmoideal se dividen en tres partes (figura 1.4).

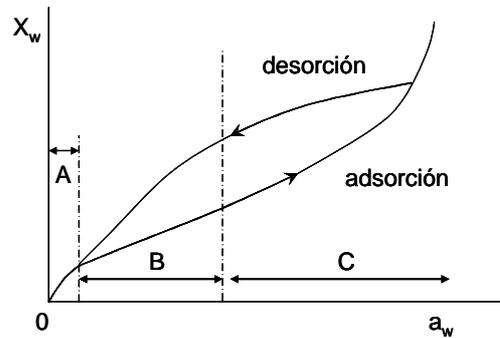


Figura 1.4 Representación del efecto histéresis en una isoterma

La primera parte, correspondiente a un rango de a_w bajo (0,05-0,20) representa a las moléculas de agua más fuertemente ligadas a los grupos hidrofílicos polares cargados, con una entalpía de vaporización considerablemente mayor que la del agua pura. El límite mayor de esta zona corresponde a la humedad de monocapa de B.E.T. En la monocapa, la adsorción de agua por parte de la superficie implica la unión de moléculas de agua con grupos polares (unión iónica y de hidrógeno) y no polares en la superficie. A valores intermedios de a_w (0,25-0,70) (zona B), la absorción de agua es gradual y lineal. En esta región, las moléculas de agua completan la cobertura de la monocapa mayormente por puentes de hidrógeno con agua retenida pre-existente y por condensación se forman capas adicionales por encima de estas capas de agua pre-existentes o penetran dentro de huecos creados en la estructura que ya está hinchada. En la región C, que corresponde a una a_w entre 0,75-1, la absorción de agua es más rápida y representa mayoritariamente agua en multicapas. Esta agua es más o menos agua libre, con casi todas

sus propiedades similares a ésta. Esta alta absorción de agua a altas a_w indica la disolución de componentes principales del sistema y constituye más del 95% del total del agua en un alimento de alta humedad (Singh *et al.*, 2006).

1.4.1 Histéresis en alimentos

En un alimento, la forma en que las moléculas de agua interaccionan con el resto de componentes presentes, puede ser diferente para procesos de adsorción y desorción. A la diferencia entre la isoterma de adsorción y desorción de un mismo producto a la misma temperatura se le denomina histéresis. Para Caurie, (Caurie, 2007), histéresis es el fenómeno por el cual a un nivel dado de a_w y temperatura, un adsorbente sostiene una cantidad de agua más pequeña durante el proceso de adsorción que durante el proceso de desorción subsiguiente. En función de la región de la curva y la temperatura en la que se encuentre un producto determinado, el efecto de la histéresis puede ser mayor o menor.

La histéresis es una característica importante del comportamiento de los distintos alimentos, y proporciona información que no está disponible analizando las isotermas de adsorción o desorción de manera individual (Wolf *et al.*, 1972).

El efecto de la histéresis en los alimentos es importante, a pesar de que pueda ser relativamente pequeño en magnitud. Refleja la reorganización estructural y conformacional en un alimento, que altera la accesibilidad de los puntos de sorción energéticamente favorables y, por tanto, dificulta el movimiento del agua. En alimentos, la histéresis tiene importantes implicaciones tanto teóricas como prácticas. Las implicaciones teóricas van desde los aspectos

generales de la irreversibilidad del proceso de sorción hasta la validez de las funciones termodinámicas derivadas de este tipo de sistema. Las implicaciones prácticas tienen que ver con el efecto de la histéresis en el deterioro químico y microbiológico y con su importancia en alimentos de humedad baja e intermedia (Kapsalis, 1987). Por lo tanto, la histéresis puede ser usada como un índice de la calidad de un alimento, debido a que una mayor histéresis indica una estabilidad reducida y la ausencia de histéresis indica que se ha mejorado la estabilidad en alimentos almacenados (Wolf *et al.*, 1972).

Existen muchas hipótesis que explican el fenómeno de histéresis en base a la ecuación de Kelvin (Kapsalis, 1987). Muchas de ellas, sugieren que la histéresis está limitada a la región de condensación capilar de la isoterma (altas a_w). Sin embargo, el fenómeno de histéresis se da frecuentemente a lo largo de todo el rango de la isoterma (Caurie, 2007). Además, este fenómeno se da en ocasiones en materiales de los cuales se cree que carecen de poros o capilares como el jabón o el grafito (Caurie, 2007). En estas hipótesis, el fenómeno de condensación parece confundido con la adsorción física debido a que la teoría elemental de la condensación capilar no tiene en cuenta la acción específica de las energías de superficie, que actúan en el caso de la histéresis.

En polímeros, la histéresis parece dependiente de la relajación de las fuerzas cohesivas dentro de la matriz adsorbente. Esto significa que el sustrato está en una forma diferente durante la adsorción que durante la desorción (Brunauer *et al.*, 1940).

Muchas ecuaciones han tenido éxito en la descripción de las isotermas de adsorción en un rango de humedad limitado, pero ninguna teniendo en cuenta el fenómeno de histéresis. Caurie (1981) mostró que la forma de una isoterma dependía de las energías de

superficie del adsorbente. Reprodujo la forma de los tipos I a IV de isotermas de Brunauer (figura 1.3) (Brunauer *et al.*, 1940) por orden creciente de energía a partir de un simple conjunto de datos de isotermas usando la ecuación de Caurie (Caurie, 1981). Demostró que los gráficos de isotermas con bajas energías de superficie descendían por debajo de aquéllas con altas energías de superficie, y que las últimas además tenían alta capacidad de sorción. Recientemente, la ecuación de Caurie se ha rederivado hacia una ecuación de adsorción unimolecular (Caurie, 2005a) con el objetivo de explicar el fenómeno de histéresis en alimentos. Dentro del bucle de histéresis, Caurie (2007) observó que la energía de atracción intermolecular bajo condiciones isobaras o isostéricas es siempre mayor para la isoterma de desorción que para la isoterma de adsorción.

Otra teoría sugiere que la adsorción progresiva de agua provoca la relajación de las fuerzas de cohesión y de ruptura, lo que hace que aparezcan micro grietas y fisuras en la matriz adsorbente. Estas grietas y fisuras exponen lugares adicionales que adsorben humedad a un nivel de energía superficial al volver a bajas a_w , exhibiendo los diferentes tipos de histéresis (Caurie, 2007).

Wolf *et al.* (1972) demostraron que la composición del alimento, la temperatura de las isotermas y las condiciones de almacenamiento afectan a la histéresis de sorción de vapor de agua. Además, pudieron encontrar tres pautas diferentes para histéresis en isotermas de manzana, cerdo y arroz (alimento alto en azúcares, proteína y almidón, respectivamente). Así, en los alimentos ricos en azúcar o pectinas, la histéresis se presenta principalmente en la región de la monocapa, no presentando histéresis para una $a_w > 0,65$. En cambio, los alimentos proteicos presentan una histéresis moderada a una a_w a partir de 0,85, zona que coincide con la región de

condensación capilar. Los alimentos ricos en almidón presentan una gran asa de histéresis, con un máximo para una a_w alrededor de 0,7 (Rahman y Labuza, 2002). Esto indica que la cantidad total de histéresis, su distribución relativa a la a_w y el efecto de la temperatura varían en gran medida para los diferentes alimentos deshidratados.

1.4.2 Aplicaciones de las isotermas de sorción

Las isotermas de sorción de agua permiten obtener información relacionada con la cantidad de agua ligada a la matriz del alimento, además de determinar el contenido de humedad de la capa monomolecular, y de la fuerza con que está ligada esa agua, ya que posibilitan el cálculo de las entalpías de adsorción-desorción. Pero además, desde un punto de vista práctico, existen cuatro campos concretos de aplicación de las isotermas relacionados con el procesado de alimentos, como son el secado, mezclado, envasado y almacenamiento (Martínez *et al.*, 1998).

En el secado de productos alimenticios se consumen grandes cantidades de energía y cualquier ahorro puede tener una gran importancia económica. El conocimiento de las isotermas permite la elección apropiada del punto final de la operación, el conocimiento de la humedad relativa máxima permitida para el aire de secado (en el caso de secadores por convección) o de la presión máxima permitida (en el caso de secado a vacío). Para el caso del mezclado, cuando se combinan productos con a_w diferentes, habrá un flujo de agua entre ellos hasta que se alcance el equilibrio entre los mismos. Para ciertos sistemas y según ciertos modelos de predicción de la a_w , mediante las isotermas de cada componente por separado es posible conocer la a_w de la mezcla. Dado que el procedimiento más habitual para preservar

la calidad de los alimentos es la reducción de la a_w hasta niveles suficientemente bajos como para inhibir el crecimiento microbiano, la obtención de la isoterma de sorción es esencial para establecer los límites de humedad a partir de los cuales se inhibe el crecimiento microbiano y la producción de micotoxinas durante el almacenamiento (Castillo *et al.*, 2003).

Además de todo lo comentado anteriormente, las isotermas de sorción son también útiles en la predicción de la transferencia de agua hacia el producto a través de un material permeable utilizado para el envasado. Una expresión analítica para las isotermas, de aplicación general a diferentes productos y temperaturas, ayudaría a predecir la vida útil de un producto deshidratado envasado en un material de permeabilidad conocida (Samaniego-Esguerra *et al.*, 1991).

1.4.2 Modelización de las isotermas de sorción

El conocimiento de las interacciones del agua con los distintos componentes de los alimentos puede resultar una herramienta necesaria para el control de las operaciones de procesado y conservación. Así, la obtención de ecuaciones empíricas o no empíricas que relacionen la actividad de agua con la humedad del producto, puede resultar útil para describir el comportamiento del mismo.

Más de 200 ecuaciones de isotermas han sido propuestas para materiales biológicos (van den Berg y Bruin, 1981), algunas de las cuales permiten predecir parámetros con sentido físico relacionados con las propiedades de adsorción de los alimentos y que ayudan a entender las interacciones agua-producto.

A la hora de modelizar las isotermas de sorción, frecuentemente es necesario utilizar varios modelos, puesto que no todos describen igualmente bien las diferentes partes de la curva. Además, cada uno de ellos proporciona información sobre aspectos diferentes del proceso de sorción, por lo que resulta interesante disponer del ajuste de varios modelos en cada caso particular.

Pese a la importancia, destacada en puntos anteriores de la presente introducción, del estado termodinámico de un sistema y de las diversas transiciones de fase que ocurren durante un proceso en un sistema tan complejo como es un alimento estructurado, ninguno de los modelos planteados tienen en cuenta las diferentes fases en las que se estructuran los alimentos y el estado termodinámico de las mismas.

1.5 La metodología SAFES

Describir un alimento implica identificar y cuantificar sus características y propiedades químicas, físicas, estructurales y termodinámicas. Debido al carácter polifásico y multicomponente de los alimentos y a su gran complejidad, esta descripción, en lenguaje científico (químico, físico y matemático), resulta tanto más compleja cuanto más ampliamente explicada sea su funcionalidad. Por esta razón, en la práctica, es necesario un compromiso entre la simplificación exigida para llegar a modelos matemáticos manejables y la exigencia de que la descripción no desprece aspectos y matices fundamentales para el control de las características de calidad definidas como objetivo en el producto que se estudia.

Hasta el momento, los métodos empleados para la descripción de alimentos y para el análisis de operaciones y procesos, realizan

una simplificación excesiva de los mismos, al considerarlos como sistemas homogéneos e isótropos.

El método SAFES (Systematic Approach to Food Engineering Systems) (Fito *et al.*, 2007a) es un método de análisis avanzado de productos y procesos alimentarios, que permite de forma sistemática:

- Describir productos teniendo en cuenta sus características termodinámicas, físico-químicas y estructurales. En esta descripción se integrarán los conocimientos sobre la composición y la estructura del alimento mediante la definición de fases, componentes y estados de agregación.
- Analizar los cambios (fenómenos de transporte, transiciones de fase, cambios estructurales...), que una operación básica o un proceso de transformación origina en un alimento.

En base a este sistema, se han venido estudiando con éxito algunos procesos fundamentales de la industria de alimentos como puede ser el salado, secado y desalado de bacalao (Heredia *et al.*, 2007), horneado de pan (Seguí *et al.*, 2007), fritura de patata (Barrera *et al.*, 2007), tostado de café (Fito *et al.*, 2007b) o producción de queso manchego (Argüelles *et al.*, 2007). Además, esta metodología está, actualmente, utilizándose como una herramienta en el estudio de la Ingeniería de Procesos dentro de la Universidad Politécnica de Valencia.

El método SAFES se basa en la construcción de distintos tipos de matrices: MATRICES DESCRIPTIVAS, MATRICES TRANSFORMADAS Y MATRICES DE CAMBIO. Tanto las matrices descriptivas como las transformadas son matrices que describen

productos, mientras que las matrices de cambio son matrices de análisis de etapas, operaciones o procesos.

Una matriz está constituida por un conjunto de valores que describen las propiedades de un alimento con un nivel de simplificación aceptable. Los valores correspondientes a los diferentes componentes del alimento (especies químicas) se organizan en filas, y los correspondientes a las diferentes fases en que se pueden agrupar las especies químicas, se organizan en columnas. Además, las filas se dividen en subfilas que hacen referencias a los diferentes estados de agregación en que pueden encontrarse los componentes. Dentro de cada celda se detalla la combinación fase-componente-estado de agregación correspondiente, mediante la nomenclatura SAFES, esto es, mediante vectores $x_{i,j}^k$, representando i a los componentes, j a las fases y k a los estados de agregación.



2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1 Objetivos

2.1.1 *Objetivo general*

En base a lo expuesto anteriormente, se considera de importancia realizar un estudio, basado en las relaciones estructura-propiedad, que tenga en cuenta el alimento en toda su complejidad.

Para ello, se planteó como objetivo general de la presente Tesis Doctoral estudiar, basándose en las relaciones estructura-propiedad y una aproximación a la metodología SAFES, las relaciones agua-matriz insoluble-sólidos solubles en dos tipos diferentes de matriz, una matriz proteica (carne y queso), y una matriz de polisacáridos (garbanzo y yuca).

2.1.2 *Objetivos específicos*

Para la realización del objetivo general anteriormente citado, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Realizar un estudio bibliográfico de modelos matemáticos publicados para definir las isoterms de sorción de agua, como paso previo a la aplicación de algunos de los modelos hallados en el estudio de las relaciones agua-matriz.
2. Estudiar los sistemas agua-matriz proteica-NaCl en sistemas de proteína animal, (carne y queso), mediante la aplicación del modelo de Fito *et al.*, (2001), estudiando la influencia de la temperatura y de la concentración de cloruro sódico (NaCl).
3. Desarrollar, en base al modelo termodinámico propuesto, un sistema de ecuaciones que permita la definición y predicción del comportamiento de sistemas proteína-agua-NaCl en queso.

Desarrollo de un modelo de predicción de la a_w en dichos sistemas

4. Estudiar las relaciones agua-matriz en un sistema amiláceo particular, como es el garbanzo, durante el proceso de rehidratación, analizando los fenómenos de deformación-relajación y el reparto de agua entre las diferentes fases del sistema en relación con parámetros de calidad en garbanzo, aplicando la metodología SAFES.
5. Estudiar la cinética de transferencia de masa en cocción de garbanzo rehidratado y sin rehidratar previamente para obtener los tiempos de rehidratación y cocción óptimos en garbanzo.
6. Estudiar las interacciones entre el agua y el resto de componentes de la matriz sólida del tejido de yuca, con la finalidad de evaluar el comportamiento de una matriz de almidón ante diferentes condiciones de deshidratación y procesado. Analizar el efecto del contenido en agua y de la naturaleza de los sólidos solubles añadidos sobre las transiciones de fase en el tejido de yuca.

2.2 Plan de Trabajo

El Plan de Trabajo se abordó por separado para cada ejemplo particular seleccionado en la presente tesis doctoral. Por ello, y para una mayor claridad en la exposición, los resultados del presente documento de tesis se dividen en cuatro capítulos. Un primer capítulo en el cual se realiza un estudio extensivo de los distintos modelos existentes en la actualidad en el análisis de la relación agua-matriz a partir de isotermas de sorción de agua. En el segundo capítulo de

resultados, se presenta el análisis realizado para las dos distintas matrices proteicas estudiadas. En el tercer capítulo de resultados, se analizarán las relaciones agua-matriz para garbanzo durante la rehidratación y posterior cocción mientras que en el cuarto se estudiará el tejido de yuca en distintos procesos de deshidratación.

En primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica de los modelos matemáticos publicados con anterioridad para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos estructurados.

Estudio de las relaciones agua-matriz proteica-sólidos solubles en matriz cárnica y de queso.

1. Revisión bibliográfica de isotermas de sorción de agua en productos cárnicos y queseros salados, y en productos con sacarosa como sólido soluble agregado.
2. Aplicación del modelo termodinámico propuesto en la definición de fases, componentes y estados de agregación para isotermas de productos cárnicos salados a distintas temperaturas.
3. Aplicación del modelo de Arrhenius a los parámetros del modelo termodinámico propuesto. Estudio de la influencia de la temperatura en el modo de adsorción de agua.
4. Aplicación del modelo termodinámico propuesto a isotermas de productos queseros salados.
5. Obtención de un sistema de ecuaciones para la predicción de la a_w de productos queseros salados. Validación del sistema.
6. Aplicación del modelo termodinámico propuesto a sistemas matriz-agua-sacarosa.

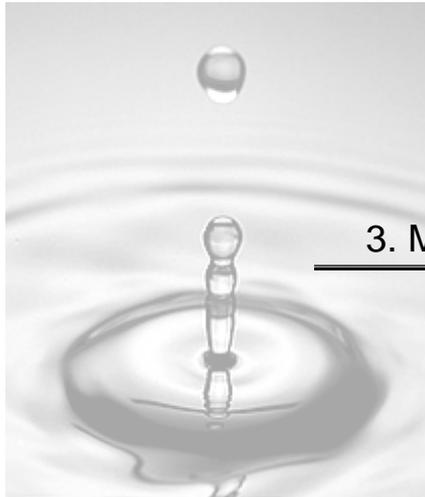
Estudio de las relaciones agua-matriz en rehidratación y cocción de garbanzo.

1. Caracterización de la materia prima.
2. Rehidratación de garbanzo a temperatura ambiente. Determinación de la evolución de la masa, humedad, volumen y propiedades mecánicas.
3. Cocción de garbanzos secos y rehidratados durante 2, 4 y 16 horas. Determinación de la evolución de masa, composición, volumen y propiedades mecánicas.
4. Determinación de la combinación tiempo de rehidratación-tiempo de cocción óptimo.
5. Análisis del proceso de rehidratación a partir de la caracterización microestructural de los garbanzos rehidratados a 15 minutos, 2 horas, 4 horas y 16 horas.
6. Determinación de la isoterma de sorción de agua de garbanzo a 30°C.

Estudio de las relaciones agua-matriz-sólidos solubles en tejido de yuca.

1. Caracterización fisicoquímica de la materia prima.
2. Obtención del método de medida de humedad más adecuado para el tejido de yuca.
3. Determinación de las variaciones en el peso y en las dimensiones de muestras de yuca durante la deshidratación por aire caliente a 40°C.
4. Determinación de las isotermas de desorción y adsorción de agua de tejido de yuca a 10°C, 30°C y 50°C.

5. Determinación de la variación en masa total, contenido en agua y sólidos solubles en muestras de yuca durante la deshidratación osmótica en disoluciones de NaCl y sacarosa.
6. Aplicación de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a muestras de yuca fresca y deshidratada hasta diferentes niveles de humedad, mediante los dos métodos descritos, y rehidratada hasta un nivel de humedad próximo al inicial.



3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materia prima

3.1.1 Yuca (*Manihot esculenta*)

En la elaboración del presente estudio experimental se han utilizado raíces de yuca (*Manihot esculenta*) de variedades dulces procedentes de Colombia y Costa Rica, adquiridas en una gran superficie comercial de la ciudad de Valencia, donde se encontraban empaquetadas y en refrigeración. La elección de la materia prima se realizó al azar, pero procurando seleccionar raíces con un diámetro de la parte central de entre 40 y 50 mm.

Para una mejor caracterización inicial, y debido a las peculiares características de la raíz de yuca (dividida en estratos), se determinaron cada una de las propiedades descritas en muestras de tejido procedentes de las distintas partes de la raíz de yuca, esto es, capa exterior, parte central y médula, (figura 3.1), y en muestras formadas por tejido de la raíz en su conjunto. Cada una de las determinaciones se realizó por triplicado. Previo a cada una de las determinaciones y ensayos llevados a cabo en el estudio, se eliminó la capa de parafina que cubre la raíz, añadida en origen durante el procesado para exportación.

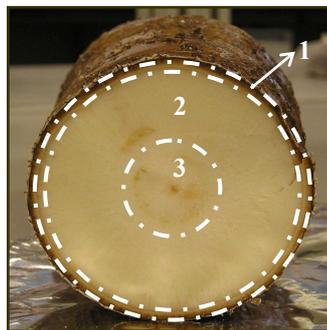


Figura 3.1 Corte transversal de raíz de yuca. Se aprecia la capa exterior (1), la parte central (2) y la médula (3)

3.1.2 Garbanzo

En la elaboración del presente trabajo se utilizaron semillas de garbanzo (*Cicer arietinum* L.) de la variedad Blanco lechoso procedentes de Córdoba, campaña 2005-2006, adquiridas a la empresa distribuidora Legumbres Sierra Nevada S.L. (Granada). Se seleccionó esta materia prima por estar certificada y conocer su trazabilidad y composición química, facilitados estos datos por la empresa obtentora (tabla 3.1).

Tabla 3.1 Composición de garbanzo (g/100g) facilitada por la empresa distribuidora (Legumbres Sierra Nevada S.L.)

Proteínas	21,8 g
Grasas	5,1 g
H.Carbono	58 g
vitamina B1	530 mcg
vitamina B2	190 mcg
vitamina C	1700 mcg
Sodio	72,5 mcg
Potasio	937 mg
Calcio	94,2 mg
Magnesio	86 mg
Hierro	6 mg
Humedad	14 g

Debido a la influencia que tiene el tamaño de la semilla en los procesos estudiados en este capítulo (rehidratación y cocción) (Ibarz *et al.*, 2004), los garbanzos utilizados fueron previamente seleccionados eligiendo un tamaño intermedio, mediante dos mallas con retículos rectangulares de 10 y 12 mm² con el fin de homogeneizar la muestra y reducir las diferencias en cuanto a dimensiones de la materia prima.

Las muestras de garbanzo crudo, hidratado e hidratado y cocido se caracterizaron fisicoquímicamente mediante su actividad de agua, humedad y concentración en sólidos solubles.

3.2 Determinación de propiedades fisicoquímicas

3.2.1 Determinación de la humedad

Con la finalidad de definir la metodología más adecuada para determinar la humedad de alimentos con alto contenido en almidón, se analizaron distintos métodos: dos métodos oficiales publicados por la AOAC (AOAC, 1990; AOAC, 2000) para frutas y un tercero descrito para patata (Lees, 1982). Los métodos ensayados fueron los siguientes:

- Secado a 70°C en estufa de vacío hasta peso constante (AOAC, 2000).
- Secado a 105°C en estufa a presión atmosférica hasta peso constante (AOAC, 1990).
- Secado a 105°C por un método de doble secado a presión atmosférica (Lees, 1982).

El método publicado por Lees, consiste en un primer secado a 105°C, durante una hora de la muestra homogeneizada con agua y sílice. Posteriormente, se atempera dicha muestra en un desecador hasta temperatura ambiente, y finalmente se realiza un segundo secado a 105°C hasta alcanzar peso constante.

Como consecuencia de los resultados obtenidos, se eligió el método de determinación de humedad AOAC, 1990. Este método consiste en colocar una pequeña cantidad de muestra (3g aproximadamente) en pesasustancias secas y previamente tarados. Éstos se colocan en estufa a 105°C y presión atmosférica durante 48 horas.

Para asegurar que los pesasustancias estén completamente secos, estos se colocan previamente en estufa a 105°C durante tres horas, y posteriormente se dejan enfriar en desecador hasta temperatura ambiente. De igual manera, tras el secado de la muestra en estufa, esta se deja enfriar con el pesasustancias en desecador hasta temperatura ambiente.

El contenido en humedad (kg agua/kg) se obtiene por método gravimétrico mediante la ecuación (3.1). Siendo $|M_0^0|$ la masa total del pesasustancias seco, $|M_0^1|$ la masa total del pesasustancias más la muestra húmeda, y $|M_0^2|$ la masa total del pesasustancias más la muestra seca.

$$x^w = \frac{|M_0^0|^1 - |M_0^0|^2}{|M_0^0|^1 - |M_0^0|^0} \quad (3.1)$$

3.2.2 Determinación de los sólidos solubles

El contenido en sólidos solubles se determinó a partir de la medida del índice de refracción (°Brix) a 20°C, utilizando un refractómetro ABBE ATAGO, 3-T (figura 3.2).



Figura 3.2 Refractómetro ABBE ATAGO, 3-T

Para realizar una medida correcta de los °Brix en muestras en las que no es posible medir directamente la concentración en la fase líquida, se ensayaron distintos métodos:

1. Medida directa, por refractometría, de los °Brix de la fase líquida de muestra.
2. Formación de suspensiones de muestra y agua destilada. El agua fue añadida mediante una pipeta de doble enrasedo. La suspensión fue homogeneizada mediante un equipo Ultraturax. El resultante se filtró, dejando la fase líquida en reposo durante varios minutos. Se midieron los °Brix por triplicado del sobrenadante. Este método se realizó para suspensiones de:
 - 5 g de muestra más 10 ml de agua destilada.
 - 2,5 g de muestra más 10 ml de agua destilada.
 - 2,5 g de muestra más 5 ml de agua destilada.

El contenido en sólidos solubles (kg ss/kg) se evaluó a partir de diferentes desarrollos de la ecuación que define los °Brix (ecuación 3.2). Para el caso 1 se calculó a partir de la ecuación 3.3 y para el caso 2, se dedujo a partir de la ecuación 3.4. Siendo m^w la cantidad de agua destilada (en gramos) añadida a la mezcla.

$$\frac{^{\circ}\text{Brix}}{100} = \frac{x^{ss}}{x^{ss} + x^w} \quad (3.2)$$

$$x^{ss} = \frac{^{\circ}\text{Brix} \cdot x^w}{100 - ^{\circ}\text{Brix}} \quad (3.3)$$

$$x^{ss} = \frac{^{\circ}\text{Brix}}{(100 - ^{\circ}\text{Brix})} \cdot \frac{m^w + M_0^0 \cdot x^w}{M_0^0} \quad (3.4)$$

Para el caso del estudio en tejido de yuca, la dilución utilizada finalmente fue de 5 g de muestra con 10 ml de agua destilada, mientras

que para la determinación de los sólidos solubles en garbanzo, la dilución utilizada fue la de 2,5 g de muestra con 10ml de agua destilada.

3.2.3 Determinación de la a_w

La a_w de cada muestra se determinó mediante un higrómetro Novasina Thermoconstanter TH 200 (figura 3.3), termostatado a 25°C y previamente calibrado con soluciones salinas saturadas (tabla 3.2) para todo el rango de a_w .

Tabla 3.2 Soluciones salinas saturadas usadas para el calibrado del Novasina TH 200

	SAL	HR _{25°C} (%)
SAL-11	LiCl x H ₂ O	11.30
SAL-33	MgCl ₂ x 6 H ₂ O	32.78
SAL-53	Mg(NO ₃) ₂ x 6 H ₂ O	52.84
SAL-75	NaCl	75.29
SAL-90	BaCl ₂ x 2 H ₂ O	90.10



Figura 3.3 Novasina Thermoconstanter TH 200

3.2.4 Determinación de volumen, excentricidad y superficie en garbanzo

Para la determinación inicial del volumen de los garbanzos se tomaron 100 unidades y se introdujeron en una probeta de 100 ml, procediéndose a pesar el conjunto. A continuación, se enrasó con agua destilada, poniéndose especial cuidado para evitar la presencia de burbujas entre los garbanzos; se determinó por diferencia de pesada la cantidad de agua añadida. La diferencia entre el volumen de la probeta (100 ml) y el volumen del agua adicionada es el que corresponde al volumen de los 100 garbanzos.

Para obtener el volumen de una unidad, se midieron los tres ejes característicos de ésta. Las medidas se efectuaron con un pie de rey digital de dos decimales de la casa Mitutoyo.

Si se considera el garbanzo como un elipsoide de revolución, su volumen se puede determinar mediante la ecuación 3.5.

$$V = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot a \cdot b \cdot c \quad (3.5)$$

Siendo a, b y c las longitudes características de los semiejes del elipsoide de revolución, tal y como se observa en la figura 3.4.

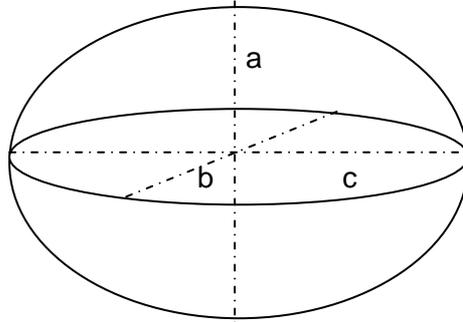


Figura 3.4 Modelo de elipsoide de revolución

La excentricidad es un parámetro adimensional que muestra el grado de semejanza de un elipsoide a una esfera, es decir, mide cuánto se desvía una elipse de una circunferencia. Este parámetro, por lo tanto, será igual a 0 en una esfera. Para este caso, se determinó mediante la ecuación 3.6, siendo a, y c las longitudes de los semiejes mayor y menor del elipsoide de revolución.

$$e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}} \quad (3.6)$$

La superficie del garbanzo se calculó a partir de la excentricidad obtenida mediante la ecuación 3.7, siendo a, b y c las longitudes de los semiejes del elipsoide de revolución.

$$s(\text{mm}^2) = 2 \cdot \pi \cdot a^2 + \frac{2 \cdot \pi \cdot a \cdot c}{e} \sin^{-1} e \quad (3.7)$$

3.2.5 Determinación de la densidad en garbanzo

La densidad del garbanzo se determinó mediante la ecuación 3.8.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.8)$$

Siendo ρ la densidad aparente del garbanzo en kg/cm^3 , m la masa del garbanzo en kilogramos y v el volumen del garbanzo en m^3 .

En todos los casos las determinaciones se realizaron a una temperatura de 25°C y a presión atmosférica.

3.3 Análisis calorimétrico (DSC)

Para la realización del análisis calorimétrico se utilizó un calorímetro DSC5200CO de Seiko Instruments, provisto de una unidad de control automático de temperatura (figura 3.5), nitrógeno líquido como medio refrigerante y aire como material de referencia.

Las muestras (10-20mg) se introdujeron en cápsulas de aluminio de $15 \mu\text{l}$ de capacidad (P/N SSC000C008) de Seiko Instruments, determinándose la masa de dichas muestras por diferencia entre la masa de la cápsula ya sellada con la muestra y la masa de la cápsula vacía. Las determinaciones de masa se realizaron mediante balanza de 5 decimales (Electronic balance AND ER182-A). Las cápsulas se introdujeron en el horno junto a una cápsula con aire como material de referencia inerte (figura 3.6).

Los ensayos se llevaron a cabo mediante barridos de temperatura entre 20°C y 130°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, intervalo de temperaturas usual cuando se pretende estudiar el comportamiento de muestras con elevado contenido en almidón (Sriroth *et al.*, 1999; Gunaratne y Hoover, 2002). En cada una de las muestras se determinó la temperatura de transición vítrea, T_g , la temperatura inicial de gelatinización del almidón, T_1 , así como las distintas posibles temperaturas de fusión, T_m , todas ellas en $^\circ\text{C}$. Además, se determinó el incremento en la capacidad calorífica, $\Delta C'_{,p}$ ($\text{kJ}/^\circ\text{C}\cdot\text{kg ms}$) y las

variaciones de entalpía, Δh (kJ/kg ms), utilizando el software DSC Análisis System, Seiko Instruments, Inc.



Figura 3.5 Calorímetro Diferencial de Barrido DSC5200CO de Seiko Instruments



Figura 3.6 Cámara hermética del equipo DSC

En el análisis de las transiciones de fase en tejido de yuca, se prepararon muestras frescas de las distintas partes de yuca (capa exterior, parte central y médula), muestras de tejido de yuca deshidratadas osmóticamente, tanto con sacarosa como con NaCl para unos tiempos de tratamiento de 6 y 24 horas, muestras deshidratadas en estufa a 40°C durante 30 días y muestras de yuca rehidratadas hasta

una humedad semejante a la de la yuca fresca. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

3.4 Observaciones microestructurales mediante Cryo-SEM

Se realizaron perfiles microestructurales con el microscopio electrónico JEOL JSM-5410 Scanning Microscope (figura 3.7), perteneciente a la Universidad Politécnica de Valencia, que utiliza la técnica de microscopía electrónica de barrido a bajas temperaturas (Cryo-SEM).

Mediante esta técnica, se monta cada muestra sobre un porta-muestras de acero inoxidable y se introduce en nitrógeno líquido para la congelación de la misma ($T < -210^{\circ}\text{C}$). A continuación, se introduce la muestra montada en una cámara donde se fractura con una cuchilla móvil y se somete a un proceso de sublimación durante 30 minutos a -90°C , transcurrido el cual se recubre la superficie a visionar con una fina capa de oro con el fin de transformar la superficie en conductora y obtener una imagen nítida y detallada. Las muestras se visionan usando un voltaje de aceleración de 15 kV a $T < -130^{\circ}\text{C}$.



Figura 3.7 Microscopio electrónico JEOL JSM-5410 SCANNING MICROSCOPE de la UPV

Se realizaron perfiles microestructurales de tejido de garbanzo rehidratado durante 15 minutos, 2, 4 y 16 horas. Se cortaron muestras en finas láminas de unos 3mm de ancho por unos 9mm de longitud. De estas muestras, se observó la superficie perpendicular al plano formado por la separación entre los cotiledones a la altura del centro del garbanzo tal y como se observa en la figura 3.8.

Se realizaron los perfiles de cada muestra desde el exterior hacia el centro del garbanzo a 750x para 15, 120 y 960 minutos, y a 500x para 240 minutos de rehidratación.

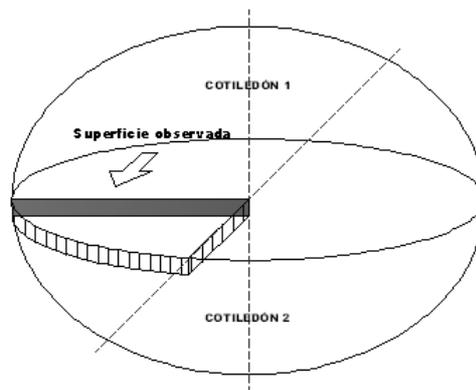


Figura 3.8 Esquema de corte del garbanzo para la observación mediante Cryo-SEM

3.5 Ensayos de propiedades mecánicas

Para la determinación de ensayos de textura por compresión se utilizó una prensa uniaxial Micro Systems Texture Analyser TA.XTPlus (figura 3.9), con una célula de compresión circular de 75 mm de diámetro (P/75). El equipo consiste en un brazo móvil, conectado a la célula P/75, el cual desciende hacia una base graduada con el centro marcado. Los ensayos se realizaron hasta un 50% de deformación con una célula de carga de 50 kg, la velocidad de descenso del brazo fue de

2 mm/s. La toma de datos se realizó mediante el software Texture Exponent 32 proporcionado por la casa Stable Micro Systems.

Para la realización de ensayos de punción en garbanzo hasta una deformación del 50%, usando un punzón de 2mm de diámetro, la célula de carga utilizada fue de 50kg y la velocidad de descenso del brazo fue de 2mm/s.

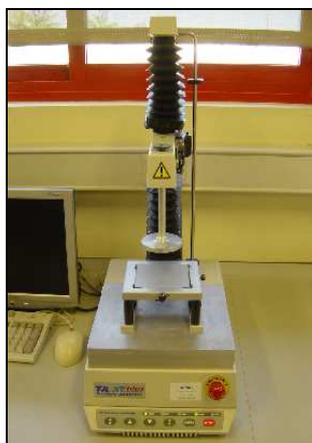


Figura 3.9 Prensa Micro Systems Texture Analyser TA.XTPlus

Para cada muestra se analizó la fuerza máxima ejercida por el equipo (N) y la deformación a la cual se produjo, tal y como se muestra en la figura 3.10. La deformación se calculó mediante la ecuación (3.9).

$$\varepsilon(\%) = \frac{d}{d_0} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Siendo d_0 el semieje “c” medido y d la distancia recorrida por el brazo del texturómetro en cada momento.

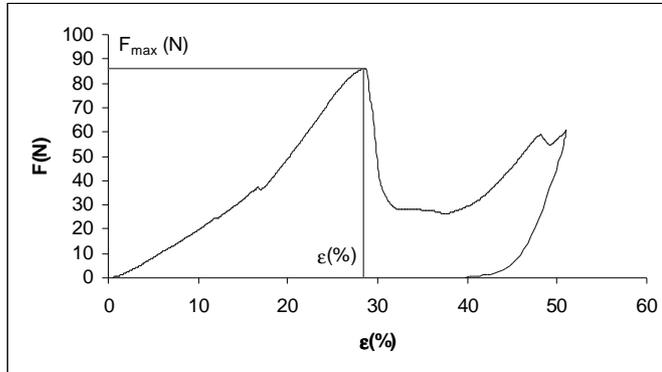


Figura 3.10 Curva Fuerza-Deformación tipo para compresión en garbanzo

3.6 Obtención de isothermas de sorción de agua

3.6.1 Obtención de isothermas de desorción de agua en tejido de yuca

Se determinaron las isothermas de desorción de agua para láminas de tejido de yuca a 10°C, 30°C y 50°C.

Para ello, se prepararon láminas de yuca con un espesor aproximado de 3mm y 45mm de diámetro. A estas láminas se les retiró la capa de parafina exterior que se les añade para su exportación.

Las láminas de yuca ya preparadas se introdujeron en estufa a 40°C. Cada cierto tiempo, se extrajeron 9 láminas de la estufa, 3 para cada isoterma. Se dejaron 24 horas en refrigeración en envase sellado para su equilibrado. Transcurrido este tiempo, a cada muestra se le determinó la humedad y la a_w a la temperatura determinada por su isoterma (10°C, 30°C y 50°C).

Los tiempos de deshidratación en estufa se determinaron con el objetivo de cubrir el mayor rango de a_w posible.

3.6.2 Obtención de isotermas de adsorción de agua en tejido de yuca

Se determinaron las isotermas de adsorción de agua para láminas de tejido de yuca a 10°C, 30°C y 50°C.

Para ello, se prepararon láminas de yuca con un espesor aproximado de 3mm y 45mm de diámetro, las cuales fueron deshidratadas en estufa a 40°C durante 30 días. Posteriormente al secado, las láminas de yuca permanecieron en desecador para su equilibrado hasta conseguir un nivel de humedad mínimo ($X^w=0,070$ kg agua/ kg ms, $a_w=0,234$, a 30° C).

La determinación de las isotermas de adsorción se llevó a cabo mediante la utilización de un método consistente en la rehidratación y equilibrado de las muestras de yuca hasta unos determinados niveles de humedad y a_w . Para ello, las muestras de yuca, previamente deshidratadas como se indica en el párrafo anterior, se colocaron en recipientes herméticos dentro de una cámara a la temperatura correspondiente a la isoterma que estaba siendo determinada (10°C, 30°C y 50°C), tal y como se muestra en la figura 3.11. En cada recipiente se colocaron dos láminas de yuca previamente deshidratada, un pequeño recipiente con agua destilada, y timol como agente antifúngico, como se muestra en la figura 3.12. A cada recipiente hermético le fue asignado un tiempo de rehidratación, transcurrido el cual, se extrajo de la cámara. Tras 24 horas de equilibrado, a cada lámina se le determinó la humedad y la a_w a la temperatura correspondiente a su isoterma.



Figura 3.11 Cámara a temperatura controlada conteniendo recipientes para la determinación de la isoterma de adsorción de agua



Figura 3.12 Recipiente hermético conteniendo láminas de yuca, agua y timol

3.6.3 Obtención de isoterma de sorción de agua en garbanzo

Para la obtención de la isoterma de sorción de agua en garbanzo se siguió el método propuesto en el proyecto COST 90 (European Corporation in Scientific and Technical Research), sobre propiedades físicas de alimentos (Spiess y Wolf, 1983; Wolf *et al.*, 1985) que consiste en colocar una muestra por triplicado en el interior de un frasco herméticamente cerrado junto con una disolución saturada de una sal con a_w conocida. En este caso, se colocó en el recipiente hermético, además, un recipiente con timol como agente antifúngico tal

y como se muestra en las figuras 3.13 a y b. En el espacio libre que queda por encima de la disolución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura dada será la actividad de agua de la sal a esa temperatura. La muestra de garbanzo irá ganando o perdiendo agua hasta llegar al equilibrio con el ambiente. Se considera que la muestra ha alcanzado el equilibrio cuando la diferencia de peso entre dos pesadas consecutivas es menor de 1mg/g (Labuza, 1980). Para verificar la condición de equilibrio muestra-ambiente se controló semanalmente el peso de las muestra con una balanza analítica de precisión modelo AE 100 de la casa METTLER TOLEDO. Las sales utilizadas, así como su actividad de agua en disolución saturada a 30°C se presentan en la tabla 3.3.

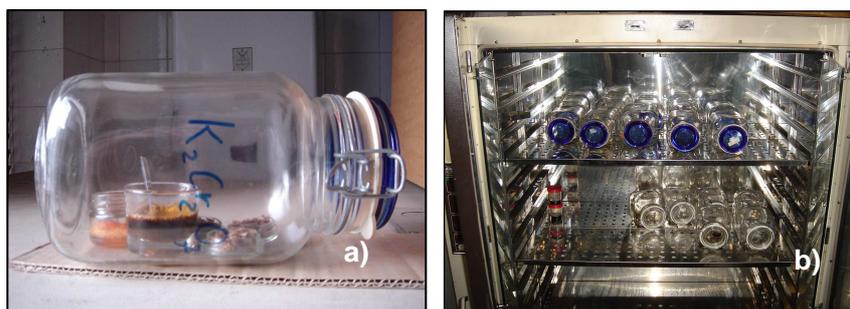


Figura 3.13 a) disposición de las muestras en recipiente hermético; y b) disposición de los recipientes en la cámara para la determinación de las isotermas de sorción de agua

La humedad final se determinó mediante secado en estufa tal y como se detalla en el apartado 3.2.1 de Materiales y Métodos.

Tabla 3.3 Actividad de agua de las sales saturadas utilizadas a 30°C (Greenspan, 1977)

Sal	a_w
LiCl	0,113
CH ₃ COOK	0,216
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,324
K ₂ CO ₃	0,432
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,514
NaNO ₂	0,635
NaCl	0,751
KCl	0,834
BaCl ₂	0,900
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,981

3.6.4 Modelización de las isotermas de adsorción y desorción de agua

Las isotermas de adsorción y desorción de agua obtenidas se modelizaron según los modelos generales de B.E.T (Brunauer *et al.*, 1938) (ecuación 4.9) y G.A.B (van den Berg, y Bruin, 1981) (ecuación 4.78), debido a que son los modelos más comúnmente utilizados en tecnología de alimentos y que, además, permiten calcular parámetros con sentido físico como la humedad de la monocapa (X_{w0}) ya explicada con anterioridad en el presente documento de tesis.

Además de los anteriormente mencionados, las isotermas se modelizaron mediante el modelo de Oswin (Oswin, 1946) (ecuación 4.18), debido a que se ha descrito como un modelo válido para modelizar este tipo de isotermas (McLaughlin y Magee, 1998), el modelo de Henderson (Henderson, 1952) (ecuación 4.29), de Caurie (Caurie, 1970) (ecuación 4.54), de Iglesias (Iglesias y Chirife, 1978) (ecuación 4.70), y el modelo de Halsey modificado (Iglesias y Chirife,

1976), (ecuación 4.63) que se ha definido como un modelo con buen ajuste para sistemas amiláceos (Chen, 2002).

3.7 Estudio de los cambios asociados al secado por aire caliente de láminas de yuca

Se cortaron cinco láminas de yuca fresca de aproximadamente, 3mm de espesor y 45mm de diámetro y se introdujeron en estufa, debidamente identificadas, sobre bandejas que permitían el máximo contacto entre las muestras y el aire a 40°C, (figura 3.14), para su deshidratación hasta peso constante.



Figura 3.14 Secado en estufa a 40 °C de láminas de yuca

Periódicamente, a estas muestras se les determinó la masa mediante una balanza digital de cuatro decimales Mettler AE 100 y el espesor y diámetro mediante pie de rey digital de dos decimales de la casa Mitutoyo. Las medidas de espesor se realizaron por triplicado y las de diámetro por duplicado. Se siguió la evolución de las muestras hasta peso constante a intervalos de tiempo crecientes y una vez llegado el equilibrio (aproximadamente 30 días de secado), se caracterizaron en cuanto a dimensiones, humedad y a_w , tal y como se describe en el apartado 3.2 de Materiales y Métodos.

Durante todo el proceso de secado, se determinó el contenido en humedad mediante la ecuación (3.10), suponiendo que toda la variación de masa de las mismas es debida a la pérdida de agua.

$$x_t^w = \frac{x_o^w \cdot M_o^0 + (M_t^0 - M_o^0)}{M_t^0} \quad (3.10)$$

3.8 Relaciones matriz-agua-soluto en yuca durante procesos de deshidratación osmótica

3.8.1 Estudio de la deshidratación osmótica de yuca con sacarosa

Se realizaron experimentos de deshidratación osmótica de láminas de yuca utilizando como agente osmótico una disolución de sacarosa con una concentración del 50% (m/m). Se emplearon láminas de yuca fresca de aproximadamente 5mm de espesor y 45mm de diámetro.

Se realizó una serie experimental a temperatura ambiente, 25°C.

Para cada serie experimental se realizaron 45 experimentos, tres experimentos para cada tiempo de deshidratación escogido (15min, 30min, 45min, 60min, 90min, 120min, 180min, 360min, 540min, 720min, 900min, 1080min, 1260min y 1440min). Para cada experimento, se sumergió una lámina de yuca previamente pesada y caracterizada en cuanto a volumen en un recipiente que contenía 120ml de disolución osmótica aproximadamente (ver figura 3.15). Se tomó nota de la masa inicial de disolución osmótica así como de la concentración en sólidos solubles de ésta.

A cada tiempo de tratamiento, se extrajeron las tres láminas correspondientes, se eliminó la capa exterior de disolución y se

determinó su masa, humedad, contenido en sólidos solubles ($^{\circ}$ Brix), a_w y volumen, así como el contenido en sólidos solubles de la disolución.

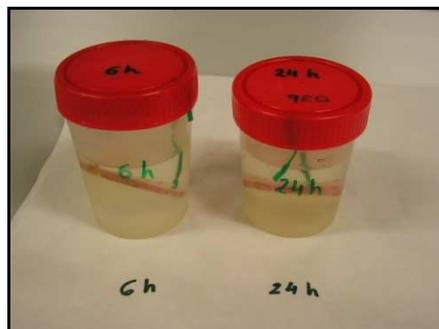


Figura 3.15 Detalle de montaje para deshidratación osmótica de láminas de yuca

3.8.2 Estudio de la deshidratación osmótica de yuca con NaCl

Se realizaron experimentos de deshidratación osmótica en láminas de yuca con disolución osmótica saturada de NaCl al 25%. Se emplearon rodajas de yuca fresca de 3mm de espesor y 45mm de diámetro, aproximadamente.

Se realizó una serie experimental con 27 experimentos correspondientes a 9 tiempos de deshidratación (15min, 30min, 45min, 60min, 90min, 120min, 180min, 360min y 1440min). La experiencia tuvo lugar a temperatura ambiente. Cada una de las láminas de yuca, se sumergió por separado en recipientes que contenían 120ml de disolución aproximadamente. La concentración en NaCl y la masa de disolución inicial se anotaron.

A cada lámina se le asignó un tiempo de deshidratación, transcurrido el cual, se extrajeron y se determinó la masa, la humedad y el contenido en sólidos solubles, así como el contenido en sólidos solubles de la disolución osmótica correspondiente, tal y como se especifica en el apartado de 3.2 de Materiales y Métodos.

Para la medida de la concentración en NaCl, se realizó una curva de calibrado relacionando la concentración de NaCl en la fase líquida del tejido de yuca con su índice de refracción (°Brix) a 20°C. La relación encontrada, para un rango de concentración de entre 0,000 y 0,061 kg NaCl/kg fase líquida se muestra en la ecuación (3.11).

$$Z^{ss} = 0,0081 \cdot \text{°Brix} - 0,0058 \text{ (kgNaCl/ kgFL)} \quad (R^2=0,9969) \quad (3.11)$$

Para determinar la concentración en NaCl de cada muestra, se homogeneizó una pequeña cantidad de ésta (2-3g) con 10ml de agua destilada. Mediante refractometría se determinó los °Brix del sobrenadante y se aplicó la ecuación 3.11.

3.9 Experimentos de rehidratación y cocción en garbanzo

3.9.1 Rehidratación de garbanzo

Se realizaron tres series experimentales de cinética de rehidratación de garbanzo. En cada serie experimental, se realizaron 12 experimentos a diferentes tiempos (0 min, 15 min, 30 min, 90 min, 120 min, 180 min, 240 min, 360 min, 480 min, 960 min, 1440 min y 2880 min). A cada experimento se le determinó el incremento en masa, humedad, contenido en sólidos solubles, dimensiones, volumen, densidad y propiedades mecánicas. Para ello, se tomaron 20 garbanzos para cada experimento que fueron pesados en su conjunto y sumergidos en un recipiente con agua destilada a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica, con una relación muestra-agua de 1:20(m/m). Transcurrido el tiempo de rehidratación asignado, se extrajeron los garbanzos y se les eliminó el exceso de agua con papel absorbente.

De los 20 garbanzos, 10 se destinaron a la medida de las propiedades fisicoquímicas mencionadas anteriormente (x^w , x^{ss} y ρ), tal

y como se describe en el apartado 3.2 de Materiales y Métodos, y a los otros 10 se les determinaron las dimensiones características y propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión.

Se realizó una cuarta serie experimental de rehidratación, para la cual se realizaron ensayos de propiedades mecánicas mediante punción para 10 garbanzos por cada tiempo de rehidratación.

Además de lo comentado anteriormente, a ciertos tiempos de rehidratación (0 min, 120 min, 240 min y 360 min) se realizó una medida de la composición y proporción en masa y volumen de la parte de garbanzo que ya está rehidratada respecto de la que no. Para ello, se realizó una serie paralela de rehidratación con 10 garbanzos por tiempo. A estos garbanzos, se les separó la cubierta, la parte seca y la parte rehidratada, midiendo el espesor de cada parte, su masa, a_w y obteniendo la humedad de cada parte mediante el método citado en el apartado 3.2.1 de Materiales y Métodos. A partir de las dimensiones obtenidas se pudo calcular, además, el volumen relativo ocupado por cada parte.

Para la realización de ensayos de textura en el garbanzo se realizaron experimentos de compresión y punción mediante una prensa uniaxial Micro Systems Texture Analyser TA.XTPlus, tal y como se describe en el apartado 3.5 de Materiales y Métodos. Los garbanzos se situaron de forma que el eje que forma la divisoria entre los cotiledones quedaba en posición horizontal.

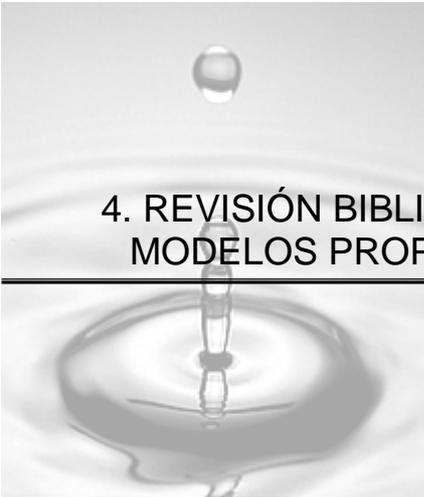
3.9.2 Cocción de garbanzo

Se realizaron tres series experimentales para cada tiempo de rehidratación seleccionado (0, 2, 4 y 16 horas) con ocho experimentos por cada serie correspondientes a tiempos de cocción de 15 min, 30

min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min y 120 min. Se realizó una cocción por inmersión de las muestras en agua destilada en ebullición (100°C) como líquido de cocción, con una relación masa/líquido de 1:20 (m/m).

Para cada experimento, se introdujeron 20 garbanzos previamente pesados en su conjunto en un saquito de algodón y se sumergieron en agua en ebullición. Transcurrido el tiempo asignado, se retiró la muestra del líquido de cocción y se puso en contacto con hielo durante 5 minutos para detener la inercia de la cocción. Tras esto, se eliminó el agua superficial con papel absorbente y se procedió a la determinación de la masa después de la cocción de los garbanzos en conjunto. De los 20 garbanzos, 10 se destinaron a la medida de las propiedades fisicoquímicas mencionadas anteriormente y a los otros 10 se les determinaron las dimensiones características, volumen y propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión.

Para la determinación de ensayos de textura en garbanzo se realizaron experimentos de compresión mediante una prensa uniaxial Micro Systems Texture Analyser TA.XTPlus, tal y como se describe en el apartado 3.5 de Materiales y Métodos. Los garbanzos se situaron de forma que el eje que forma la divisoria entre los cotiledones quedaba en posición horizontal.



4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA COMENTADA DE
MODELOS PROPUESTOS PARA ISOTERMAS

En la tabla 4.1 se presentan todos los modelos hallados en el presente estudio, sus ecuaciones características, y sus principales parámetros.

Todos los alimentos, incluyendo los deshidratados, contienen una cierta cantidad de agua. En la industria alimentaria resulta de suma importancia conocer las propiedades físicas y químicas de este agua y el modo mediante el cual interacciona con el resto de componentes, ya que muchas de las reacciones que suceden en los alimentos, tanto positivas como negativas, están relacionadas con la presencia de este componente. El agua es un factor determinante en la inhibición o propagación de las diferentes reacciones químicas, enzimáticas o microbiológicas que pueden aumentar o reducir el valor nutritivo y la calidad de los alimentos. Por tanto, las diferentes maneras en las que el agua se relaciona con una determinada matriz condicionan, en gran medida, las condiciones de almacenamiento de un producto, su vida útil e incluso las condiciones óptimas de procesado.

Tal y como se ha explicado en la introducción, una forma de correlacionar la disponibilidad de agua con la humedad presente en los alimentos es mediante el conocimiento de su isoterma de adsorción o desorción de agua a una temperatura determinada. La isoterma de sorción es una herramienta útil para analizar las relaciones entre los diversos componentes del alimento con el agua (relación agua-sustrato), permitiendo así, predecir el comportamiento del producto si se conocen las condiciones a las que va a ser almacenado o procesado, además de permitir la caracterización del estado del agua en el alimento (Pezzutti y Crapiste, 1997).

Desde el punto de vista práctico, existen cuatro campos concretos de aplicación de las isotermas relacionados con el procesado de alimentos, como son el secado, mezclado, envasado y

almacenamiento (Martínez *et al.*, 1998). Dado que el procedimiento más habitual para preservar la calidad de los alimentos es la reducción de la a_w a niveles suficientemente bajos como para inhibir el crecimiento microbiano, la obtención de la isoterma de sorción es esencial para establecer los límites de humedad a partir de los cuales se inhibe el crecimiento microbiano y la producción de micotoxinas durante el almacenamiento (Castillo *et al.*, 2003).

Se han determinado experimentalmente las isotermas de multitud de alimentos de muy diferente tipología. Sin embargo, esta determinación puede resultar muy costosa en cuanto a tiempo empleado.

Debido a todo lo comentado anteriormente, resulta importante la posibilidad de modelizar estas isotermas de sorción, de tal manera que permita tanto el estudio de las relaciones agua-sustrato, como la predicción del comportamiento de un determinado alimento en ciertas condiciones de almacenamiento/proceso. En este sentido, se han realizado multitud de aproximaciones a la modelización de isotermas.

Los diferentes modelos publicados para la modelización de isotermas de sorción se pueden clasificar de diferentes maneras. La clasificación más general divide los modelos existentes en dos tipos fundamentales: los llamados modelos generales y los modelos particulares. Por modelos generales se entienden aquellos que se basan en consideraciones teóricas de tipo físico o químico para la predicción del comportamiento de diferentes tipos de alimentos en un amplio rango de a_w . En cambio, los modelos particulares se han obtenido mediante la observación empírica del comportamiento de un determinado alimento, no pudiéndose extender a otros productos ni más allá del rango en composición y a_w experimental.

Otro criterio de clasificación empleado distingue los modelos existentes que son válidos exclusivamente para disoluciones de aquellos que se han obtenido para alimentos estructurados, aunque es frecuente el uso de algunos modelos, que en un principio se han descrito para disoluciones, para describir sistemas estructurados (Lewicki, 2000).

El modelo que se considera descriptivo de las soluciones ideales es la Ley de Raoult (Lewicki, 2000), según la cual, la actividad de agua es igual a la fracción molar de agua en la solución. Sin embargo, las soluciones, normalmente, no tienen un comportamiento ideal, debido, por ejemplo, al gran tamaño de algunos solutos, la variación en las fuerzas intermoleculares, los efectos de solvatación, las peculiares características de la molécula de agua, las posibles interacciones soluto-soluto, la posibilidad de ionización de algunos de estos solutos, la acción capilar e, incluso, el orden de mezclado de los distintos componentes (Lilley, 1994; Rahman, 1995). Por ello, se han desarrollado modelos para la predicción de la a_w en disoluciones no ideales, como el modelo de Flory-Huggins (Flory, 1941) (ecuación 4.11), basado en la diferencia en tamaño entre soluto y solvente como causa de la no idealidad de la disolución (Rahman, 1995); el modelo de Ross (Ross, 1975) (ecuación 4.62) o el modelo de Schwartzberg (Schwartzberg, 1976) (ecuación 4.65). El modelo de Ross considera que las interacciones soluto-soluto se anulan por media en la mezcla, por lo que la a_w de la disolución sería la resultante de las distintas a_w de los componentes en el sistema. Según este planteamiento, se han descrito modelos para alimentos estructurados, como bacalao salado (Doe *et al.*, 1982) en los que se plantea la a_w del bacalao como la resultante de la a_w del bacalao sin salar y la a_w de una disolución agua-NaCl.

Otro de los modelos comúnmente empleados para el cálculo de la a_w de una disolución es el modelo de Norrish (Norrish, 1966) (ecuación 4.43), en el que se predice la a_w de soluciones no electrolíticas teniendo en cuenta los principios generales de la termodinámica (Rahman, 1995). En este modelo, se relaciona la a_w de la disolución con las fracciones molares de solutos y solvente y con un parámetro empírico k . Debido a que se ha obtenido el valor de este parámetro para una gran cantidad de productos, esta ecuación es una de las más utilizadas en la actualidad.

Se han descrito más de 120 modelos generales diferentes para alimentos estructurados. En la presente tesis doctoral, se realizó una revisión bibliográfica de modelos generales publicados. En dicha revisión, se hallaron más de 110 modelos diferentes. El primer modelo publicado hallado en el presente estudio se remonta a 1918 (Langmuir, 1918) (ecuación 4.1). En este modelo, ya se tiene en cuenta el concepto de humedad de monocapa X_{w0} (entendiendo como humedad monocapa o monomolecular aquella correspondiente a la adsorción de la primera capa de moléculas de agua sobre la superficie de la matriz insoluble). Pese a su antigüedad, este modelo se sigue utilizando en la actualidad, por ejemplo, en la modelización de isotermas de raíz de chicoria (Figueira *et al.*, 2004). Este modelo muestra la relación dada por la isoterma de tipo I descrita por Brunauer (Brunauer *et al.*, 1940).

El modelo más reciente hallado está publicado por Blahovac y Yanniotis, en 2008, (ecuaciones 4.129 y 4.130) y se trata de una generalización del modelo de G.A.B. (van den Berg y Bruin, 1981) (ecuación 4.78), que supone un valor del parámetro C no constante, por lo que propone un sistema de ecuaciones en el que el parámetro C se define de una manera polinomial. Anteriormente, Caurie en el año 2006 (ecuación 4.128) describió una derivada del modelo de G.A.B. a partir

de la teoría derivada de B.E.T. (BDDT) (Brunauer *et al.*, 1940) (ecuación 4.10). Llama la atención que la mayoría de los modelos publicados, se describieron entre los años 70-90, especialmente en los '80.

Como en el caso del modelo de BDDT citado anteriormente, en muchas ocasiones un modelo publicado es revisado posteriormente por el mismo autor o por otros, derivando en un nuevo modelo predictivo. Este es el caso, por ejemplo, del modelo de B.E.T., que es el modelo mayoritariamente revisado, ya que un 25% de los modelos hallados que han sido obtenidos a partir de la derivación de otros anteriores se tratan de revisiones de éste, como pueden ser los publicados por Brunauer *et al.*, (1940) (4.10), Brunauer (1945) (4.13), Anderson (1946) (4.15), Anderson y Hall, (1948) (4.22) o algunas más recientes como la revisión unimolecular de la teoría de B.E.T. realizada por Caurie (2005a) (4.123 y 4.124), mientras que un 22% de estos modelos surgen a partir de derivadas del modelo de G.A.B. (4.78) como la revisión del modelo de G.A.B. con 3 y 5 parámetros realizada por Maroulis *et al.*, (1988), (ecuaciones 4.91 y 4.92) la transformada de G.A.B. (Lazarides, 1991) (4.99), la revisión del modelo de G.A.B. realizada por Timmerman (Timmermann y Chirife, 1991) (4.100), Viollaz (Viollaz y Rovedo, 1999) (4.115), o el ya comentado anteriormente publicado por Caurie (Caurie, 2006) (4.128). La mayoría de estas revisiones añaden o corrigen parámetros al modelo original basándose en matizaciones respecto a las consideraciones teóricas originales.

El modelo general de B.E.T., pese a su antigüedad, constituye el modelo básico de fisiorción, y es uno de los más empleados dentro de la tecnología de alimentos, además del de G.A.B. El modelo de B.E.T. se representa según la ecuación 4.9, donde X_{w0} es la humedad de monocapa para el alimento y C es un parámetro que se relaciona con el

calor de sorción. La teoría de B.E.T. supone que sobre el complejo de sorción monomolecular, se pueden sorber otras moléculas de gas formando 'pilas' o complejos multimoléculas o multicapa. Este modelo se considera como el único cuyos parámetros tienen por sí mismos un sentido físico-químico, aunque tiene ciertas limitaciones. Por un lado, es una ecuación que implica muchas simplificaciones (considera las superficies como homogéneas) y, por el otro lado, este modelo es aplicable solo al rango de a_w de entre 0,05-0,45. Por encima de este nivel, las interacciones que se describen son mayoritariamente del tipo soluto-disolvente y no de sorción, por lo tanto no se contemplan. Por ello, en 1940, Brunauer *et al.* publicaron una revisión del mismo modelo, basado en la propuesta de que el radio capilar define el límite superior para el número de capas de agua que pueden ser construidas dentro del capilar. En este modelo, se añadían dos nuevos parámetros: el parámetro n correspondiente al número de capas de moléculas de agua adsorbidas por la matriz, y g que es el calor de adsorción adicional que aparece en la última capa (la capa n). Con esto, el modelo derivado de B.E.T. (BDDT) quedó como se muestra en la ecuación 4.10. Según Caurie (Caurie, 2006), este modelo describe los 5 tipos de isothermas existente para un número finito de capas n (por ejemplo en capilares). La ecuación modificada de B.E.T., publicada en 1945 está basada en la propuesta de que el radio capilar define el límite superior para el número de capas de agua que pueden ser construidas dentro del capilar (Pickett, 1945).

Dent, en 1977, modificó la teoría de B.E.T, con el objetivo de considerar que las capas secundarias sucesivas tienen propiedades termodinámicas diferentes a las del agua libre (ecuación 4.67). Para ello, introdujo una nueva constante b que relaciona las constantes de tasa de sorción y evaporación de las capas secundarias.

Caurie, en 1981 simplificó la ecuación modificada de B.E.T., basándose en asumir que el calor de adsorción de la segunda capa adsorbida es igual al calor de vaporización del agua (ecuación 4.75).

Además del modelo de B.E.T., el otro modelo más frecuentemente usado es el denominado modelo de G.A.B., que se representa mediante la ecuación 4.78. El modelo de G.A.B. es un modelo de sorción en multicapa, que considera las propiedades interactivas modificadas de la multiregión de las moléculas de sorbato con el solvente (McMinn y Magee, 1997). Además de los dos parámetros anteriormente mencionados que aparecen en la ecuación de B.E.T. (X_{wo} y C) aparece un tercer parámetro K al que se le considera como un factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa. El modelo de G.A.B. tiene un rango de a_w más amplio que el de B.E.T. debido a la mejor correlación que da por su tercer parámetro.

A pesar de que tanto el modelo de B.E.T. como el de G.A.B. permiten calcular la humedad de monocapa, este valor varía en función del modelo empleado para su cálculo. Se ha demostrado que el valor de la humedad de monocapa calculado mediante el modelo de G.A.B. es, generalmente, mayor que el calculado mediante el modelo de B.E.T. (Timmermann, 2003). Este hecho es de vital relevancia en la industria alimentaria, debido a que la humedad de monocapa muestra cual es la humedad de una capa de moléculas de agua sobre la superficie de la matriz. Esta humedad es la más fuertemente retenida por la matriz y llegar a valores inferiores mediante procesos convencionales de deshidratación resultamuy costoso.

Además del modelo de B.E.T. y G.A.B. existen multitud de modelos en los que se tiene en cuenta la humedad de monocapa. Un 27% de los modelos hallados en la presente tesis doctoral la incluyen,

como ocurre además de los dos mencionados anteriormente en los modelos de Langmuir, (1918) (4.1), Peirce (1929) (4.5), Pickett, (1945) (4.14) o Dent (1977) (4.67).

Normalmente, en cada uno de los modelos definidos, además de los parámetros con sentido físico-químico mencionados anteriormente, se representan una serie de variables de carácter empírico que ayudan al ajuste matemático de la curva de isoterma. Los modelos hallados en la revisión realizada, tienen entre 1 y 5 variables (sin contar parámetros físico-químicos como humedad de monocapa, etc.). Un 66% de los modelos hallados tienen entre 2 y 3 variables empíricas. Además, se hallaron 4 modelos con un número indeterminado n de variables empíricas. Estos modelos (Norrish, (1966) (4.43), Ross 1975 (4.62), Kaminski y Albezweni (1994) (4.104), Mizrahi *et al.*, (1997) (4.108 y 4.109) y Tomczak, (2004) (4.122)) modelizan productos obtenidos a partir de mezcla de componentes, o asumen los alimentos como una mezcla, algunos de ellos asumiendo términos de interacción entre sus componentes (Tomczak, 2004). Una variación en estos es el modelo de Salwyn y Slawson (Salwyn y Slawson, 1959) (4.39), usado para predecir la a_w de un producto que resulta de la mezcla de dos componentes cuya estructura permanece íntegra en el nuevo alimento.

De entre todos los modelos publicados, existen algunos que resultan análogos a otros ya publicados anteriormente. Este es el caso del modelo de Pickett (Pickett, 1945) (4.14), que resulta análogo de B.E.T. para un número de capas n finito. Otro ejemplo resultaría la ecuación modificada de Chen (Chen, 1971) (4.58), que es idéntica a la ecuación de Chung y Pfost (Chung y Pfost, 1967) (4.44), si se le añade un término de temperatura. Esta ecuación modificada de Chen es, a su vez, equivalente, matemáticamente, a la de Bradley (Bradley, 1936) (4.7).

Como ya se ha mencionado anteriormente, la temperatura influye de manera muy significativa en la forma de la isoterma. Algunos modelos publicados introducen un término de temperatura en las ecuaciones que los definen o relacionan directamente uno de sus términos con la temperatura. Este es el caso de un 27% de los modelos hallados como los de Halsey (Halsey, 1948) (4.24 y 4.25), Enderby (1955) (4.32 y 4.33) Chung y Pfof (1967) (4.44) o más recientemente Chen (Chen, 1998) (4.112).

No todos los modelos generales relacionan igual de correctamente todos los tipos de productos existentes en la industria alimentaria. Debido a las diferentes formas de isoterma existentes, hay modelos que ajustan mejor a una serie de alimentos que otros. Por ejemplo, según Boquet *et al.* (1978), el mejor modelo para predecir la forma de las isotermas de proteínas es el de Oswin (Oswin, 1946) (4.18). Este modelo, considerado como empírico, se desarrolla a partir de una serie matemática para curvas sigmoidales. El modelo de White y Eyring (1947) (4.21) tiene una forma similar al de Oswin, pero al no ser empírico permite extrapolar los datos para altas a_w . Según Boquet *et al.*, (1978), el mejor modelo para predecir las isotermas de carnes es el de Halsey (Halsey, 1948) (4.24 y 4.25). Chirife e Iglesias (1978) definieron el modelo de Iglesias y Chirife (Iglesias y Chirife, 1978) (4.70) como el más adecuado para frutas con alto contenido en azúcares. Además de estos, existen una serie de modelos semiempíricos que han sido desarrollados específicamente para una serie de productos, como es el caso de la ecuación de Haynes (Haynes, 1961) (4.40), que es una ecuación empírica para materiales biológicos, la ecuación de Chirife, utilizada para calcular la a_w de aminoácidos (Chirife, 1980) (4.72), o la ecuación de Mújica (1989) (4.95), que es una ecuación empírica para músculo animal (Comaposada, 1999).

Como se ha mencionado anteriormente, las isothermas pueden ser tanto de desorción como de adsorción de agua. Existen modelos concebidos específicamente para la modelización de una isoterma de adsorción o de desorción de agua. En el caso de desorción de agua, el modelo de Chen (Chen, 1971) (4.57) y el nuevo modelo de Chen (Chen, 1997) (4.110) se basan en un análisis de la ecuación de secado, limitado a situaciones donde la difusión es el modo principal para el transporte de masa en procesos de desorción de agua. En el caso de fenómenos de adsorción de agua, Kuhn (4.41) desarrolló un modelo basado en el análisis teórico de Kuhn de la adsorción de agua (Labuza *et al.*, 1972), mientras que Gascoyne y Pethig (Gascoyne y Pethig, 1977) (4.68) desarrollaron un modelo para la adsorción de agua en proteínas. Además, se han descrito modelos en los que se tiene en cuenta tanto la adsorción como la desorción en el alimento (por lo tanto, la histéresis), además de la temperatura del proceso (Young y Nelson, 1967) (4.48, 4.49, 4.50, 4.51 y 4.52), con términos que varían en función de si el alimento se encuentra en un proceso de ganancia o pérdida de agua. El modelo de Young y Nelson está basado en las tres diferentes vías en las que se puede encontrar el agua en el alimento (ligada, parcialmente ligada y libre).

Además del modelo de Young y Nelson, existen otros modelos que discriminan entre los diferentes tipos de ligazón del agua en la matriz. El modelo de Park (Stannett y Haider, 1980) (4.74) está basado en los tres modos de sorción: el descrito por Langmuir, el descrito por la ley de Henry y el modelo de "clusters". El modelo de Ferro-Fontán (Ferro-Fontan *et al.*, 1982) (4.76 y 4.77) contiene un parámetro y que tiene en cuenta la estructura del agua adsorbida. En el modelo de Asbi y Baianu (A1.89) cada uno de sus tres sumandos corresponde a una de las tres posibles formas del agua en alimentos proteicos (Asbi y Baianu,

1986). En 1998, Lewicki desarrolló un modelo que, a partir del modelo de B.E.T. y de Peleg, refleja los dos modos de presencia de agua en alimento, a alta y baja a_w (4.113).

El hecho de que ningún modelo de isotermas de sorción se ajuste a todo el rango de a_w no resulta sorprendente debido a que el agua está asociada con la matriz del alimento mediante diferentes mecanismos y en diferentes regiones de a_w . Por ello, resulta conveniente, antes de modelizar una determinada isoterma de sorción de agua en un alimento, conocer las principales características del alimento y del proceso de adsorción/desorción con el objetivo de aplicar los modelos más convenientes en cada situación.

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1918	Langmuir (Langmuir, 1918)	$X^w = \frac{X^w \cdot C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w} \quad (4.1)$	C=constante
1920	McGavack y Patrick (McGavak y Patrick, 1920)	$X^w = \delta^n K \cdot a_w^n \quad (4.2)$	σ = tensión superficial K, n= constantes
1926	Freundlich (Freundlich, 1926)	$X^w = C \cdot a_w^n \quad (4.3)$	C, n=constantes
1929	De Boer y Zwikker (De Boer y Zwikker, 1926)	$\ln a_w = \ln K_3 + K_2 e^{\left[\frac{\ln K_1 X^w}{X_{w0}} \right]} \quad (4.4)$	X_{w0} =humedad monocapa K_1, K_2, K_3 =constantes
1929	Peirce (Peirce, 1929)	$X^w = X_{w0} \cdot \frac{1}{K} \ln(1 - a_w) \quad (4.5)$	X_{w0} =humedad monocapa K=constante
1929	Peirce con término de corrección (Peirce, 1929)	$X^w = \frac{1}{K_1} [\ln(1 - K_1 X_{w0}) + K_2 X_{w0}] - \frac{1}{K_2} \ln(1 - a_w) \quad (4.6)$	X_{w0} =humedad monocapa K_1, K_2 =constantes
1936	Ecuación de Bradley (Bradley, 1936)	$\ln \frac{1}{a_w} = K_2 \cdot K_1^{X^w} \quad (4.7)$	K_2 =función de los grupos polares de sorción K_1 =función del momento de dipolo del vapor de sorción.
1937	Miniowitsch (Popovski y Mitrevski, 2005)	$X^w = A e^{B a_w} \quad (4.8)$	A, B= constantes
1938	B.E.T. (Brunauer et al., 1938)	$\frac{a_w}{(1 - a_w) X^w} = \frac{1}{X_{w0} C} + \frac{a_w (C - 1)}{X_{w0} C} \quad (4.9)$	C= parámetro relacionado con el calor de sorción X_{w0} =humedad monocapa
1940	BDDT (derivada de BET) (Brunauer et al., 1940)	$\frac{X^w}{X_{w0}} = \frac{C a_w}{1 - a_w} \left[\frac{1 + \left(\frac{n g}{2} - n \right) a_w^{n-1} - (n g - n + 1) a_w^n + \frac{n g a_w^{n+1}}{2}}{1 + (C - 1) a_w + \left(\frac{C g}{2} - C \right) a_w^n - \frac{C g a_w^{n+1}}{2}} \right] \quad (4.10)$	$g = e^{q/R T}$ q= calor de adsorción adicional que se supone aparece en la capa n (final) C= constante
1941	Flory-Huggins (Flory, 1941)	$\ln a_w = \left[\frac{(\nu - 1) X^s}{X^w + \nu X^s} \right] + \ln \left[\frac{X^w}{X^w + \nu X^s} \right] \quad (4.11)$	$\bar{\nu}$ =ratio del volumen molar entre el soluto y el solvente X^s = fracción máscica de solutos
1944	Harkins-Jura (Harkins y Jura, 1944)	$\ln a_w = \left[\frac{(\nu - 1) X^s}{X^w + \nu X^s} \right] + \ln \left[\frac{X^w}{X^w + \nu X^s} \right] \quad (4.12)$	A, B= constantes

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isothermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1945	B.E.T. modificada (Brunauer, 1945)	$X^w = \left[\frac{X_{w0} \cdot C \cdot a_w}{1 - a_w} \right] \left[\frac{1 - (n+1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}}{1 + (c-1) \cdot a_w - C \cdot a_w^{n+1}} \right]$ (4.13)	C= parámetro relacionado con el calor de sorción X _{w0} =humedad monocapa n= número de capas de moléculas de agua
1945	Pickett (Pickett, 1945)	$\frac{X^w}{X_{w0}} = \frac{CKa_w [1 - (Ka_w)^n]}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)}$ (4.14)	X _{w0} =humedad monocapa C, K= constantes n=número de capas de moléculas de agua
1946	Anderson (Anderson, 1946)	$\frac{1}{X^w} = \frac{1}{CX_{w0}} \frac{1}{a_w} + \frac{C-2}{CX_{w0}} + \frac{K(1-C)}{CX_{w0}} a_w$ (4.15)	X _{w0} =humedad monocapa C, K= constantes n=número de capas de moléculas de agua
1946	Anderson modificada (Anderson, 1946)	$\frac{1}{X^w} = \frac{1}{CX_{w0}} \frac{1}{a_w} + \frac{C-A-1}{CX_{w0}} + \frac{A(1-C)}{CX_{w0}} a_w$ (4.16)	X _{w0} =humedad monocapa C, A= constantes n=número de capas de moléculas de agua
1946	Hailwood y Horrobin (Hailwood y Horrobin, 1946)	$A + B \cdot a_w - C \cdot a_w^2 = \frac{a_w}{X^w}$ (4.17)	A, B, C= constantes
1946	Oswin (Oswin, 1946)	$X^w = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$ (4.18)	A, B=constantes
1947	Dubinin-Radushkevich (Gil y Grange, 1996)	$X^w = B \cdot e^{\log(a_w)^2 A}$ (4.19)	A, B= constantes
1947	Smith (Smith, 1947)	$X^w = a \cdot \log(1 - a_w) + b$ (4.20)	a, b= constantes
1947	White-Eyring (White y Eyring, 1947)	$X^w = \frac{1}{\frac{1}{X_{w0}} - \frac{K}{X_{w0}} a_w}$ (4.21)	K= constante X _{w0} =humedad de monocapa
1948	Anderson y Hall (Anderson y Hall, 1948)	$\frac{1}{X^w} = \frac{1}{CX_{w0}} \frac{1}{a_w} + \frac{C-2A}{CX_{w0}} + \frac{A^2 - AC}{CX_{w0}} a_w$ (4.22)	C, A= constantes X _{w0} =humedad de monocapa
1948	Dole (Dole, 1948)	$X^w = A[a_w(1 - a_w)]$ (4.23)	A= constante

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1948	Halsey (Halsey, 1948)	$\theta = \frac{X^w}{X_{w0}} \quad (4.24)$ $a_w = \exp\left(\frac{-A}{R \cdot T \cdot \theta^r}\right) \quad (4.25)$	X_{w0} = humedad de monocapa A, r = constantes R= constante universal de los gases ideales
1948	Huttig (Huttig, 1948)	$X^w = \frac{W_m}{100} \left(\frac{CH_R}{100 + CH_R} \right) (100 + H_R) \quad (4.26)$	W_m = peso mínimo de las moléculas adsorbidas para la primera capa. C = constante dependiente de la temperatura. $H_R = a_w \cdot 100$
1950	Hoover y Mellon (Hoover y Mellon, 1950)	$\ln a_w = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{e^{-X_{w0}}} \right) X^w \quad (4.27)$	X_{w0} = humedad de monocapa K= constante
1951	McLaren-Rowen (McLaren y Rowen, 1951)	$X^w = \left(\frac{A}{(1 - Ba_w)} + \frac{C}{(1 - Da_w)} \right) \frac{a_w}{1 - a_w} \quad (4.28)$	A, B, C y D= constantes
1952	Henderson (Henderson, 1952)	$1 - a_w = e^{-k \cdot X^w A} \quad (4.29)$	K, A = constantes
1953	Hill-de Boer (Popovski y Mitrevski, 2004)	$X^w = X_{w0} \frac{a_w}{1 - a_w} \quad (4.30)$	X_{w0} =humedad de monocapa
1953	Posnow (Popovski y Mitrevski, 2005)	$X^w = \frac{A}{B - \ln a_w} \quad (4.31)$	A, B= constantes
1955	Enderby (Enderby, 1955)	$A = RT \ln \left(\frac{p^w}{p_0^w} \right) \quad (4.32)$ $X^w = \left(\frac{A}{(1 - Ba_w)} + \frac{C}{(1 - Da_w)} \right) a_w \quad (4.33)$	B, C, D= constantes R= constante universal de los gases ideales P^w =presión de vapor del agua adsorbida P_0^w =presión de vapor del agua pura
1955	Karel (Karel y Proctor, 1955)	$\log \left[\log \left(\frac{1}{1 - a_w} \right) \right] = m \log X^w + Y \quad (4.34)$	m, Y= constantes
1956	Tester (Tester, 1956)	$X^w = \frac{Ka_w}{1 - a_w} \quad (4.35)$	K= constante
1958	Rode (Popovski y Mitrevski, 2005)	$X^w = [Aa_w^2 + B]^C \quad (4.36)$	A, B, C= constantes

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1959	Fuggassi y Ostapchenko (Boquet <i>et al.</i> , 1980)	$X^w = \frac{1}{\frac{K_3}{K_1} + \frac{K_2}{K_1} - \frac{K_2}{K} a_w} \quad (4.37)$	$K_1, K_2, K_3 =$ constantes
1959	Redlich y Peterson (Redlich y Peterson, 1959)	$X^w = \frac{A \cdot a_w}{1 + B a_w^g} \quad (4.38)$	A, B, g= constantes
1959	Salwyn y Slawson (Salwyn y Slawson, 1959)	$a_w = \frac{M_a a_{wa} \text{tg} \alpha + M_b a_{wb} \text{tg} \beta}{M_a \text{tg} \alpha + M_b \text{tg} \beta} \quad (4.39)$	a, b = componentes M = peso seco del componente α y β = pendientes promedio de la isoterma de sorción de los componentes a y b, respectivamente.
1961	Haynes (Haynes, 1961)	$\ln p^w = (a + b X_w) \ln p_0^w + (c + d X^w + g X^{w^2}) \quad (4.40)$	a, b, c, d, g = constantes p^w = presión de vapor del agua adsorbida p_0^w = presión de vapor del agua pura
1964	Kuhn (Kuhn, 1964)	$X^w = \left(\frac{C}{\ln a_w} \right) + k \quad (4.41)$	C, k = constantes
1965	Day y Nelson (Day y Nelson, 1965)	$1 - a_w = e^{(-j_1 T^{h_1} \cdot X_w^{j_2 T^{h_2}})} \quad (4.42)$	$j_1, j_2, h_1, h_2 =$ constantes
1966	Norrish (Norrish, 1966)	$\ln a_w = \ln X^w - \left[(K_1)^{\frac{1}{2}} X_1 + (K_2)^{\frac{1}{2}} X_{21} + \dots + (K_n)^{\frac{1}{2}} X_{n1} \right]^2 \quad (4.43)$	X_1 = fracción molar de solvente X_2 = fracción molar de soluto K = constante de correlación de la mezcla
1967	Chung y Pfost (Chung y Pfost, 1967)	$\ln a_w = -\frac{A}{RT} e^{-B X^w} \quad (4.44)$	A, B = constante
1967	Chung y Pfost modificada (Chung y Pfost, 1967)	$X^w = -\frac{1}{A} \ln \left[-\frac{(T+C) \ln a_w}{k} \right] \quad (4.45)$	A, C, k = cte
1967	Filonenko y Chuprin (Popovski y Mitrevski, 2005)	$X^w = \frac{A}{1 - B a_w} + C \quad (4.46)$	A, B, C = constantes

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1967	Strohman y Yoerger (Strohman y Yoerger, 1967)	$\ln a_w = -C_1 e^{-C_2 X^w} + C_3 e^{C_4 X^w} X^w C_3$ (4.47)	$C_1, C_2, C_3, C_4 =$ constantes
1967	Young y Nelson (Young y Nelson, 1967)	$\theta = \frac{a_w}{a_w + (1 - a_w)E}$ (4.48)	s=adsorción d=desorción $a_{wmax}=a_w$ desde la que se parte en desorción. A, β , E= constante
		$\phi = a_w \theta$ (4.49)	
		$\alpha = -\frac{E a_w}{E - (E - 1)a_w} + \frac{E^2}{(E - 1)} \ln \left[\frac{E - (E - 1)a_w}{E} \right] - (E + 1) \ln(1 - a_w)$ (4.50)	
		$X^w_d = A(\theta + \alpha) + \beta \theta a_{wmax}$ (4.51)	
		$X^w_s = A(\theta + \alpha) + \beta \phi$ (4.52)	
1968	Henderson-Thompson (Thompson <i>et al.</i> , 1968)	$X^w = \left(\frac{\ln(1 - a_w)}{-A(T + c)} \right)^{\frac{1}{b}}$ (4.53)	A, b, c= constantes
1970	Caurie (Caurie, 1970)	$\ln \frac{1}{X^w} = \ln A - r a_w$ (4.54)	A, r=constante
1970	D'Arcy Watt (D'Arcy y Watt, 1970)	$X^w = \frac{k_1 k_2 a_w}{1 + k_1 a_w} + \frac{k_3 k_4 a_w}{1 - k_3 a_w}$ (4.55)	$K_1, k_2, k_3, k_4, k_5 =$ constantes
1970	Mizrahi (Popovski y Mitrevski, 2005)	$a_w = \frac{A + X^w}{B + X^w}$ (4.56)	A, B=constantes
1971	Chen (Chen, 1971)	$a_w = e^{k + A \exp(B X^w)}$ (4.57)	k, B, A= constantes
1971	Chen modificada (Chen, 1971)	$a_w = e^{-A e^{-B X^w}}$ (4.58)	A, B=constantes
1971	Chen y Clayton (Chen y Clayton, 1971)	$a_w = e^{-k_1 T^{m_1}} e^{-k_2 T^{m_2} X^w}$ (4.59)	$k_1, k_2, m_1, m_2 =$ constantes
1972	Kuhn (Labuza <i>et al.</i> , 1972)	$X^w = \frac{a_w}{\ln a_w} + b$ (4.60)	a, b=constantes
1974	Henderson modificada (Boente <i>et al.</i> , 1996)	$X^w = \left(-\frac{1}{A} \log(1 - a_w) \right)^{\frac{1}{n}}$ (4.61)	A, n=constantes
1975	Ross (Ross, 1975)	$a_w = a_{w0} a_{w1} \dots a_{wn}$ (4.62)	$a_{wi} = a_w$ de cada componente de la mezcla
1976	Modificada de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976)	$a_w = e^{-e^{(bT+c)} X^w r}$ (4.63)	b, c, r=constantes

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isothermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1976	Pfost (Pfost <i>et al.</i> , 1976)	$\ln a_w = - \left[\frac{C_1}{R(T + C_2)} \right] e^{-C_3 X^w} \quad (4.64)$	$C_1, C_2, C_3 =$ constantes $R =$ constante universal de los gases ideales
1976	Schwartzberg (Schwartzber, 1976)	$a_w = \frac{X^w - NX^s}{X^w - NX^s + EX^s} \quad (4.65)$	$N =$ agua no solvente (kg agua/kg ms) $E =$ constante $X^s =$ fracción de sólidos
1976	Iglesias y Chirife (Vulloud <i>et al.</i> , 2004)	$\ln a_w = -e^{(C_1 + C_2 T)} X^{w C_3} \quad (4.66)$	$C_1, C_2,$ $C_3 =$ constantes
1977	Dent (Dent, 1977)	$\frac{a_w}{X^w} = \frac{1}{CX_{w0}} + \frac{C - 2b}{CX_{w0}} a_w - \frac{b(C - b)}{CX_{w0}} a_w^2 \quad (4.67)$	$X_{w0} =$ humedad de monocapa $C =$ constante relacionada con las propiedades del agua adsorbida (adimensional) $b =$ constante que relaciona la tasa de sorción y evaporación de las capas secundarias.
1977	Gascoyne y Pethig (Gascoyne y Pethig, 1977)	$\frac{a_w}{X^w} = \frac{1}{X_{w0} \cdot a \cdot b} \left[1 + (a - 2b)a_w - b(a - b)a_w^2 \right] \quad (4.68)$	$X_{w0} =$ humedad de monocapa $a, b =$ constantes
1977	Mizrahi modificada (Mizrahi y Karel, 1977)	$X^w = \frac{A + a_w(c \cdot a_w + B)}{a_w - 1} \quad (4.69)$	$A, B, c =$ constantes
1978	Iglesias y Chirife (Boquet <i>et al.</i> , 1978)	$\ln \left[X^w + \sqrt{(X^w)^2 + X_{w0.5}} \right] = Ba_w + A \quad (4.70)$	$A, B =$ constantes $X_{w0.5} = X^w$ a $a_w = 0,5$

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1978	White y Eyring (Popovski y Mitrevski, 2005)	$X^w = \frac{1}{A + Ba_w} \quad (4.71)$	A, B=constantes
1980	Chirife (Chirife, 1980)	$a_w = X_1 e^{-kx_2^2} \quad (4.72)$	X_1 y X_2 son fracciones molares de agua y solutos respect. K es una constante de correlación.
1980	Lang y Steinberg (Lang y Steinberg, 1980)	$X^w = \frac{\sum X_i^w W_i}{\sum W_i} \quad (4.73)$	X_i^w =humedad en equilibrio a la a_w dada de cada componente. W_i =Peso de cada componente individual
1980	Park (Stanett y Haider, 1980)	$X^w = \frac{A_L b_L a_w}{1 + b_L a_w} + k_H a_w + K_a a_w^N \quad (4.74)$	A_L = constante de capacidad de Langmuir b_L = constante de afinidad de Langmuir k_H = coeficiente de solubilidad tipo Henry K_a = constante de equilibrio para la reacción de clustering N = número medio de moléculas de agua por cluster A = constante
1981	Caurie (Caurie, 1981)	$\frac{a_w}{X^w(1-a_w)} = \frac{1}{CX_{w0}} + \frac{a_w}{X_{w0}} \quad (4.75)$	C=constante
1981	Ferro-Fontán (Ferro-Fontan et al., 1981)	$K = \sum_s K_s C_s \frac{M_M}{M_s} \quad (4.76)$ $a_w = X_1 e^{-kx_2^2} \quad (4.77)$	K_s = constante de correlación de solutos C_s = ratio del peso del soluto s respecto al total de sólidos M_s = peso molecular del componente s M_M = peso molecular medio

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1981	G.A.B. (van den Berg, y Bruin, 1981)	$x^w = \frac{X_{w0}CKa_w}{(1-Ka_w)(1+(C-1)Ka_w)} \quad (4.78)$	C=constante de Guggenheim K=factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa
1982	Crapiste y Rotsein (Crapiste y Rotstein, 1982)	$\ln a_w = -C_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_2} \right) x^w C_3 \cdot e^{-C_4 x^w} \quad (4.79)$	C ₁ , C ₂ , C ₃ y C ₄ = constantes
1982	Ferro-Fontán (Ferro-Fontan et al., 1982)	$\ln \left(\frac{y}{a_w} \right) = \alpha (x^w)^r \quad (4.80)$	y = parámetro que tiene en cuenta la estructura del agua adsorbida α = constante r = constante que relaciona el calor neto isostérico con el contenido en humedad.
1983	Bizot (Bizot, 1983)	$\alpha = \frac{k}{X_{w0}} \left(\frac{1}{C} - 1 \right) \quad (4.81)$	C, k= constantes X _{w0} =humedad monocapa
		$\beta = \frac{1}{X_{w0}} \left(1 - \frac{2}{C} \right) \quad (4.82)$	
		$y = \frac{1}{X_{w0}} Ck \quad (4.83)$	
		$\frac{a_w}{x^w} = \alpha \cdot a_w^2 + \beta \cdot a_w + y \quad (4.84)$	
1983	Chirife (Chirife et al., 1983)	$x^w = e^{[a+b \cdot \ln(c - \ln a_w)]} \quad (4.85)$	a, b, c=constantes
1983	Nelson (Nelson, 1983)	$\ln h = A \exp(Bx^w) \quad (4.86)$	A, B= constantes h=cambio de energía libre
1985	Caurie (Caurie, 1981)	$a_w = 1 - \frac{m_s}{55.5} (1 + \ln \gamma_s^0) \quad (4.87)$	γ _s ⁰ = coeficiente de actividad del soluto. m _s = molalidad del soluto
1985	Caurie modificada (Caurie, 1985)	$\ln x^w = \ln C^n X_{w0} + \frac{2}{n} \ln \frac{a_w}{1-a_w} \quad (4.88)$	X _{w0} = humedad monocapa C = e ^{q/RT} q = Calor de adsorción en la monocapa R = constante de los gases universales n = número de centros de adsorción en una capa unimolecular

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1986	Ali Asbi y Baianu (Asbi y Baianu, 1986)	$X^w = X_{w0} + Ca_w + Aa_w^B \quad (4.89)$	X_{w0} = humedad monocapa A, B, C= constantes
1986	Caurie (Caurie, 1986)	$a_w = a_{w1}^0 a_{w2}^0 a_{w3}^0 - N \left(\frac{X_1^w X_2^w}{K_1 K_2} + \frac{X_1^w X_3^w}{K_1 K_3} + \frac{X_2^w X_3^w}{K_2 K_3} \right) + \frac{(N+1) X_1^w X_2^w X_3^w}{K_1 K_2 K_3} \quad (4.90)$	N=coeficiente de interacción de primer orden soluto-soluto (N+1)=coeficiente de interacción de segundo orden soluto-soluto K_1, K_2, K_3 = constantes
1988	GAB 3 parámetros (Maroulis et al., 1988)	$X^w = \left(\frac{C_1}{T^3} \right) a_w \left(\frac{1}{(1 - C_2 a_w) T} \left(\frac{1}{1 - \frac{C_2 a_w}{T} + \frac{C_3 a_w}{T^2}} \right) \right) \quad (4.91)$	C_1, C_2, C_3 = constantes
1988	GAB 5 parámetros (Maroulis et al., 1988)	$X^w = \frac{X_{w0} C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (4.92)$	X_{w0} = humedad de monocapa $C = C_0 e^{\frac{\Delta H_C}{RT}}$ $K = K_0 e^{\frac{\Delta H_C}{RT}}$
1988	Oswin modificada (Chen y Morey, 1989)	$a_w = \frac{1}{\left[\left(\frac{a+bT}{X^w} \right)^c + 1 \right]} \quad (4.93)$	a, b, c=constantes T=temperatura (°C)
1989	Dubinin-Astakhov (Dubinin, 1989)	$N_a = N_{\infty} \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.94)$	N_a =cantidad de agua (mol/g) N_{∞} = cantidad limitante para rellenar los microporos A, E=constantes
1989	Mújica (Comaposada, 1999)	$X^w = \frac{1}{m_{ST} - n_{ST} a_w} \quad (4.95)$	m_{ST}, n_{ST} = parámetros empíricos
1989	Ratti (Khalloufi et al., 2000)	$\ln a_w = -k_1 X^{w k_2} + k_3 e^{(-k_4 X^w)} X^{w k_3} \ln p_0^w \quad (4.96)$	K_1, K_2, K_3, K_4 = constantes P_0^w =Presión de vapor de agua pura

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isothermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1990	Shuchmann-Ray-Peleg (Schuchmann et al., 1990)	$a_m = \frac{a_w}{1 - a_w} \quad (4.97)$ $X^w = \frac{A a_m}{(1 + B a_m)(C - a_m)} \quad (4.98)$	A, B, C= constantes
1991	GAB transformada (Lazarides, 1991)	$\frac{1}{X^w} = \frac{1}{CKX_{w0}} + \frac{1}{a_w} + \frac{C - 2K}{CKX_{w0}} + \frac{K(K - C)}{CKX_{w0}} a_w \quad (4.99)$	K, C= constantes X _{w0} = humedad de monocapa
1991	Revisión de GAB por Timmerman (Timmerman y Chirife, 1991)	$\frac{X^w}{X_{w0}} = \frac{Ck a_w H'(h) H(h)}{(1 - k a_w) [1 + (C H(h) - 1) k a_w]} \quad (4.100)$	H y H'= funciones adicionales conteniendo un cuarto parámetro (h) C, k=constantes
1992	Le y Ly (Papadopoulos et al., 2005)	$X^w = \frac{X_{w0}}{1 - a_w} \left(\frac{1 - \alpha a_w^n - (1 - \alpha) a_w^p}{1 + C a_w} \right) \quad (4.101)$	a= fracción de área ocupada por puntos de sorción primarios n= número de capas en puntos de sorción primarios p= número de capas en puntos de sorción secundarios C= constante
1993	Isse (Isse et al., 1993)	$X^w = A(1 - a_w)^B \quad (4.102)$	A, B= constantes
1993	Peleg (Peleg, 1993)	$X^w = A \cdot a_w^B + D \cdot a_w^E \quad (4.103)$	A, B, D, E= constantes (B<1, E>1)
1994	Kaminski y Al-Bezweni (Kaminski y Albezweni, 1994)	$X^w = \sum_{i=1}^n w_i \xi_i X^w_i \quad (4.104)$	W _i = fracción másica del componente i calculada en base seca ξ=coeficiente de interacción entre la fracción másica de un componente y la humedad

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1995	Iglesias y Chirife (Iglesias y Chirife, 1995)	$\ln\left(\frac{y}{a_w}\right) = \alpha X^{w-r} \quad (4.105)$	g= constante relacionada con la estructura del agua adsorbida α=constante r=constante que relaciona el calor isostérico neto con la humedad
1995	Lewicki (Lewicki y Wolf, 1995)	$X^w = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1} \quad (4.106)$	A, B= constantes
1997	Aguerre (Aguerre et al., 1996)	$\frac{X^w}{X_{w0}} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} a_w(2i-1)^{D-2} \sum_{j=1}^i (2j-1)^{2-D}}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} a_w^i (2i-1)^{D-2}} \quad (4.107)$	X _{w0} = humedad de monocapa C= parámetro dependiente de T D= constante
1997	Mizrahi (Mizrahi et al., 1997)	$K = \left(\frac{AV_w}{RT} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (4.108)$ $X^w = \frac{K(-\ln a_w)^{\frac{1}{n}} - v_s}{v_m} \quad (4.109)$	V _w =volumen específico de sólidos ml/g v _m =volumen específico de agua ml/g V _w =volumen molar del agua A=constante n=exponente escalar
1997	Nuevo Modelo de Chen (Chen, 1997)	$a_w = e^{-\frac{\phi(X^w)}{RT^m}} \quad (4.110)$	φ(X _w) =función dependiente del contenido en agua m= constante R= constante de los gases
1998	Chen (Chen, 1998)	$a_w = e^{-\frac{A}{RT} e^{-bx^{wj}}} \quad (4.111)$	A,b=constantes m,j parámetros obtenidos por ensayo-error R= constante de los gases
1998	Chen (Chen, 1998)	$a_w = e^{-\frac{A}{RT} X^{w-b}} \quad (4.112)$	A, b= constantes
1998	Lewicki (Lewicki, 1998)	$X^w = \frac{F}{(1-a_w)^G} - \frac{F}{1+a_w^H} \quad (4.113)$	F, G, H=constantes

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1998	Revisión del Nuevo modelo de Chen (Chen, 1998)	$a_w = e^{-\frac{\phi(X^w, T)}{RT}} \quad (4.114)$	$\phi(X_w, T)$ =función dependiente del contenido en agua y la temperatura R= constante de los gases ideales
1999	Revisión de GAB por Viollaz (Viollaz y Rovedo, 1999)	$\frac{X^w}{X_{w0}} = \frac{Cka_w}{(1-ka_w)(1+(C-1)ka_w)} + \frac{Ckk_2a_w^2}{(1-ka_w)(1-a_w)} \quad (4.115)$	K, k ₂ , C= constantes
2000	Lewicki (Lewicki, 2000)	$X^w = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{b-1} \quad (4.116)$	A, b= constantes
2000	Veltchev-Menkov (Veltchev y Menkov, 2000)	$X^w = \left(\frac{A}{1-Ba_w} + Ca_w \right)^D \quad (4.117)$	A, B, C, D= constantes
2002	Dubinin-Astakhov modificada (Tomczak, 2004)	$A = -RTlna_w$ $X^w = X_{w0} e^{-\left(\frac{A}{A_e}\right)^n} \quad (4.119)$	X _{w0} =humedad de monocapa A _e =energía característica de adsorción n= parámetro adimensional R= constante de los gases
2002	Kaleemullah (Kaleemullah y Kailappan, 2004)	$a_w = a - b \cdot e^{-cTx^{w,d}} \quad (4.120)$	a,b,c,d=constantes T=temperatura (°C)
2003	Popovski y Mitrevski (Popovski y Mitrevski, 2005)	$X^w = \frac{Aa_w}{(1-Ba_w)^2} \quad (4.121)$	A, B= constantes
2004	Elwira Tomczak (Tomczak, 2004)	$X^w = \sum_{i=1}^n w_i X_i^w + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n w_k w_i \left(\eta_i X_i^w + \eta_k X_k^w \right) \quad (4.122)$	w _i = fracción másica del componente i η _i , η _k =coeficientes determinados a partir de las isotermas de sorción de cada componente

Tabla 4.1 Ecuaciones publicadas para la modelización de isotermas de sorción de agua en alimentos (continuación)

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
2005	Caurie (Caurie, 2005b)	$\frac{1}{a_w} - 1 = \left[\left(\frac{1}{a_w^0} - 1 \right)_1 \left(\frac{1}{a_w^0} - 1 \right)_2 \dots \left(\frac{1}{a_w^0} - 1 \right)_N \right]^{\frac{1}{2N}}$ (4.123)	$a_w^0 = a_w$ del componente N=número de componentes
2005	Caurie (Caurie, 2005b)	$\frac{1}{a_w} - 1 = \left[\left(\frac{1}{a_w^0} - 1 \right)_1 \left(\frac{1}{a_w^0} - 1 \right)_2 \dots \left(\frac{1}{a_w^0} - 1 \right)_N \right]^{\frac{1}{N}}$ (4.124)	$a_w^0 = a_w$ del componente N=número de componentes
2005	D'Arcy Watt generalizada (Furmaniak et al., 2005)	$X^w = \frac{mK \cdot a_w}{1 + a_w} \cdot \frac{1 - k(1 - m)a_w}{1 - ka_w}$ (4.125)	m=concentración en la superficie de puntos tipo Langmuir K= presión de saturación del agua k=constante cinética asociada a los puntos de adsorción secundaria
2005	Derivada de Caurie (Caurie, 2005a)	$\left(\frac{X^w}{X_{w0}} \right)^n = C \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^2$ (4.126)	X_{w0} =humedad de monocapa C= constante n=número de capas según la teoría de B.E.T.
2005	Revisión unimolecular B.E.T. (Caurie, 2005a)	$\ln X^w = \ln C^n X_{w0} + \frac{1}{X_{w0}} \ln \frac{a_w}{1 - a_w}$ (4.127)	X_{w0} =humedad de monocapa C= constante n=número de capas según la teoría de B.E.T.
2006	Derivada de G.A.B. a partir de la teoría derivada de B.E.T. BDDT (Caurie, 2006)	$\frac{X^w}{X_{w0}} = \frac{CKa_w}{1 - Ka_w} \left[\frac{1 - (n+1)(Ka_w)^n + n(Ka_w)^{n+1}}{1 + Ka_w + CKa_w - C(Ka_w)^{n+1}} \right]$ (4.128)	X_{w0} =humedad de monocapa C, K= constantes n=número de capas según la teoría de B.E.T.
2008	Modelo generalizado de G.A.B. (Blahovec y Yanniotis, 2008)	$X^w = \frac{X_{w0}CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 + (C - 1)Ka_w)}$ (4.129) $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} (1 + x_1 a_w + x_2 a_w^2 + \dots)$ (4.130)	X_{w0} =humedad de monocapa C, K= constantes X_1, X_2, \dots =constantes



5. ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES PROTEÍNA-
AGUA-SOLUTO

5.1 Introducción al modelo termodinámico. Antecedentes.

Los productos cárnicos y pesqueros salados se componen, básicamente, de una fase sólida no soluble llamada matriz insoluble (proteína y sólidos nativos no solubles) y una fase líquida, compuesta por una disolución de NaCl como sólido soluble principal (además de los sólidos solubles nativos). En los procesos industriales alimentarios, el NaCl se agrega a la carne o pescado por distintas razones. La razón principal es la conservación del alimento debido al efecto sobre la capacidad de retención de agua que tiene la sal en este tipo de productos (el NaCl disminuye la a_w) pero también por el sabor característico que aporta.

Las isotermas de sorción de agua de estos alimentos tienen una forma peculiar, caracterizada por tener tres tramos claramente diferenciados, con un tramo vertical a $a_w=0,75$ (a_w a la que se satura una disolución de NaCl). La altura de este tramo aumenta al aumentar la cantidad de NaCl presente en el sistema hasta llegar a una concentración máxima a partir de la cual una concentración mayor no implica un mayor salto en la isoterma. Sin embargo, la mayor parte de las aproximaciones para la predicción de la a_w en estos sistemas consisten en ecuaciones empíricas que no tienen en cuenta este salto característico, como la propuesta por Lupin *et al.*, (1981) para productos pesqueros salados. También para productos pesqueros salados Doe *et al.* (1982), propusieron un modelo basado en el modelo de Ross (1975) el cual validaron con datos de bacalao salado a diferentes concentraciones. En 1987, Nguyen y Haard desarrollaron una ecuación para bacalao salado en la cual se relacionaba la a_w del bacalao con su contenido en humedad. También se han publicado ecuaciones que relacionan la concentración en NaCl para productos cárnicos cocinados

(en forma de molalidad) con la a_w . De entre estos modelos, el publicado por Fernández-Salguero y Llinares, (1985) relaciona la a_w de un producto pesquero con su molalidad, estimando un valor de a_w 0,02 mayor al experimental, debido, según los autores, a que en el producto existen otras sales con actividad además del NaCl.

Un tipo de alimento estructurado salado para el que se han desarrollado multitud de ecuaciones específicas es el queso. En 1981, Marcos *et al.* publicaron una ecuación para predecir la a_w de queso de Mahón, que relacionaba la a_w con la molalidad del NaCl en queso. Esta ecuación era solamente válida para humedades por encima del 40% y molalidad menor de 1,2. Otra ecuación específica publicada para queso, en la que se predice la a_w a partir de la molalidad en NaCl es la publicada por Gombau y Chiralt, en 1994. Además de ecuaciones relacionadas con la molalidad del NaCl en la fase líquida, existen otras ecuaciones en las que se relaciona la a_w de quesos con su pH (López *et al.*, 1990), con el nitrógeno no proteico (Esteban *et al.*, 1991) o con las cenizas (Marcos, 1987). En 1982, Marcos y Esteban publicaron un nomógrafo para la predicción de la a_w en queso.

Argüelles, en su tesis doctoral (2005), propuso un nuevo modelo termodinámico de isothermas para este tipo de productos, que describía cada uno de los tres tramos mencionados. Este modelo, basado en una mejor comprensión de las distintas fases presentes en este tipo de sistemas, así como de las diferentes transiciones que pueden presentarse durante los procesos de adsorción y desorción de agua, permitió entender mejor los fundamentos de los mismos y plantearse mejoras en la calidad y seguridad de los productos obtenidos.

5.1.1 Descripción del sistema agua-proteína-NaCl en sistemas cárnicos salados en procesos de adsorción/desorción de agua

Si tomamos un alimento, en este caso un producto cárnico, que ha sido sometido a un salado previo y estudiamos el fenómeno de desorción/adsorción de agua en este sistema, el alimento se puede dividir en una serie de fases principales que experimentarán una serie de cambios durante el proceso de desorción/adsorción de agua que pueden ser dependientes de la temperatura a la cual se produce el proceso.

La isoterma de sorción de agua de productos cárnicos salados, como se ha comentado anteriormente, tiene una forma característica, con tres tramos claramente diferenciados, siendo la a_w correspondiente a la saturación de una disolución de NaCl a la temperatura del proceso, el punto crítico que separa estos tramos entre sí. Esta peculiar forma está directamente relacionada con el contenido en NaCl del sistema, siendo mayor la diferencia entre tramos para una mayor cantidad de NaCl añadido. Para cada tramo, el agua se relacionará de diferente manera con el resto de componentes esenciales del producto, tal y como se desarrollará posteriormente, pudiendo estar, de una forma simplificada, en forma libre (x_{FL}^w) o adsorbida por alguno de los componentes de la matriz sólida (x_{MS}^w), por lo que el agua total presente en el sistema será la suma del agua en cada una de sus diferentes formas (figura 5.1). Estas relaciones agua-componentes y el estado en que se encuentre este agua en cada fase, determinarán ciertas características importantes del producto relacionadas con las condiciones del proceso, calidad, vida útil, etc.

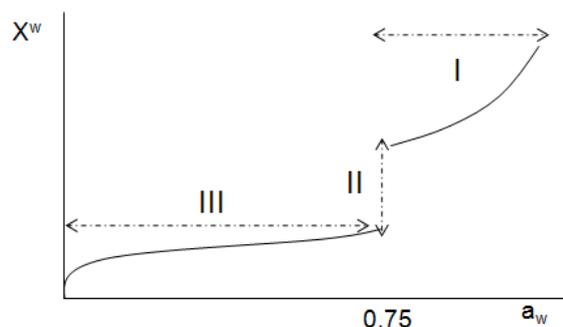


Figura 5.1 Representación de una isoterma tipo para un alimento proteico salado (Fito et al., 2001)

Un estudio detallado del estado de cada fase y componente en función del punto de la isoterma en el que se encuentra, y los cambios que puedan sufrir estas fases según la temperatura del proceso, permitirá tener una visión global más clara y precisa de los fenómenos relacionados con la calidad y estabilidad del producto final, dentro de procesos de adsorción y/o desorción de agua.

Básicamente, los componentes presentes en un producto cárnico/pesquero salado son el agua, los sólidos nativos no solubles, los sólidos solubles nativos, los sólidos solubles agregados y las grasas.

El agua se puede presentar en dos fases diferentes, como agua adsorbida por la matriz sólida y como agua libre en disolución con el NaCl presente en el alimento.

Los sólidos no solubles nativos son aquellos sólidos nativos de la materia prima que no son solubles en agua, principalmente proteína y componentes estructurales.

Los sólidos solubles nativos son aquellos sólidos solubles nativos de la materia prima (sales en la fase líquida celular o proteínas solubles) que son solubles en agua.

El NaCl es un sólido soluble en agua no propio de la materia prima y que ha sido añadido durante el proceso de salado (deshidratación osmótica).

Las grasas incorporan todos los ácidos grasos presentes en el alimento.

A continuación, se detallan las fases de las que se compone, mayoritariamente, un producto cárnico salado. Esta aproximación parte de la realizada por Argüelles en 2005.

Fase líquida (FL)

La fase líquida está compuesta por el agua libre y los sólidos solubles tanto nativos como añadidos (NaCl). Existe fase líquida tanto dentro de las células (intracelular) como en los espacios que quedan entre ellas (extracelular). Debido a que ambas fases están separadas por membranas selectivas, la composición será diferente en la fase líquida intracelular que en la extracelular.

- Fase líquida intracelular (LI)

La fase líquida intracelular estará compuesta por agua, sólidos solubles nativos, orgánulos citoplasmáticos y proteínas solubles disueltas.

Normalmente, se considera la fase líquida intracelular como una disolución de agua libre y componentes solubles. Sin embargo, las propiedades de una importante fracción de agua intracelular están alteradas por interacciones con la ultraestructura celular, en particular con la citomatriz (que incluye los microfilamentos, filamentos intermedios, microtúbulos, y las microtrabéculas de la matriz

citoplasmática (Gershon *et al.*, 1985)). Este hecho juega un papel crucial en la determinación de la estructura y propiedades del agua celular (Clegg, 1984). Algunos autores (Gershon *et al.*, 1985) consideran el citoplasma como un sistema bifásico, con una fase rica en proteínas y una fase rica en agua, siendo estas fases, en muchos casos, continuas en todo el citoplasma. Según esta descripción, se observa una extraordinaria red de estructuras ramificadas a través del citoplasma acuoso, lo que origina un área de superficie enorme. Se han realizado cálculos sobre la cantidad de agua que resultaría de una monocapa de agua para toda esta superficie, encontrando que estaría entre un 2-4% del total de agua citoplasmática (Clegg, 1984). Este agua adyacente a las superficies tendrá propiedades diferentes a las del agua pura. Estas diferencias en el solvente pueden acarrear una distribución irregular de ciertos solutos tanto a través de la membrana plasmática como a través de las membranas de los orgánulos. De este modo, estaríamos hablando de varias fases acuosas intracelulares. Esto indica que se debe estudiar el sistema completo si se quiere entender la participación del agua y la citomatriz en la estructura y función de la célula (Clegg, 1984).

- Fase líquida extracelular (LE)

Está compuesta por agua, sólidos solubles nativos, y sólidos solubles agregados (NaCl).

Esta fase estará presente a partir del punto de saturación de la fase líquida. El punto de saturación del NaCl ha sido estudiado por varios autores. Dai *et al.* (1997) determinaron en un 73% de humedad relativa ($a_w=0,73$) el punto de disolución del cristal de NaCl mediante microscopía de fuerza atómica.

Además, se ha demostrado que el contenido de agua en soluciones saturadas de NaCl y en disoluciones de NaCl, es prácticamente independiente de la temperatura en un rango de temperaturas de estudio de entre 15 y 50°C (Comaposada *et al.*, 2000).

Fase matriz sólida (MS)

Esta fase estará compuesta por los elementos que conforman la matriz insoluble del sistema (básicamente proteínas insolubles como las miofibrilares y las correspondientes al tejido conectivo (Lawrie, 1998)), el NaCl y el agua adsorbida a puntos activos de la matriz proteica.

En un sistema tricomponente como el formado por proteína-agua-sal, el conocimiento de las interacciones preferenciales de las proteínas con el resto de componentes puede permitir comprender en qué modo los aditivos afectan a la solubilidad y estabilidad de la proteína (Arakawa y Timasheff, 1984).

El complejo proteico formado por la matriz miofibrilar está reconocido como la mayor unidad estructural responsable de mantener el agua en la carne (Xiong, 2005). La manera en que las moléculas de agua interaccionan con la superficie de la proteína viene determinada por propiedades entrópicas del sistema. Existe un cierto tipo de moléculas de agua que pueden ser desplazadas fácilmente, permitiendo a grupos funcionales polares unirse a la proteína interaccionando con ella. Hay que recordar que las proteínas son moléculas flexibles y muchas regiones de su superficie pueden adoptar la forma de los ligandos entrantes (Ringe y Mattos, 1999). En ciertas regiones de la superficie de la proteína, en cambio, se favorece el balance energético a favor de la unión con solventes sobre la unión con ligandos (Ringe y

Mattos, 1999). Todo esto indica que la distribución del agua alrededor de la matriz de proteína es irregular.

El NaCl adsorbido a la matriz, puede estar agregado a la proteína insoluble para todo el rango de humedad relativa en el sistema, no solo cuando no exista una fase líquida extracelular. En estudios sobre la interacción entre el NaCl y ciertas proteínas (paracaseína) como función de la adsorción de agua (Hardy y Steinberg, 1984b) se observó que a medida que aumentaba la concentración de sal, lo hacía también la cantidad de sal que interaccionaba. La sal tendía a repartirse entre la proteína y el agua, de tal manera que a mayor a_w , la sal incrementaba su interacción con la proteína, alcanzando un nivel constante a una cierta concentración. Se ha demostrado que esta sal adsorbida a la proteína puede modificar las características de ésta. En estudios sobre la influencia de la concentración de NaCl en la estructura de miofibrillas, Xiong (2005) determinó que hasta concentraciones de 0,5M NaCl no se apreciaban cambios estructurales en las miofibrillas (a bajas concentraciones, las sales pueden estabilizar las proteínas a través de interacciones electrostáticas no específicas (Arakawa y Timasheff, 1984)). Sin embargo, a 0,6M NaCl, se iniciaba un alargamiento transversal significativo de las miofibrillas, que se acompañaba de una extracción simultánea de proteína. Estos cambios estructurales provocados por el NaCl, vienen acompañados de un hinchamiento, producido como resultado del aumento en humedad. Este hinchamiento, inducido por altas concentraciones de NaCl, ha sido atribuido a una creciente repulsión electrostática entre miofilamentos, además de una despolimerización de los filamentos de miosina, lo que lleva a una expansión de los espacios filamentosales donde el agua queda atrapada (Xiong, 2005; Graiver *et al.*, 2006) (salting-in). El salting-out de las proteínas se observa a mayores concentraciones en NaCl,

provocado por la existencia de uniones fuertes entre el agua y la sal y la subsiguiente deshidratación de las proteínas (Graiver *et al.*, 2006).

Cuando no existe una fase líquida extracelular ($a_w < 0,70$), en alimentos salados, la influencia del NaCl y la temperatura en la humedad de equilibrio es mínima (Comaposada *et al.*, 2000). Para $a_w > 0,75$, existe un gran efecto de la temperatura en la humedad de equilibrio. Este efecto no está determinado por la relación agua-NaCl de la fase líquida, como ya se ha visto anteriormente, sino que viene determinado por relación agua-proteína o NaCl-proteína (Comaposada *et al.*, 2000).

El hecho de que la diferencia entre los valores teóricos obtenidos mediante un modelo de descripción de isotermas basado en mezclas y los valores reales de humedad en una isoterma, sea considerablemente mayor para valores decrecientes en temperatura, puede indicar que la temperatura tiene influencia sobre la interacción NaCl-proteína (Comaposada *et al.*, 2000). La temperatura tiene una gran influencia en la estabilidad y estructura de las proteínas: a temperaturas bajas, la proteína puede desnaturalizarse mientras que un incremento en la temperatura implica el plegamiento de las proteínas. Este efecto está considerado como un compromiso entre entropía y energía. Un mayor incremento en la temperatura sacude la proteína, con lo cual se despliega eventualmente (Bakk *et al.*, 2001).

Fase de sólidos solubles en estado sólido (SS(S))

Esta fase estará formada, básicamente, por aquéllos sólidos que siendo solubles en medio acuoso hayan precipitado configurando otra fase denominada sólidos solubles en estado sólido. Es de suponer que en esta fase los sólidos tendrán un comportamiento diferente al que

tienen cuando forman parte de una fase líquida. Los sólidos solubles que pueden precipitar, en este caso, serían las proteínas solubles (o solubilizadas durante un cierto proceso), los sólidos solubles nativos (en función de su solubilidad) y el NaCl añadido a partir de su saturación. Normalmente, esta fase se dará para valores de humedad relativa por debajo del punto crítico ($a_w < 0,75$).

Además de todos los componentes anteriormente mencionados, puede haber una parte del agua presente interaccionando con esta fase, particularmente con el NaCl cristal. Según estudios realizados para la adsorción de agua por parte del NaCl (Dai *et al.*, 1997), se ha hallado que el NaCl puede adsorber agua para a_w menor a la saturación. Para una humedad relativa por debajo de un 30%, el agua muestra una adsorción fundamentalmente en la interfase del cristal, por encima del 35% de humedad relativa, se completa la monocapa, causando un lento flujo relacionado con la difusión de los iones solvatados (Dai *et al.*, 1997; Luna *et al.*, 1998), mientras que la disolución del cristal ocurre al 73%. Hasta llegar al punto de licuescencia, las modificaciones en la estructura del cristal ocurren mientras la humedad aumenta. En puntos cercanos a la disolución, la superficie de la sal está sobresaturada de agua, por lo que incluso una pequeña perturbación implica la pérdida de la estructura (disolución). Si tras la disolución se produce el proceso contrario (un secado), con lo cual hablaríamos de desorción de agua, en el cristal se produce una superficie completamente reestructurada, mucho más cercana a la estructura de equilibrio del cristal de sal, indicando que la estructura inicial producida por la división es metaestable (Dai *et al.*, 1997).

Fase grasa (G)

Comprende los ácidos grasos presentes en el sistema. Las grasas en este tipo de sistemas cárnicos son particularmente importantes debido a que, si bien no se considera que puedan retener agua por sí mismas, sí que pueden interferir en la medida real del agua que está retenida por una matriz proteica, puesto que, estructuralmente, normalmente se encuentran muy ligadas al tejido del músculo. Dentro de las grasas, estas se pueden dividir en aquéllas que se encuentren en estado líquido (GL) y las que se encuentren en estado sólido (GS), en función de si el producto se encuentra a una temperatura superior o inferior a la temperatura de fusión característica de dicha grasa. El diferente estado de la grasa condicionará las propiedades características de estas, además de aportar diferencias estructurales en el alimento.

Todo esto, nos lleva a un sistema muy complejo en cuanto a las relaciones entre sus componentes, que queda definido por su isoterma de sorción de agua. A continuación, se describirá, brevemente, cada uno de los tres tramos citados y sus características más importantes a lo largo del proceso de desorción de agua desde un punto en la isoterma con $a_w > 0,75$ hasta un punto en la isoterma con $a_w < 0,75$, a partir de la descripción publicada por Argüelles (2005).

Tramo 1: Comprende el tramo de $a_w > 0,75$

En este tramo, la cantidad total de agua presente en el sistema se repartirá en tres fases: la fase líquida intracelular, la fase líquida extracelular y la matriz sólida. El agua total en el sistema será la suma del agua presente en cada una de las fases citadas: la fase líquida intracelular donde se encontrará el agua presente dentro de las células;

la fase líquida extracelular, donde se encontrará el agua que está disolviendo parte del NaCl y la fase de matriz sólida, donde se encontrará el agua que esté interaccionando con la matriz sólida del sistema. Una parte del agua (2-4%) que se contabiliza como perteneciente a la fase líquida intracelular, en realidad, está adsorbida a la citomatriz de la célula, por lo tanto, tiene unas características diferentes a la del agua libre.

El NaCl se encontrará, en parte, solubilizado por el agua presente en la fase líquida extracelular y en parte adsorbido a la proteína. El NaCl que interacciona con la proteína será una pequeña parte en comparación con el NaCl que queda en disolución. La disolución NaCl-agua libre, será una disolución no saturada que tendrá las características propias de una disolución de este tipo.

La proteína se encontrará hidratada por el agua adsorbida en su superficie. Esta agua caracteriza la funcionalidad de estas proteínas.

Un incremento en la temperatura, en este tramo, tiene una mínima influencia en la relación agua libre-NaCl, en cambio, sí que tendrá una importante influencia en la relación agua retenida-matriz insoluble, siendo, para un valor dado de a_w , menor la humedad de equilibrio del sistema para una mayor temperatura.

Tramo 2: Comprende el tramo de $a_w=0,75$

Si a partir de un punto perteneciente al tramo 1, se produce una desorción de agua, el sistema perderá agua correspondiente a la fase líquida y agua adsorbida por la matriz. Cuando el sistema llegue a la humedad correspondiente a $a_w=0,75$, la fase líquida extracelular compuesta por una disolución agua-NaCl se saturará, marcando un punto crítico en el proceso. El tramo de $a_w=0,75$ corresponde a un tramo vertical en la isoterma en el que se mantiene constante la a_w aunque la

humedad disminuya, marcando una zona denominada por algunos autores como de “seguridad”. Esta denominación proviene del hecho que, dentro de este tramo, el producto puede tener oscilaciones en su humedad, manteniendo su a_w constante, y en un valor considerado como seguro para el crecimiento microbiano. La longitud de este tramo será mayor a mayor cantidad de NaCl añadido, debido a que el sistema necesitará de una mayor cantidad de agua para disolver este NaCl.

Al llegar al punto de saturación ($a_w=0,75$), parte del NaCl presente en el sistema empieza a cristalizar. La parte de NaCl que no está cristalizada formará una disolución saturada con el agua en fase líquida, el resto del NaCl estará agregado a la proteína. Por lo tanto, habrá NaCl disuelto en una fase líquida saturada, agregado a la proteína y precipitado en forma cristalina. Estos sólidos solubles precipitados formarán una nueva fase (SS(S)), con características diferentes a otros sólidos insolubles del sistema.

El agua durante este tramo seguirá presente en las tres fases mencionadas anteriormente (la fase líquida intracelular, la fase líquida extracelular y la matriz sólida). El agua presente en la fase líquida extracelular, en este caso, formará una disolución saturada con el NaCl que no haya cristalizado.

Conforme se “baja” en la vertical, la cantidad de NaCl cristalizado será mayor en detrimento del NaCl en disolución, puesto que el agua que se perderá primero será aquella “libre”. Cuando se llega al punto más bajo de la vertical, implica que todo el agua que permanecía disolviendo el NaCl se ha perdido, estando todo el NaCl o bien en forma de cristal, o bien agregado a la proteína.

Este tramo está dominado por el fenómeno de desorción de agua dentro de la fase líquida extracelular. Como ya se ha comentado anteriormente, esta fase es prácticamente independiente de la

temperatura, por lo que, en este tramo, la temperatura tendrá una escasa influencia.

Tramo 3: Comprende el tramo de $a_w < 0,75$

Si después de alcanzar el punto en que se pierde toda la fase líquida extracelular se sigue perdiendo agua, esta agua que se pierde corresponderá al agua que se encuentre agregada a los sólidos del sistema. El NaCl se encontrará, en parte, agregado a la proteína del sistema, en parte cristalizado formando una fase sólida.

Para este tramo, además del agua retenida por la matriz sólida proteica del sistema, habrá una parte de agua que esté retenida por los cristales de NaCl precipitados hasta una $a_w = 0,3$, tal y como se ha comentado anteriormente.

La influencia de la temperatura en las relaciones proteína-agua gobernará el comportamiento del sistema.

5.2 Resultados

5.2.1 Aplicación del modelo termodinámico propuesto a diversos sistemas agua-proteína-soluto en carne

El modelo termodinámico que fue propuesto por Argüelles en 2005 fue validado para sistemas agua-proteína-NaCl en un sistema de proteína de cordero y en isotermas de carne de lomo de cerdo salada hasta distintas concentraciones NaCl/matriz (kg NaCl/kg materia seca sin grasa y sin NaCl).

Tal y como se ha venido comentando en el presente documento, las relaciones matriz-agua están fuertemente influenciadas por la temperatura. En el presente estudio, se valida el modelo termodinámico propuesto por Argüelles, para otros sistemas, con diferentes concentraciones NaCl/matriz y diferentes temperaturas, para carne de cerdo cruda, carne de cerdo tratada térmicamente (cocida) y carne de ternera salada (tasajo).

A tal efecto, se aplicó el modelo propuesto a 20 sistemas diferentes, obtenidos mediante bibliografía con concentraciones de sal de entre 0 y 54,76 kg NaCl/100 kg materia seca sin grasa y sin sal, y temperaturas de entre 5°C y 50°C, tal y como se muestra en el desarrollo del modelo propuesto en el Anexo A1. Para cada sistema, se calcularon los parámetros C y X_{w0} (kg agua/kg ms sin grasa sin sal) del modelo de B.E.T. para la isoterma de matriz sólida. Es decir, se modelizó la cantidad de agua retenida por la matriz sólida para todo el rango de a_w mediante la ecuación de B.E.T. Para ello, y tal y como propone el modelo publicado por Argüelles, se asumió que la cantidad de NaCl retenido por la matriz para $a_w > 0,75$ es despreciable. Los

sistemas estudiados, sus temperaturas y los parámetros de B.E.T. obtenidos para la isoterma de matriz sólida se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Tipos de sistemas, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), %NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) y parámetros B.E.T. (C, X_{w0}) para la isoterma de matriz sólida obtenidos

Producto	Referencia	Temperatura	%NaCl	C	X_{w0}
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	5 $^{\circ}\text{C}$	0,00	226	0,064
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	5 $^{\circ}\text{C}$	8,70	433	0,071
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	5 $^{\circ}\text{C}$	25,00	108	0,083
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	5 $^{\circ}\text{C}$	44,93	48	0,110
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	13 $^{\circ}\text{C}$	0,00	125	0,051
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	13 $^{\circ}\text{C}$	8,70	98	0,038
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	13 $^{\circ}\text{C}$	25,00	149	0,048
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	13 $^{\circ}\text{C}$	44,93	30	0,048
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	26 $^{\circ}\text{C}$	0,00	221	0,028
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	26 $^{\circ}\text{C}$	8,70	76	0,032
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	26 $^{\circ}\text{C}$	25,00	110	0,026
cerdo	Comaposada <i>et al.</i> , 2000	26 $^{\circ}\text{C}$	44,93	228	0,026
cerdo cocinado	Delgado y Sun, 2002	10 $^{\circ}\text{C}$	9,13	-168,8	0,058
cerdo cocinado	Delgado y Sun, 2002	20 $^{\circ}\text{C}$	9,13	40,3	0,088
cerdo cocinado	Delgado y Sun, 2002	25 $^{\circ}\text{C}$	9,13	15,8	0,079
cerdo cocinado	Delgado y Sun, 2002	35 $^{\circ}\text{C}$	9,13	13,1	0,083
cerdo cocinado	Delgado y Sun, 2002	49 $^{\circ}\text{C}$	9,13	6,1	0,112
Tasajo	Andújar, 1999	30 $^{\circ}\text{C}$	54,76	65	0,039
Tasajo	Andújar, 1999	40 $^{\circ}\text{C}$	54,76	102	0,043
Tasajo	Andújar, 1999	50 $^{\circ}\text{C}$	54,76	183	0,029

Se puede observar que todos los valores de la humedad monocapa se encuentran dentro del mismo rango. Además, para carne de cerdo, la humedad de monocapa de la isoterma de matriz sólida presenta menores valores para temperaturas crecientes. Todos los valores de la constante C, a excepción del valor a 10 $^{\circ}\text{C}$ de cerdo cocinado, presentan valores positivos, mayores de 2, lo cual se asocia a isotermas clasificadas como del tipo II, según la clasificación de Brunauer.

Una vez obtenidos los parámetros B.E.T. de la isoterma de matriz sólida, se desarrollaron las isotermas correspondientes para cada

modelo estudiado (Anexo A1) y se compararon con los datos experimentales obtenidos mediante bibliografía. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.2 a 5.6.

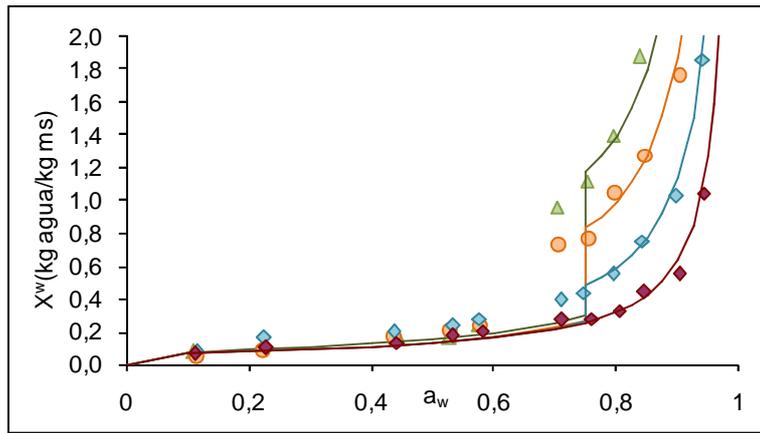


Figura 5.2 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo a 5°C sin salar (◆), salado hasta 8,69 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (◇); 25 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (○), y 44,93 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (△) (Comaposada et al., 2000).

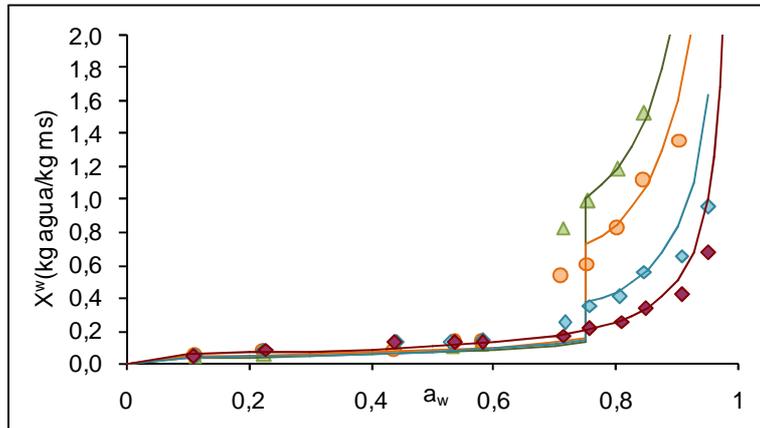


Figura 5.3 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo a 13°C sin salar (◆), salado hasta 8,69 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (◇); 25 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (○), y 44,93 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (△) (Comaposada et al., 2000).

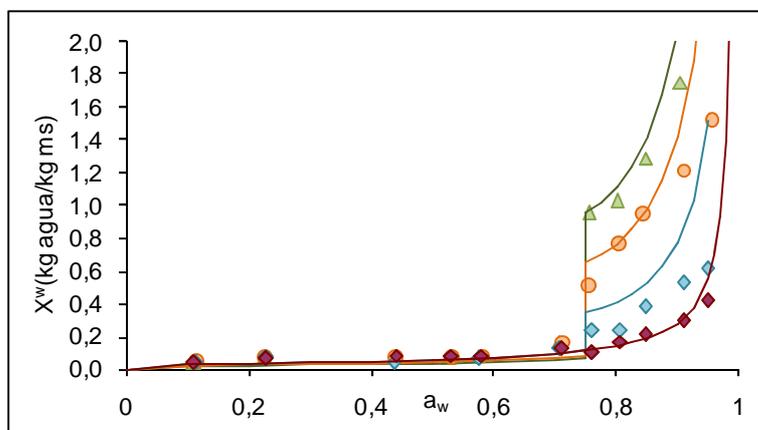


Figura 5.4 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo a 26°C sin salar (◆), salado hasta 8,69 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (◇); 25 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (○), y 44,93 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal (△) (Composada et al., 2000).

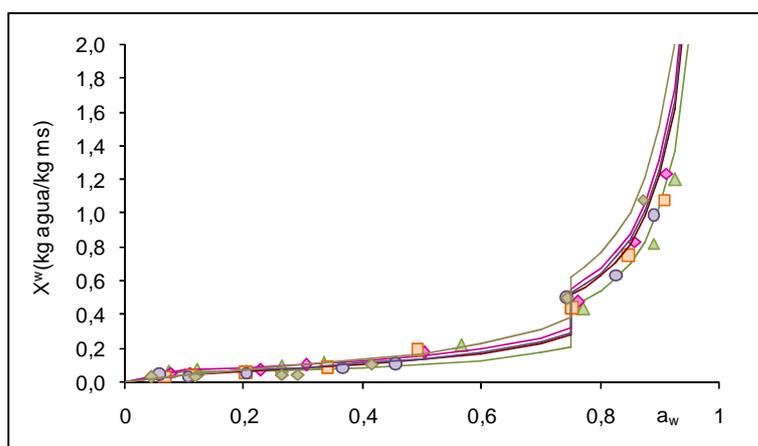


Figura 5.5 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isothermas de carne de cerdo cocinada con 9,13 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal a 10°C (△), 20°C (◇), 25°C (□), 35°C (○) y 49°C (◆) (Delgado y Sun, 2002).

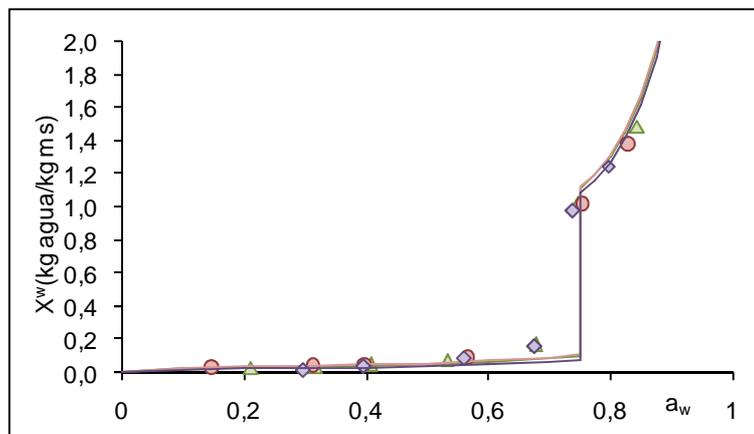


Figura 5.6 Aplicación del modelo propuesto (líneas continuas) a isoterma de Tasajo para 54,76 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal a 30°C (Δ), 40°C (\bullet) y 50°C (\blacklozenge) (Andújar, 1999).

Se puede observar para todas las isotermas estudiadas como, en ausencia de sal, no hay un salto a $a_w=0,75$. Por lo tanto, para esas isotermas, el ajuste del modelo a los datos se limita a la relación agua-matriz, mediante el modelo de B.E.T., dando un buen resultado.

Para concentraciones de sal elevadas, independientemente de la temperatura y el tipo de matriz estudiada, se observa un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo aplicado. En cambio, a bajas concentraciones de sal, el ajuste no es bueno. Esto puede ser debido a que la mayor parte del NaCl presente está interaccionando con la matriz sólida y, por tanto, afecta a la cantidad de agua adsorbida. Este efecto de la sal sobre la matriz se desprecia en el modelo presentado, y hace que se sobrevalore el valor del agua en fase líquida.

Además, se observa un pequeño efecto de la temperatura en las isotermas de carne de cerdo cocinado y tasajo para valores de a_w bajos, donde gobiernan las interacciones agua-proteína.

5.2.2 Estudio de la influencia de la temperatura en las relaciones agua-matriz-sólido soluble mediante el modelo de Fito et al.

Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura es uno de los factores que mayor influencia tiene en la forma final de las isotermas de sorción de agua en alimentos estructurados. Normalmente, para una misma humedad, una mayor temperatura implica que el producto presenta una mayor a_w . El estudio de la relación entre la adsorción de agua de un producto y la temperatura a la cual se encuentra puede resultar de gran utilidad para la industria alimentaria, por ejemplo, en la predicción de la estabilidad de un determinado producto en un determinado ambiente.

Esta relación puede estudiarse a partir de la ecuación de Arrhenius. Según esta ecuación, los parámetros característicos de la relación agua-matriz, es decir, los parámetros de la isoterma de matriz sólida (C y X_{w0}), se ven afectados por la temperatura de acuerdo las ecuaciones 5.1 y 5.2.

$$C = C^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (5.1)$$

$$X_{w0} = X_{w0}^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (5.2)$$

Donde T es la temperatura del proceso en K, Ea es la energía de activación del proceso en kJ/kmol y R es la constante de los gases universales ($R= 8,314$ kJ/kmol K).

Si se representa en el eje de ordenadas el logaritmo neperiano del parámetro estudiado y en el eje de abscisas la inversa de la temperatura, es posible calcular Ea/R como la pendiente de la recta obtenida y el logaritmo neperiano de C^0 o X_{w0}^0 como la ordenada en el origen.

Los datos reflejados en la tabla 5.1 para carne de cerdo sin cocinar, se modelizaron con las ecuaciones 5.1 y 5.2, estableciéndose la influencia de la temperatura en la forma de la isoterma de productos salados hasta diferentes niveles de concentración de NaCl. Las figuras 5.7 y 5.8 muestran los resultados obtenidos.

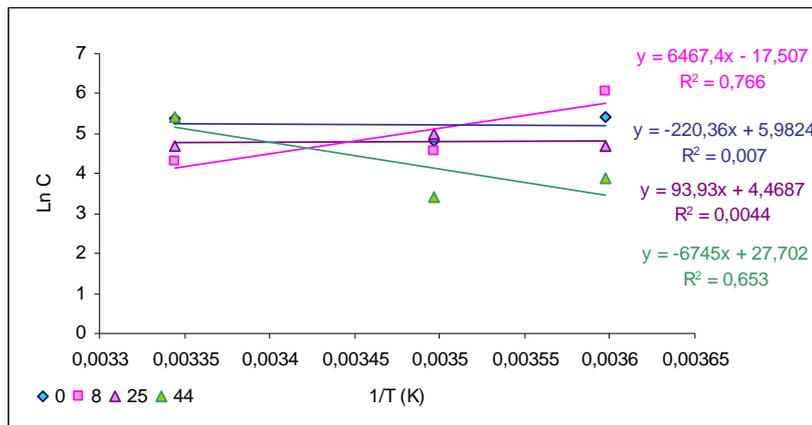


Figura 5.7 Relación entre el parámetro C del modelo de Fito et al., (2001) y la temperatura para carne de cerdo salada hasta 0(◆), 8 (◻), 25 (▲) 44(▲) kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal

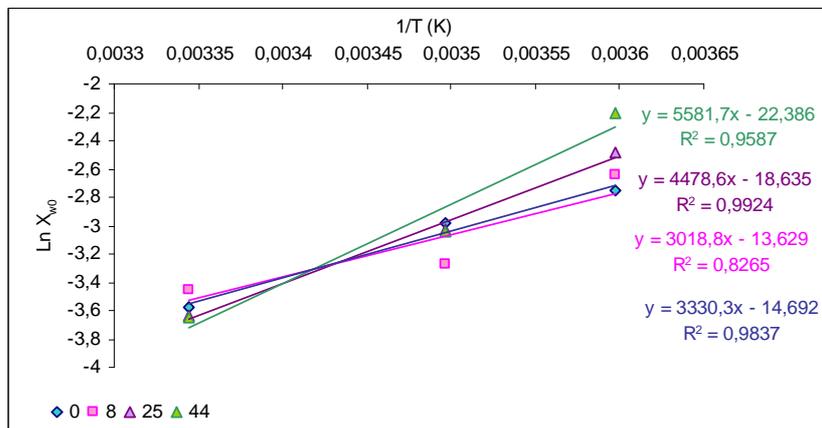


Figura 5.8 Relación entre el parámetro X_{w0} (humedad de monocapa) del modelo de Fito et al., (2001) y la temperatura, para carne de cerdo salada hasta 0(◆), 8 (◻), 25 (▲) 44(▲) kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal

Como se observa en la figura 5.7, el parámetro C no parece tener una relación clara con la temperatura estudiada, siendo prácticamente constante para las diferentes temperaturas estudiadas. En cambio, para la humedad de monocapa (figura 5.8) sí que se muestra una relación con la temperatura para todas las concentraciones de NaCl estudiadas, dando unos coeficientes de correlación (R) de entre 0,909 para una concentración del 8% en NaCl hasta 0,997 para una concentración del 25% NaCl. De nuevo, se encuentra a bajas concentraciones de NaCl la peor relación. Además, se puede observar que cuanto mayor es la concentración en NaCl del producto, mayor es la pendiente de la recta de regresión entre los distintos puntos. Esto implicaría que, a mayor concentración en NaCl, mayor es la energía de activación en la adsorción de agua por el sistema. Mediante las ecuaciones 5.1 y 5.2 se calcularon los parámetros de la ecuación de Arrhenius para cada nivel de concentración en sal. Los resultados para el caso del parámetro C y X_{w0} se muestran en las tablas 5.2 y 5.3, respectivamente.

Tabla 5.2 *Energía de activación (kJ/mol) y parámetro inicial de la ecuación de Arrhenius para el parámetro C en carne de cerdo salada hasta diferentes niveles de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)*

%NaCl	Ea/R	lnC⁰	Ea (kJ/kmol)
0	220,36	5,9824	1832,07
8	-6467,4	-17,507	-53769,96
25	-93,93	4,4687	-780,93
44	6745	27,702	56077,93

Tabla 5.3 Energía de activación (kJ/mol) y parámetro inicial de la ecuación de Arrhenius para la humedad de monocapa en carne de cerdo salada hasta diferentes niveles de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)

%NaCl	Ea/R	$\ln X_{w0}^0$	Ea (kJ/kmol)
0	-3243,5	-14,445	-26966,46
8	-3018,8	-13,629	-25098,30
25	-4478,6	-18,635	-37235,08
44	-5581,7	-22,386	-46406,25

Para el caso de la humedad de monocapa, y debido a la buena relación que muestra con la temperatura, se determinó la relación de los parámetros de Arrhenius obtenidos con la concentración en NaCl de cada sistema estudiado (figuras 5.9 y 5.10).

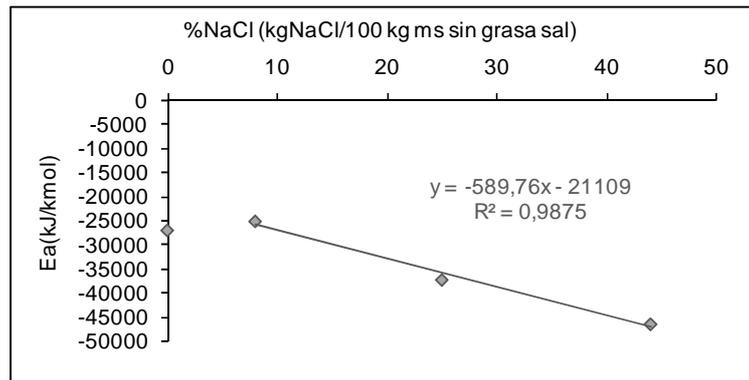


Figura 5.9 Relación entre la concentración de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) y la energía de activación (kJ/kmol) calculada a partir de la humedad de monocapa (X_{w0}) en el modelo de Arrhenius

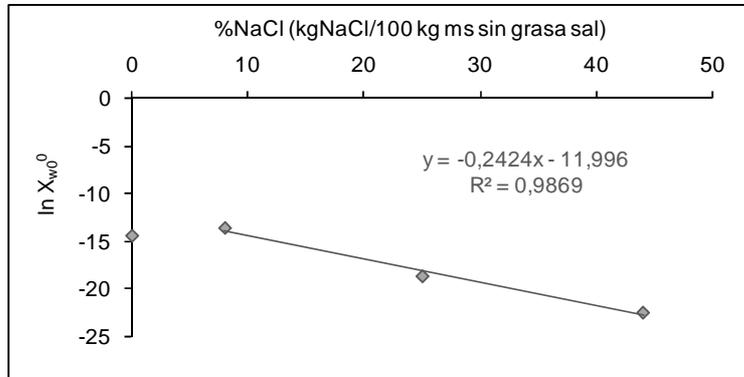


Figura 5.10 Relación entre la concentración de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal) y el parámetro $\ln X_{w0}^0$ del modelo de Arrhenius

Como se puede observar en la figura 5.9, la energía de activación calculada a partir de la humedad de monocapa para procesos de desorción de agua en carne de cerdo salada está directamente relacionada con la concentración en sal de la misma. En cambio, la carne sin salar presenta una tendencia diferente a la carne salada.

Por tanto, la adsorción de agua por parte de la matriz, quedaría definida por la ecuación 5.2, donde X_{w0}^0 se calcula a partir de la ecuación 5.3 y E_a se calcula a partir de la ecuación 5.4.

$$X_{w0}^0 = e^{-0,2424 \cdot \%NaCl - 11,996} \quad (5.3)$$

$$E_a = e^{-0,5895 \cdot \%NaCl - 21,099} \quad (5.4)$$

5.2.3 Aplicación práctica de la metodología SAFES al estudio de las interacciones agua-NaCl-proteína durante procesos de desorción de agua a diversas temperaturas

Como ya se ha comentado en apartados anteriores del presente documento, las isotermas tanto de adsorción como de desorción de productos cárnicos salados constan de tres tramos claramente diferenciados (figura 5.1). Esta forma típica se puede generalizar a cualquier producto con una matriz sólida estructurada no soluble que

tenga el NaCl como sólido soluble mayoritario añadido. Esta forma en la isoterma, varía en función de la cantidad de NaCl presente, como se puede observar para carne de cerdo salada hasta diferentes contenidos en NaCl, a 13°C en la figura 5.11 (Comaposada *et al.*, 2000).

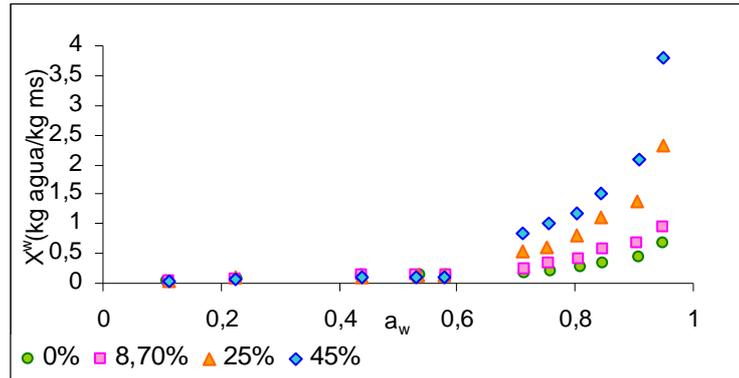


Figura 5.11 Isotermas a 13°C de carne de cerdo salado hasta diferentes concentraciones de NaCl. El NaCl se expresa como kg NaCl/100 kg matriz (Comaposada *et al.*, 2000)

Se han realizado varias aproximaciones a la modelización de este tipo de isotermas, obteniéndose diferentes resultados. Ninguno de los modelos hallados, además de predecir la forma de la isoterma para un amplio rango de a_w , describe el producto en cuanto a su composición, estado termodinámico de sus componentes, etc. En 2001, Fito *et al.*, publicaron un modelo que describía el estado de los diversos componentes en sus distintas fases dentro de un producto cárnico salado de un modo teórico (figura 5.12).

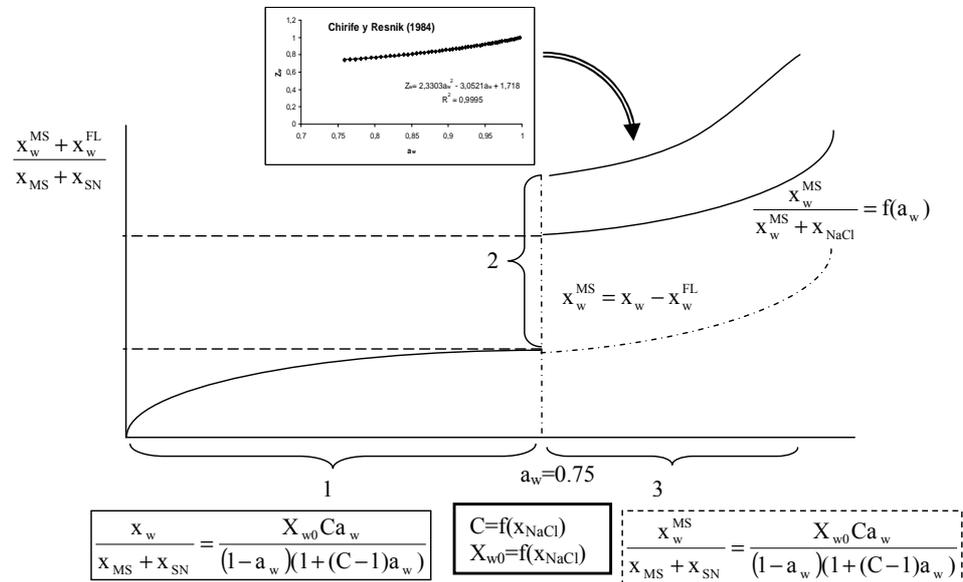


Figura 5.12 Modelo propuesto por Fito *et al.* (2001)

En el año 2005, Argüelles desarrolló en su tesis doctoral el modelo de Fito *et al.* para productos cárnicos salados, estableciendo un análisis termodinámico para alimentos salados de origen animal. En la citada tesis doctoral, se establecían las fases y componentes de un producto cárnico salado, mencionando el estado en el que se encontraban en cada tramo de la isoterma. Con esto, se estableció un modelo genérico de predicción de la forma de la isoterma en función de la concentración en NaCl del producto, que era capaz de discernir entre aquella agua perteneciente a la fase líquida y aquella que se encontraba interaccionando con la matriz sólida. Esta tesis doctoral concluyó que a partir del modelo de B.E.T. es posible modelizar la cantidad de agua adsorbida por la matriz sólida en todo el rango de a_w y relacionar los parámetros de dicho modelo (X_{w0} y C) con la cantidad de NaCl presente en el producto. Este modelo se comprobó tanto con datos bibliográficos

como con datos experimentales propios ofreciendo un buen ajuste con todos ellos.

En el presente apartado se analizará el proceso de desorción de agua en sistemas compuestos básicamente por proteína cárnica-NaCl-agua para diferentes temperaturas y concentraciones en NaCl, aplicando el modelo propuesto por Fito *et al.* y desarrollado por Argüelles, mediante la metodología SAFES, con la finalidad de cuantificar los flujos de masa en el sistema y relacionarlos con la temperatura y la cantidad de NaCl agregado. Además, se estudiará de una forma más detallada el efecto de la temperatura en este tipo de sistemas mediante esta metodología.

En una isoterma de desorción de agua en un producto salado, si se parte de un punto con $a_w > 0,75$ se puede considerar esta desorción como un proceso con un diagrama de flujo como el que se muestra en la figura 5.13. Según la metodología SAFES, este proceso tendrá dos puntos críticos correspondientes a una $a_w = 0,75$, uno de ellos para el mayor valor de humedad correspondiente a esa a_w , y el segundo correspondiente al punto de menor humedad a $a_w = 0,75$. Estos dos puntos críticos dividirán el proceso en tres etapas de cambio diferentes.

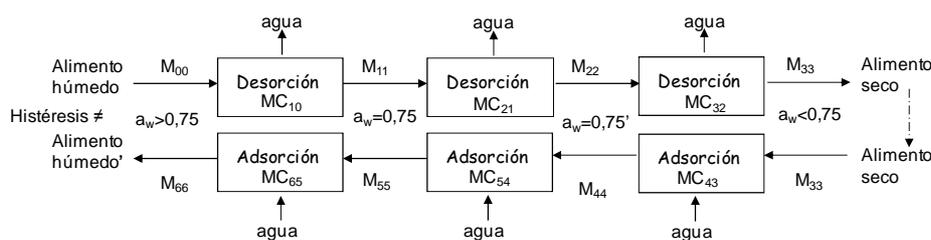


Figura 5.13 Diagrama de flujo del proceso de desorción y adsorción de agua en un sistema proteína-agua-NaCl

Cada una de estas tres etapas de cambio corresponde con uno de los tramos de la isoterma, cuyas características han sido descritas

por Argüelles (2005) y más específicamente en el apartado 5.1.1 del presente documento.

Se estudió el proceso de desorción de agua para datos bibliográficos de isotermas de carne de cerdo perteneciente al *Gluteus medius* salada hasta concentraciones de sal de 0, 8, 25 y 44% NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal) para temperaturas de 5, 13, y 26°C (Comaposada *et al.*, 2000). A cada isoterma se le aplicó la metodología SAFES, obteniéndose las matrices descriptivas y de cambio en cada punto del proceso y etapa de cambio para cada temperatura y nivel de NaCl. Esta metodología SAFES se basó en el estudio de componentes, fases y estados de agregación realizado en el apartado 5.1.1 del presente documento. El reparto de agua y NaCl en el sistema y el estado de cada componente para cada nivel de humedad, se obtuvo aplicando el modelo de Fito *et al.* (2001) a cada isoterma individualmente, tal y como está desarrollado en el Anexo A1. Tan solo se tuvo en cuenta el flujo de agua entre el alimento y el fluido externo, considerando la masa global del resto de componentes como constante dentro del sistema.

Para realizar una aplicación de la metodología SAFES con un nivel de complejidad adecuado, se realizaron varias hipótesis necesarias para completar la falta de información presente en la bibliografía consultada. Estas hipótesis complementan a las hipótesis propias del modelo de Fito *et al.* para este tipo de productos ya mencionadas por Argüelles en su tesis doctoral.

- Para $a_w > 0,75$ una parte del NaCl presente se encuentra interaccionando con la matriz sólida proteica. En la actualidad, no se han hallado estudios que cuantifiquen este NaCl agregado a la matriz, pero sí que se puede suponer que es una cantidad mínima en comparación con

el NaCl en disolución, por lo que se considerará que todo el NaCl está en disolución.

- Se desconoce la cantidad de agua perteneciente a la fase líquida intracelular y/o extracelular, además del agua que se encuentra adsorbida por la citomatriz, por lo que el agua en la fase líquida se considerará, a efectos de cálculo, como una sola fase.
- La cantidad total de proteína, así como la composición proteica en cada fase se considera constante durante todo el proceso. Esta composición se obtuvo a partir de los datos promedio publicados por Lawrie (1998).

La cantidad de NaCl cristalizado para $a_w > 0,75$, se obtuvo restando al total de NaCl presente, la máxima cantidad de NaCl que puede estar soluble con el agua presente en la fase líquida, a partir de la solubilidad del NaCl en agua (25%).

Con todo lo dicho anteriormente, se pudo construir la matriz descriptiva general del sistema (figura 5.14), donde, en las casillas blancas, se muestran las combinaciones fase-componente-estado de agregación que son posibles termodinámicamente, mientras que en las casillas de color gris, se muestran las que no lo son.

M _{n,n}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		X ₂₁ ¹					X ₀₁ ¹
	A	X ₁₁ ²						X ₀₁ ²
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	X ₁₁ ⁰	X ₂₁ ⁰					
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	X ₁₂ ³			X ₄₂ ³			X ₀₂ ³
	V				X ₄₂ ⁴			X ₀₂ ⁴
	C							
	TOTAL	X ₁₂ ⁰			X ₄₂ ⁰			
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		X ₂₃ ¹	X ₃₃ ¹				X ₀₃ ¹
	A	X ₁₃ ²						X ₀₃ ²
	G				X ₄₃ ³			X ₀₃ ³
	V							
	C							
	TOTAL	X ₁₃ ⁰	X ₂₃ ⁰	X ₃₃ ⁰	X ₄₃ ⁰			
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L			X ₂₄ ¹				X ₀₄ ¹
	A	X ₁₄ ²						X ₀₄ ²
	G							
	V				X ₄₄ ⁴			X ₀₄ ⁴
	C				X ₄₄ ⁵			X ₀₄ ⁵
	TOTAL	X ₁₄ ⁰		X ₂₄ ⁰	X ₄₄ ⁰			
GRASA	L						X ₆₅ ¹	X ₀₅ ¹
	A							
	G					X ₅₅ ³		X ₀₅ ³
	V							
	C							
	TOTAL					X ₅₅ ⁰	X ₆₅ ⁰	
ALIMENTO		X ₁₀ ⁰	X ₂₀ ⁰	X ₃₀ ⁰	X ₄₀ ⁰	X ₅₀ ⁰	X ₆₀ ⁰	X ₀₀ ⁰
VOLUMEN (m ³ ·10 ³)								
PRESIÓN (Pa)		P						
TEMPERATURA (K)		T						

Figura 5.14 Matriz descriptiva del sistema proteína-agua-NaCl para un proceso de desorción de agua

La secuencia general de cálculo para la realización de las matrices descriptivas se muestra en la figura 5.15. En las figuras 5.16, 5.17, 5.18 y 5.19 se muestran, respectivamente, las hipótesis asumidas en la realización de las matrices descriptivas para $a_w=0,94$, $a_w=0,75$ (antes y después del salto) y $a_w=0,11$.

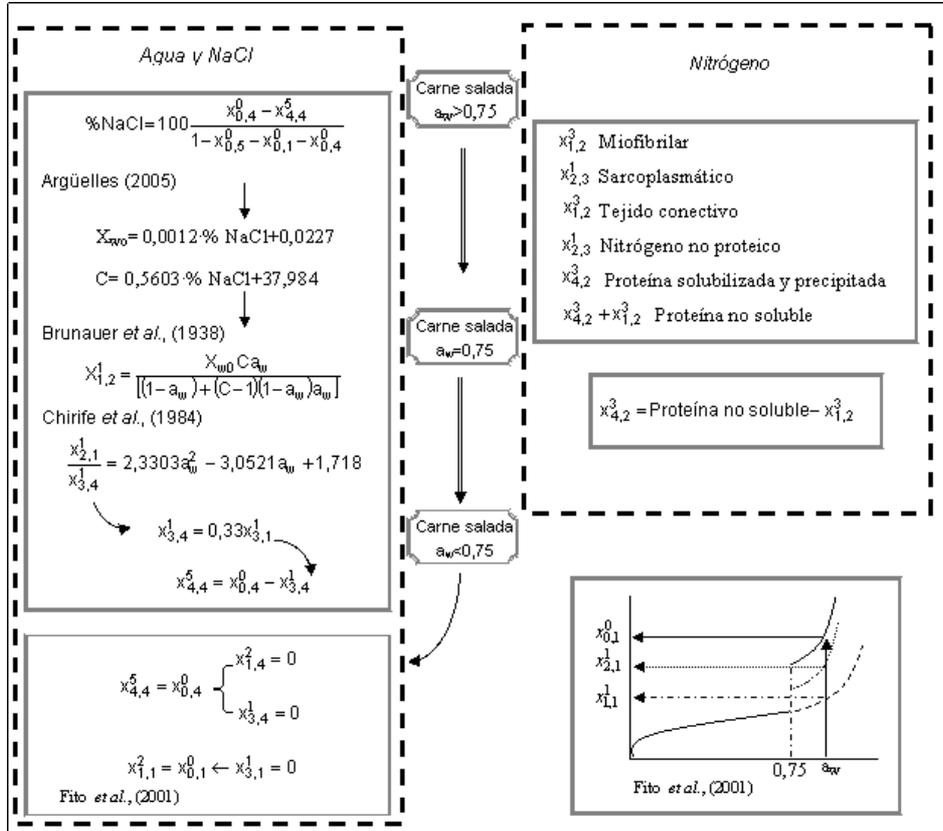


Figura 5.15 Secuencia de cálculo para la obtención de las matrices descriptivas en todo el rango de a_w

Estudio de interacciones agua-matriz-soluto

$M_{0,0}$		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		x_{21}^1					x_{01}^1
	A	x_{11}^2						x_{01}^2
	G							
	V							
	C							
TOTAL								x_{01}^0
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	x_{12}^3			0,000			x_{02}^3
	V							x_{02}^4
	C							
TOTAL	x_{12}^0				x_{42}^0			x_{02}^0
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		x_{23}^1	x_{33}^1				x_{03}^1
	A	0,000						x_{03}^2
	G				0,000			x_{03}^3
	V							
	C							
TOTAL				x_{33}^0				x_{03}^0
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	A	$\ell?$						x_{04}^1
	G							x_{04}^2
	V				0,000			x_{04}^4
	C				0,000			x_{04}^5
	TOTAL	x_{14}^0		x_{24}^0		x_{44}^0		
GRASA	L						x_{65}^1	x_{05}^1
	A							
	G						x_{65}^3	x_{05}^3
	V							
	C							
TOTAL						x_{65}^0	x_{65}^0	x_{05}^0
ALIMENTO		x_{10}^0	x_{20}^0	x_{30}^0	x_{40}^0	x_{50}^0	x_{60}^0	1,000
VOLUMEN (m^3)- 10^3								
PRESIÓN (Pa)		P						
TEMPERATURA (K)		T						

Figura 5.16 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,94$ ($M_{0,0}$).

Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios

M _{1,1}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L			x ₂₁ ¹				
	A	x ₁₁ ²						
	G							
	V							
	C							
TOTAL								x ₀₁ ⁰
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	x ₁₂ ³			¿?			
	V							
	C							
TOTAL								x ₁₂ ⁰
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		x ^{sn} _{LI}	x ^{sn} _{LE}				
	A	x ₁₃ ²						
	G				x ₄₃ ³			
	V							
	C							
TOTAL	x ₁₃ ⁰	x ₂₃ ⁰	x ₃₃ ⁰	x ₄₃ ⁰				x ₀₃ ¹
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		0,000	x ₃₄ ¹				
	A	¿?						
	G							
	V				x ₄₄ ⁴			
	C				x ₄₄ ⁵			
TOTAL	x ₁₄ ⁰	x ₂₄ ⁰		x ₄₄ ⁰				x ₀₄ ²
GRASA	L				Si T < T _m		x ₆₅ ¹	
	A							
	G					x ₅₅ ³		
	V							
	C							
TOTAL								x ₀₅ ³
ALIMENTO		x ₁₀ ⁰	x ₂₀ ⁰	x ₃₀ ⁰	x ₄₀ ⁰	x ₅₀ ⁰	x ₆₀ ⁰	1,000
VOLUMEN (m ³)-10 ³								
PRESIÓN (Pa)					P			
TEMPERATURA (K)								T

Figura 5.17 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a a_w=0,75 en la parte superior del tramo II (M_{1,1}).

Estudio de interacciones agua-matriz-soluto

$M_{2,2}$		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L			0,000				1,000
	A	x_{11}^2						
	G							
	V							
	C							
TOTAL								x_{01}^0
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	x_{12}^3			$?$			
	V				$?$			
	C							
TOTAL		x_{12}^3						x_{03}^1
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L							x_{03}^1
	A	x_{13}^2						x_{03}^2
	G				x_{43}^3			x_{03}^3
	V							
	C							
TOTAL		x_{13}^0			x_{43}^0			x_{03}^0
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L				x_{34}^1			x_{04}^1
	A	$?$						x_{04}^2
	G							
	V				x_{44}^4			x_{04}^4
	C				x_{44}^5			x_{04}^5
TOTAL		x_{14}^0		x_{24}^0	x_{44}^0			x_{04}^0
GRASA	L						x_{65}^1	x_{05}^1
	A							
	G					x_{55}^3		x_{05}^3
	V							
	C							
TOTAL						x_{55}^0	x_{65}^0	x_{05}^0
ALIMENTO		x_{10}^0	x_{20}^0	x_{30}^0	x_{40}^0	x_{50}^0	x_{60}^0	1,000
VOLUMEN (m ³)-10 ³								
PRESIÓN (Pa)					P			
TEMPERATURA (K)								T

Figura 5.18 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,75$ en la parte inferior del tramo II ($M_{2,2}$).

Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios

M _{3,3}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L			0,000				X ₀₀ ⁰
	A	X ₁₁ ²						
	G							
	V							
	C							
	TOTAL							X ₀₁ ⁰
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	X ₁₂ ³			¿?			
	V				¿?			
	C							
	TOTAL	X ₁₂ ⁰						X ₀₂ ⁰
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L							X ₀₃ ¹
	A	X ₁₃ ²						X ₀₃ ²
	G				X ₄₃ ³			X ₀₃ ³
	V							
	C							
	TOTAL	X ₁₃ ⁰			X ₄₃ ⁰			X ₀₃ ⁰
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L			X ₃₄				X ₀₄ ¹
	A	¿?						X ₀₄ ²
	G							
	V				X ₄₄ ⁴			X ₀₄ ⁴
	C				X ₄₄ ⁵			X ₀₄ ⁵
	TOTAL	X ₁₄ ⁰		X ₂₄ ⁰	X ₄₄ ⁰			X ₀₄ ⁰
GRASA	L						X ₅₅ ¹	X ₀₅ ¹
	A							
	G					X ₅₅ ³		X ₀₅ ³
	V							
	C							
	TOTAL					X ₅₅ ⁰	X ₆₅ ⁰	X ₀₅ ⁰
ALIMENTO		X ₁₀ ⁰	X ₂₀ ⁰	X ₃₀ ⁰	X ₄₀ ⁰	X ₅₀ ⁰	X ₆₀ ⁰	1,000
VOLUMEN (m ³)·10 ³								
PRESIÓN (Pa)		P						
TEMPERATURA (K)		T						

Figura 5.19 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,11$ en el tramo III (M_{3,3}).

En las figuras 5.20, 5.21, 5.22 y 5.23 se muestran las matrices descriptivas para carne de cerdo a 13°C y 8% NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal) para $a_w=0,94$, $a_w=0,75$ (antes y después del tramo) y $a_w=0,11$, respectivamente.

Estudio de interacciones agua-matriz-soluto

$M_{0,0}$		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		0,243					0,243
	A	0,244						0,244
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	0,244	0,243					0,488
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,044			0,000			0,044
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,044			0,000			0,044
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,036	0,120				0,156
	A	0,251						0,251
	G				0,000			0,000
	V							
	C							
	TOTAL	0,251	0,036	0,120	0,000			0,407
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		0,038					0,038
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,000			0,000
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	0,038	0,000	0,000			0,038
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,024		0,024
	V							
	C							
	TOTAL					0,024	0,000	0,024
ALIMENTO		0,539	0,317	0,120	0,000	0,024	0,000	1,000
VOLUMEN (m ³):10 ³								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.20 Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl para una concentración de NaCl del 8% a 13°C para $a_w=0,94$.

Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios

M _{1,1}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		0,158					0,158
	A	0,101						0,101
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	0,101	0,158					0,259
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,063			0,000			0,063
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,063			0,000			0,063
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,052	0,173				0,225
	A	0,363						0,363
	G				0,000			0,000
	V							
	C							
	TOTAL	0,363	0,052	0,173	0,000			0,589
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		0,052					0,052
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,003			0,003
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	0,052		0,003			0,055
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,034		0,034
	V							
	C							
	TOTAL					0,034	0,000	0,034
ALIMENTO		0,528	0,262	0,173	0,003	0,034	0,000	1,000
VOLUMEN (m ³)·10 ³								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.21 Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl para una concentración de NaCl del 8% a 13°C para $a_w=0,75$ (inicio del tramo II).

Estudio de interacciones agua-matriz-soluto

M _{2,2}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		0,000					0,000
	A	0,122						0,122
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	0,122	0,000					0,122
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,075			0,000			0,075
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,075			0,000			0,075
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,062	0,000				0,062
	A	0,430						0,430
	G				0,206			0,206
	V							
	C							
	TOTAL	0,430	0,062	0,000	0,206			0,698
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		0,000					0,000
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,065			0,065
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	0,000		0,065			0,065
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,040		0,040
	V							
	C							
	TOTAL					0,040	0,000	0,040
ALIMENTO		0,627	0,062	0,000	0,271	0,040	0,000	1,000
VOLUMEN (m ³):10 ³								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.22 Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl para una concentración de NaCl del 8% a 13°C para $a_w=0,75$ (final del tramo II).

M _{3,3}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		0,000					0,000
	A	0,040						0,040
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	0,040	0,000					0,040
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,082			0,000			0,082
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,082			0,000			0,082
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,068	0,000				0,068
	A	0,470						0,470
	G				0,225			0,225
	V							
	C							
	TOTAL	0,470	0,068	0,000	0,225			0,763
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		0,000					0,000
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,071			0,071
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	0,000	0,071				0,071
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,044		0,044
	V							
	C							
	TOTAL					0,044	0,000	0,044
ALIMENTO		0,593	0,068	0,000	0,296	0,044	0,000	1,000
VOLUMEN (m ³)·10 ³								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.23 Hipótesis asumidas en el desarrollo de la Matriz Descriptiva para el sistema proteína-agua-NaCl a $a_w=0,11$ en el tramo III (M_{3,3}).

A partir de las matrices descriptivas del producto en los diferentes tramos de la isoterma se calcularon las matrices de cambio MC_{1,0}, MC_{2,1}, y MC_{3,2}. Tal y como se ha explicado anteriormente, las Matrices de Cambio representan los flujos de componentes y fases y los cambios en el estado de agregación dentro de un sistema entre dos puntos críticos dentro de un proceso. Para la obtención de estas, se parte del cálculo de una Matriz Transformada, multiplicando la matriz correspondiente a la corriente de salida, por la relación de masas entre

la corriente de salida y la de entrada. De esta manera, tanto la Matriz de entrada a la etapa de cambio, como la de salida tienen la misma base, por lo que es posible la obtención de la diferencia entre ambas. Este procedimiento se resume en la ecuación 5.5.

$$MC_{n,n-1} = M_{n,n} \cdot \frac{m_{n,n}}{m_{n-1,n-1}} - M_{n-1,n-1} \quad (5.5)$$

En el presente trabajo, y puesto que no se disponía de la relación de masas entre los distintos puntos críticos, se empleó la relación entre las fracciones másicas de proteína total en cada punto, debido a que una de las premisas utilizadas es que la cantidad total de proteína permanece constante durante todo el proceso de desorción.

Se calcularon las matrices de cambio $MC_{1,0}$, $MC_{2,1}$ y $MC_{3,2}$ para cada porcentaje de sal y temperatura estudiada a partir de los datos publicados por Comaposada *et al.*, 2000. A modo de ejemplo, en las figuras 5.24, 5.25 y 5.26 se presentan las matrices de cambio $MC_{1,0}$, $MC_{2,1}$ y $MC_{3,2}$ para carne salada hasta un 8 %NaCl a 13°C. Las flechas continuas implican un flujo de materia entre el sistema y el exterior, las flechas discontinuas reflejan un flujo de masa entre distintas fases dentro del sistema.

MC _{1,0}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		-0,134					-0,134
	A	-0,174						-0,174
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	-0,174	-0,134					-0,308
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,000			0,000			0,000
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,000			0,000			0,000
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,000	0,000				0,000
	A	0,000						0,000
	G				0,000			0,000
	V							
	C							
	TOTAL	0,000	0,000	0,000	0,000			0,000
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		-0,002					-0,002
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,002			0,002
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	-0,002	0,002				0,000
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,000		0,000
	V							
	C							
	TOTAL					0,000	0,000	0,000
ALIMENTO		-0,174	-0,136	0,000	0,002	0,000	0,000	-0,308
VOLUMEN (m ³ ·10 ³)								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.24 Matriz de Cambios de la primera etapa de cambio MC_{1,0} para carne salada hasta un 8% (kg NaCl/100 kg ms sin sal) a 13°C

Estudio de interacciones agua-matriz-soluto

MC _{2,1}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		-0,158					-0,158
	A	0,001						0,001
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	0,001	-0,158					-0,157
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,000			0,000			0,000
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,000			0,000			0,000
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,000	-0,173				-0,173
	A	0,000						0,000
	G				0,173			0,173
	V							
	C							
	TOTAL	0,000	0,000	-0,173	0,173			0,000
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		-0,052					-0,052
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,052			0,052
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	-0,052	0,052				0,000
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,000		0,000
	V							
	C							
	TOTAL					0,000	0,000	0,000
ALIMENTO		0,001	-0,210	-0,173	0,225	0,000	0,000	-0,157
VOLUMEN (m ³)·10 ³								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.25 Matriz de Cambios de la segunda etapa de cambio MC_{2,1} para carne salada hasta un 8% (kg NaCl/100 kg ms sin sal) a 13°C

MC _{3,2}		FASES						
COMPONENTE	ESTADO	MS	LI	LE	SS(S)	GS	GL	TOTAL
AGUA	L		0,000					0,000
	A	-0,085						-0,085
	G							
	V							
	C							
	TOTAL	-0,085	0,000					-0,085
SÓLIDOS NO SOLUBLES (PROTEÍNA)	L							
	A							
	G	0,000			0,000			0,000
	V				0,000			0,000
	C							
	TOTAL	0,000			0,000			0,000
SÓLIDOS SOLUBLES NATIVOS	L		0,000	0,000				0,000
	A	0,000						0,000
	G				0,000			0,000
	V							
	C							
	TOTAL	0,000	0,000	0,000	0,000			0,001
SÓLIDOS SOLUBLES AGREGADOS (NaCl)	L		0,000					0,000
	A	0,000						0,000
	G							
	V				0,000			0,000
	C				0,000			0,000
	TOTAL	0,000	0,000	0,000	0,000			0,000
GRASA	L						0,000	0,000
	A							
	G					0,000		0,000
	V							
	C							
	TOTAL					0,000	0,000	0,000
ALIMENTO		-0,084	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,084
VOLUMEN (m ³)-10 ³								
PRESIÓN (Pa)		101300						
TEMPERATURA (K)		278						

Figura 5.26 Matriz de Cambios de la tercera etapa de cambio MC_{3,2} para carne salada hasta un 8% (kg NaCl/100 kg ms sin sal) a 13°C

Se puede observar cómo, en la primera etapa de cambio (figura 5.24), correspondiente al primer tramo del proceso de desorción, existe un flujo negativo de agua hacia el exterior tanto de la fase líquida como de la que interacciona con la matriz proteica. Además, un 0,2% del NaCl, debido a la pérdida de agua del sistema, precipita en forma cristal. En cambio, en la segunda etapa de cambio (figura 5.25) todo el agua que se pierde corresponde a la fase líquida del sistema. El hecho

de que se pierda todo el agua de la fase líquida hace que, tanto los sólidos solubles agregados y los nativos de la fase líquida extracelular, precipiten. En la tercera etapa de cambio, pese a que se pasa de una a_w de 0,75 a 0,11 solo hay un 8,5% de pérdida de agua, debido a que esta agua, que interacciona con la matriz, es la que está más fuertemente retenida.

A partir de las distintas matrices de cambio, se obtuvieron los flujos de agua y solutos entre las diferentes fases en cada etapa de cambio. En la tabla 5.4 se muestran los flujos de masa de NaCl y agua para cada etapa de cambio y nivel de NaCl en procesos de desorción de agua a 13°C. Los flujos de masa para 5°C y 26°C se muestran en el Anexo A2 del presente documento de tesis doctoral.

Tabla 5.4 Flujos de masa de componentes (kg componente/kg) y fases (kg fase/kg) para cada etapa de cambio en procesos de desorción de agua a 13°C para diferentes concentraciones de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal)

		Componentes				FASES		
		x^w	x_{FL}^w	x_{MS}^w	x_{FL}^{ss}	x_{FL}	x_{MS}	x_{SSS}
0%	MC _{1,0}	-0,276	-0,276	0,000	0,000	-0,276	0,000	0,000
	MC _{2,1}	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,210	0,000	0,210
	MC _{3,2}	-0,139	-0,139	0,000	0,000	-0,139	0,000	0,000
8%	MC _{1,0}	-0,308	-0,134	-0,174	-0,002	-0,136	-0,174	0,002
	MC _{2,1}	-0,157	-0,158	0,001	-0,052	-0,383	0,001	0,225
	MC _{3,2}	-0,085	0,000	-0,085	0,000	0,000	-0,084	0,000
25%	MC _{1,0}	-0,518	-0,383	-0,135	-0,014	-0,397	-0,136	0,014
	MC _{2,1}	-0,300	-0,289	-0,011	-0,095	-0,508	-0,010	0,220
	MC _{3,2}	-0,075	0,000	-0,075	0,000	0,000	-0,075	0,000
44%	MC _{1,0}	-0,585	-0,493	-0,092	-0,004	-0,497	-0,092	0,004
	MC _{2,1}	-0,433	-0,434	0,001	-0,143	-0,663	0,001	0,230
	MC _{3,2}	-0,079	0,000	-0,079	0,000	0,000	-0,079	0,000

Los flujos de masa de fase líquida (x_{FL}) y de agua en la fase líquida (x_{FL}^w) se relacionaron con la temperatura del proceso, para cada sistema estudiado con diferente concentración en NaCl (kg NaCl/100 kg

ms sin sal) para la primera etapa de cambio (figuras 5.27 y 5.28) y para la segunda etapa de cambio (figuras 5.29 y 5.30).

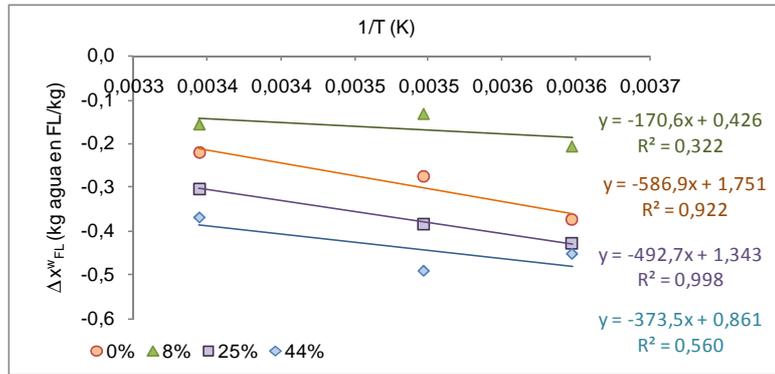


Figura 5.27 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada

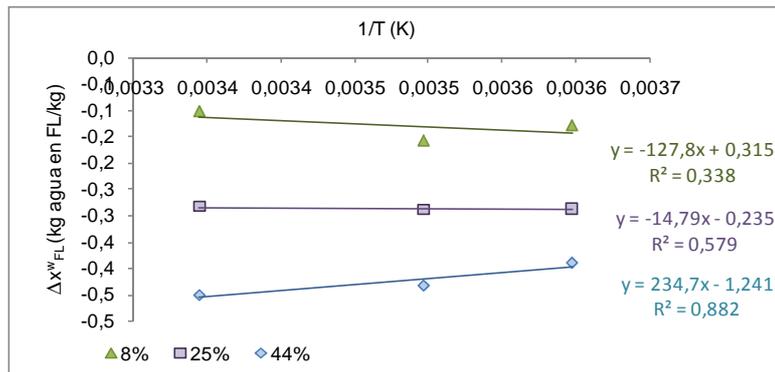


Figura 5.28 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg) en la segunda etapa de cambio ($MC_{2,1}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada

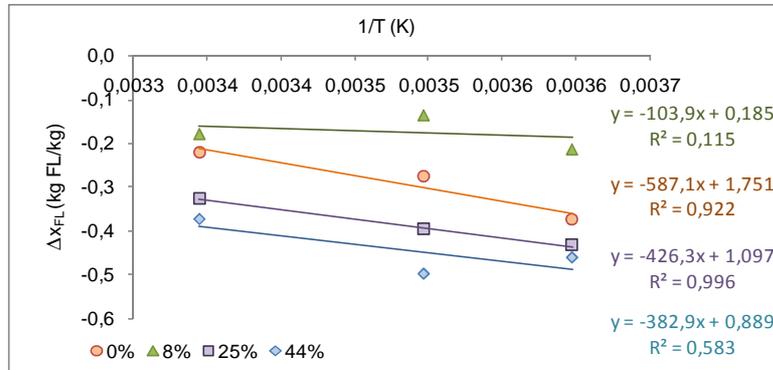


Figura 5.29 Flujo de fase líquida (kg FL/ kg) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada

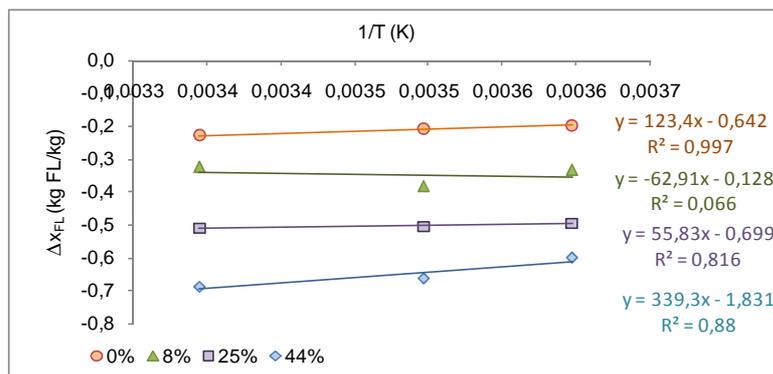


Figura 5.30 Flujo de fase líquida (kg FL/ kg) en la segunda etapa de cambio ($MC_{2,1}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de NaCl (kg NaCl/ 100 kg ms sin sal) analizada

Se puede observar que durante las dos primeras etapas de cambio existe un flujo negativo de fase líquida. Esta pérdida de fase líquida se da, para la primera etapa de cambio, en mayor proporción para muestras con un nivel de salado mayor, al igual que ocurre en la segunda etapa de cambio, donde se observa una buena relación con la temperatura para todas las concentraciones. Además, para la primera etapa de cambio, se observa que, a mayor temperatura, el flujo de fase líquida es menor. Para la segunda etapa de cambio, correspondiente al

salto en la isoterma, se puede observar que, a mayor concentración en NaCl, mayor es la relación entre la temperatura y el flujo de fase líquida total.

Para todos los flujos de componentes y fases estudiados, se observa que, para una concentración de un 8% en NaCl, no existe prácticamente influencia de la temperatura.

Para el flujo de agua en la fase líquida se observa un comportamiento muy similar al del flujo de fase líquida total.

Si se representa el flujo de agua total, con el flujo de agua en la fase líquida y el flujo de agua en la matriz sólida, en función de la inversa de la temperatura para cada nivel de NaCl (figuras 5.31, 5.32 y 5.33) se encuentra que, para un 8% de NaCl, y temperaturas de 13°C y 26°C, no existe prácticamente influencia de la temperatura en los mismos, siendo, para la primera etapa de cambio, prácticamente el mismo flujo de agua en la fase de matriz sólida que en la fase líquida. En cambio, para una temperatura de 5°C, se puede observar cómo en la primera etapa de cambio existe un incremento en el flujo de agua total. Para concentraciones mayores, la diferencia entre los flujos de agua en la matriz sólida y total, con respecto a la de la fase líquida, para la primera etapa de cambio es mayor. Para todas las concentraciones estudiadas, la temperatura del proceso no tiene casi influencia en el flujo de agua en la fase líquida. Este hecho concuerda con la escasa influencia de la temperatura en la isoterma de sorción de agua de una disolución de NaCl anteriormente mencionada.

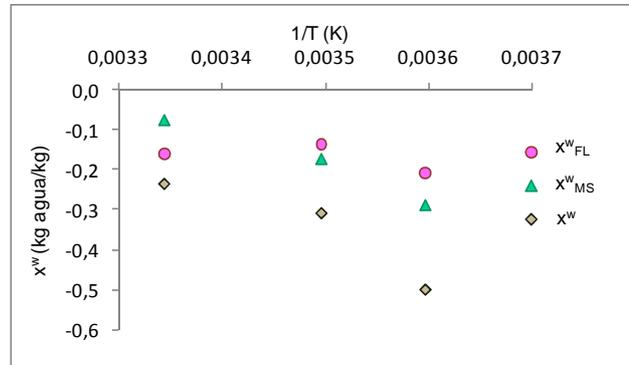


Figura 5.31 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg) (○), en la fase matriz sólida (kg agua/kg) (▲) y flujo de agua total (kg agua/kg) (◆) en la primera etapa de cambio (MC_{1,0}) frente a la inversa de la temperatura del proceso para un 8% de NaCl

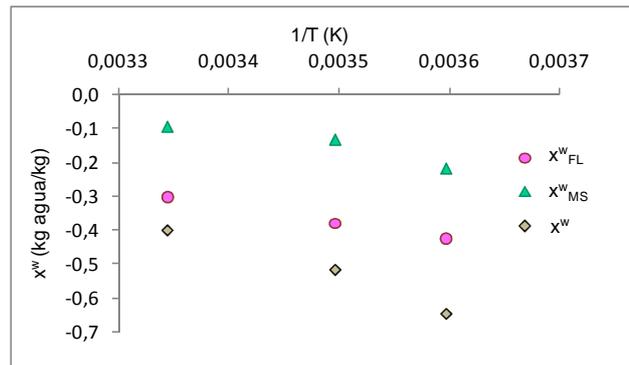


Figura 5.32 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/kg) (○), en la fase matriz sólida (kg agua/kg) (▲) y flujo de agua total (kg agua/kg) (◆) en la primera etapa de cambio (MC_{1,0}) frente a la inversa de la temperatura del proceso para un 25% de NaCl

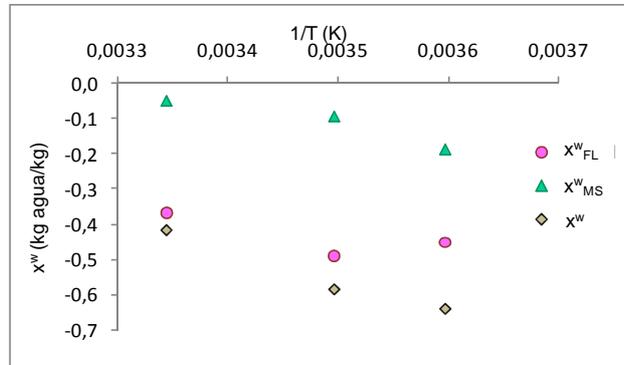


Figura 5.33 Flujo de agua en la fase líquida (kg agua/ kg) (\circ), en la fase matriz sólida (kg agua/kg) (\triangle) y flujo de agua total (kg agua/kg) (\diamond) en la primera etapa de cambio ($MC_{1,0}$) frente a la inversa de la temperatura del proceso para un 44% de NaCl

Con este estudio, resulta posible cuantificar y prever los cambios en composición relacionados con parámetros de calidad y estabilidad como puede ser el estado en el que se encuentra tanto el agua como el cloruro sódico dentro del sistema y relacionarlo con la cantidad de NaCl agregado al sistema y la temperatura de proceso.

5.2.4 Aplicación del modelo termodinámico propuesto a diversos sistemas agua-proteína de queso-soluto

Además de los sistemas agua-proteína-soluto correspondientes a productos cárnicos y pesqueros que ya han sido desarrollados en trabajos anteriores (Argüelles, 2005; Chenoll *et al.*, 2007) y en el presente documento, existen otros sistemas en los que estas relaciones son las dominantes en la determinación de las propiedades del producto durante procesos de adsorción-desorción de agua. Este es el caso del queso. En estos productos, el estado del agua (si está libre o ligada a otros componentes) tiene influencia en la forma de actuación de la flora superficial queso para productos como el Camembert,

Munster, etc. (Hardy y Steinberg, 1984b), además de en la hidrólisis de las proteínas durante la maduración o en algunas propiedades físicas del queso, como el secado durante la maduración, la formación de una costra, o propiedades reológicas y texturales (Hardy y Steinberg, 1984b). El conocimiento de la a_w es útil, tanto para el control del proceso de maduración como para el control de las propiedades organolépticas finales y los estándares del queso (Saurel *et al.*, 2004).

En quesos curados, como los tipo manchego, la matriz proteica constituye una red compacta en la que los glóbulos grasos, distribuidos uniformemente, están inmersos. Estos glóbulos esféricos están limitados por una membrana proteica. En la matriz proteica, se identifican cuerpos micelares en diferentes grados de agregación, característicos de la coagulación enzimática (Argüelles *et al.*, 2007).

Para queso tipo manchego, Argüelles *et al.* (2007) definieron 4 fases dentro del producto: la matriz sólida, compuesta principalmente por proteína, grasa en estado líquido y en estado sólido y una fase líquida constituida básicamente por una disolución de NaCl. Como componentes principales, definieron el agua, la proteína, los sólidos solubles agregados y la grasa.

De todos los parámetros que pueden modificar la hidratación de las proteínas de queso, es particularmente importante el efecto de la sal (Hardy y Steinberg, 1984b). Se ha encontrado que la cantidad máxima de unión de la sal con la proteína depende de la a_w . Además, en las isotermas de sorción de agua para queso, se ha hallado una relación con el NaCl semejante a la existente en sistemas cárnicos. Esto es, las isotermas de sorción de agua en queso salado tienen una forma característica, semejante a la de productos cárnicos, caracterizada por un salto a $a_w=0,75$. Este salto es proporcional a la cantidad de NaCl presente en el sistema hasta llegar a una concentración límite.

Se ha encontrado que en este tipo de sistemas los componentes no tienen un comportamiento independiente, sino que interactúan entre sí. Hardy y Steinberg (1984b) definieron en estos sistemas dos tipos de entidades no acuosas: la sal libre que no interactúa y un complejo sal-proteína en sistemas agua-NaCl-paracaseína. Estas dos entidades explicaban el hecho de que la mezcla entre estos tres componentes (agua-NaCl-paracaseína) absorbía una menor cantidad de agua que la suma de los componentes por separado. Otra posible explicación que lanzaban era una posible solubilización de la proteína a altas humedades (a_w). Estos mismos autores encontraron que la cantidad de sal que interactúa con la proteína aumentaba con la cantidad de sal añadida y con un descenso en la a_w (por un efecto de concentración).

La a_w en el queso no es uniforme en su interior, ni constante a lo largo del tiempo de maduración. Esto se debe, en parte, a los gradientes de humedad y sal en el interior del mismo, y por otra, a los continuos cambios que experimenta durante la maduración a causa de las reacciones de proteólisis y de la deshidratación (Frau *et al.*, 2000). Saurel *et al.* (2004) hallaron diferencias en las isoterms de sorción de agua del interior y la superficie de queso Emmental entre queso madurado 14 días y queso madurado durante 74 días. Estos autores atribuían estas diferencias, por una parte, al incremento en la concentración del NaCl debido a la difusión interna del mismo durante la maduración desde la superficie hacia el centro, y, además, y en mayor medida, por el fenómeno de hidrólisis (lipólisis y proteólisis) que produce moléculas con un menor peso molecular lo que reduce la a_w del producto.

La mayoría de los modelos aplicados en la actualidad para la predicción de la a_w en quesos se basan en modelos empíricos que relacionan la a_w con la concentración en agua y NaCl. Frau *et al.* (2000)

publicaron una recopilación de modelos matemáticos para la predicción de la a_w en queso. De todos los modelos recopilados, la mayoría relacionaban la a_w del queso con la molalidad de NaCl en la fase líquida, el pH del queso, o incluso con la concentración en nitrógeno no proteico. Estas relaciones empíricas pueden resultar de interés en el control de calidad de estos quesos, sin embargo, no proporcionan información de la manera en la que están estructurados los componentes dentro del producto (Saurel *et al.*, 2004).

Otro método que ha sido propuesto para la medida de la a_w en quesos ha sido mediante la medida del punto inicial de congelación, basándose en que la a_w y la depresión del punto de congelación son propiedades coligativas de las soluciones acuosas (Esteban *et al.*, 1987).

Por todo lo mencionado anteriormente, resulta de gran importancia en este tipo de sistemas conocer no solo la cantidad de agua presente, sino también con qué componentes se relaciona mayoritariamente y en qué estado se encuentra para cada nivel de humedad ambiente. Además, y puesto que se ha demostrado que la concentración en NaCl tiene una gran influencia en la cantidad de agua absorbida por el sistema, resultará de gran utilidad el estudio de la relación entre la hidratación de la matriz proteica del sistema y la cantidad de NaCl agregado.

5.2.4.1 Desarrollo de un modelo general para la predicción de la a_w en queso

El presente estudio se dividió en tres partes. En primer lugar, se estudió el comportamiento del sistema proteína-agua-NaCl en queso. Para ello, se aplicó el modelo termodinámico comentado anteriormente para distintas isothermas en queso. En un principio, se supone que no

existen interacciones proteína-NaCl tal y como ocurre en el caso del modelo aplicado a la proteína cárnica, más adelante se contrastará esta hipótesis. En segundo lugar, y a partir de distintos sistemas agua-proteína-NaCl, se relacionó la forma de la isoterma con la concentración de NaCl del sistema, de manera semejante a como realizó Argüelles (2005) en sistemas cárnicos. Mediante este modelo generalizado, y en último lugar, se estudió su aplicación a distintos quesos, cuyas características se obtuvieron mediante bibliografía, comparando el valor de a_w obtenido mediante el modelo propuesto con el valor de a_w obtenido bibliográficamente.

Para la aplicación del modelo propuesto se siguió el mismo desarrollo matemático que el publicado por Argüelles (2005) para productos cárnicos y usado en apartados anteriores del presente capítulo (Anexo A1).

A partir de los datos publicados por Hardy y Steinberg (Hardy y Steinberg, 1984a) para isotermas de adsorción de agua a 20°C de cuajadas de queso, obtenidas a partir de la metodología para la obtención de queso Camembert, con concentraciones de NaCl de entre 0,91 y 93 kg NaCl/100 kg ms sin sal y sin grasa, y de las isotermas a 20°C de queso Camembert sin salar y salado (1,48 kg NaCl/100 kg ms sin sal y sin grasa) para $a_w > 0,75$, se calculó la cantidad de agua que se encuentra en disolución con el NaCl y la cantidad de agua que se encuentra agregada a la matriz proteica a partir de la isoterma de una disolución NaCl-agua (Chirife y Resnik, 1984).

La cantidad de agua total (kg agua/kg ms sin grasa sin sal) para el tramo de isoterma de $a_w < 0,75$ junto con la cantidad de agua agregada a la matriz para $a_w > 0,75$ forman la denominada “isoterma de matriz sólida”. Si esta isoterma de matriz sólida se modeliza mediante el modelo de B.E.T. (Brunauer *et al.*, 1938) se obtienen los parámetros

característicos de este modelo: la humedad de monocapa (X_{w0}) y el parámetro C. En la tabla 5.5 se muestran los parámetros del modelo de B.E.T. obtenidos para cada concentración de NaCl.

Tabla 5.5 *Parámetros B.E.T. obtenidos para la isoterma de matriz sólida en cuajada o queso salado (Hardy y Steinberg, 1984a). La concentración en NaCl se muestra como kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal. La X_{w0} se muestra en kg agua/kg ms sin grasa sin sal*

Producto	%NaCl	C	X_{w0}
Cammembert	0,22	254	0,026
cuajada	0,91	5	0,031
Cammembert	1,48	40	0,041
cuajada	10,25	6	0,025
cuajada	38,12	8	0,039
cuajada	93,80	1	0,155

Una vez obtenidos los parámetros del modelo propuesto, se comprobó la bondad del mismo mediante el ajuste con los datos de inicio. En la figura 5.34 se muestra las isotermas experimentales (puntos) y el resultado del modelo propuesto (línea continua) para isotermas de adsorción de agua en cuajada de queso, mientras que en la figura 5.35 se muestra la isoterma experimental (puntos) y el modelo propuesto (línea continua) para isotermas de queso Cammembert.

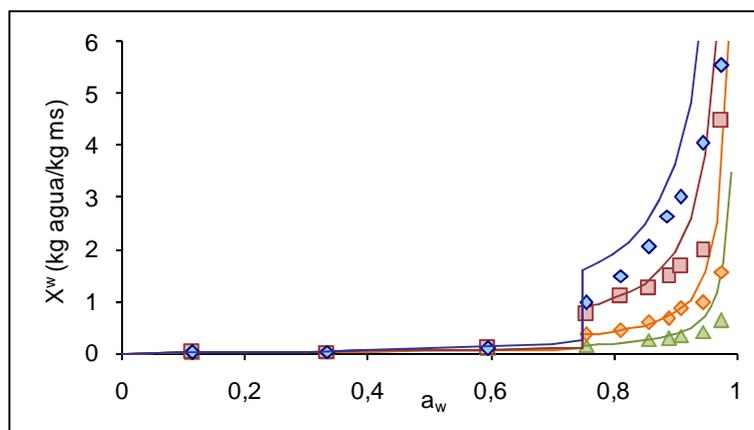


Figura 5.34 Comparación entre datos experimentales (puntos) y el modelo propuesto (líneas continuas) para isotermas de cuajada de queso con un 0,91% (\blacktriangle); 10,25% (\blacklozenge), 38,12% (\blacksquare) y 93,8% (\blacklozenge) NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)

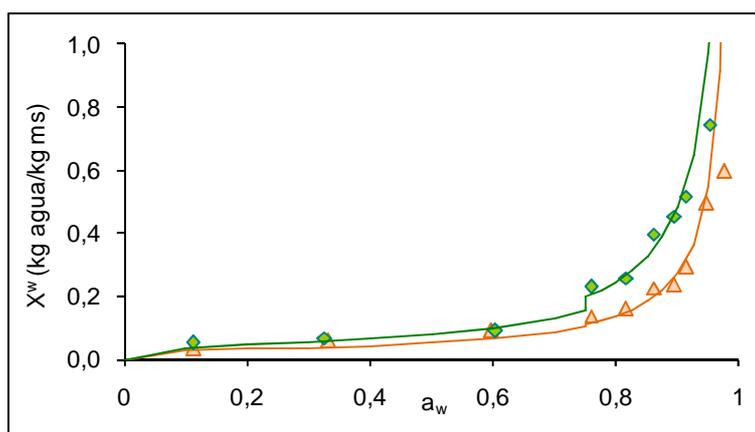


Figura 5.35 Comparación entre datos experimentales (puntos) y el modelo propuesto (líneas continuas) para isotermas de queso Camembert con un 0,22% (\blacktriangle) y un 1,48% (\blacklozenge) NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)

Se puede observar que el modelo propuesto parece definir correctamente este tipo de sistemas, tanto para cuajadas como para queso con un amplio rango de concentraciones de NaCl. Además, el modelo predice la amplitud del salto correspondiente a $a_w=0,75$. La excepción está en la isoterma de cuajada con mayor concentración en

NaCl en la que el modelo no es capaz de definir correctamente el sistema para $a_w > 0,75$. Teniendo en cuenta que, tal y como se ha dicho anteriormente, la cantidad de NaCl que interactúa con la proteína aumenta a medida que aumenta la cantidad de NaCl agregada, es posible que a este nivel de concentración en NaCl, haya mucha cantidad de sal interaccionando con las proteínas propias de la cuajada, por lo que la cantidad de NaCl que interacciona con el agua libre es menor, siendo también menor la cantidad de agua retenida por el sistema de la que en principio cabría esperar, tal como se observa en la figura 5.34 donde la curva experimental queda por debajo de la propuesta.

Una vez validado el modelo propuesto para este sistema, se relacionó la forma de las isothermas con la concentración en NaCl. Para ello, se usaron los parámetros del modelo de B.E.T. de la isoterma de matriz sólida mostrados en la tabla 5.5 para cuajada salada, al disponer de un mayor rango de concentraciones de NaCl. En las figuras 5.36 y 5.37 se muestran los ajustes obtenidos para C y X_{w0} de las isothermas de matriz sólida en cuajada de queso.

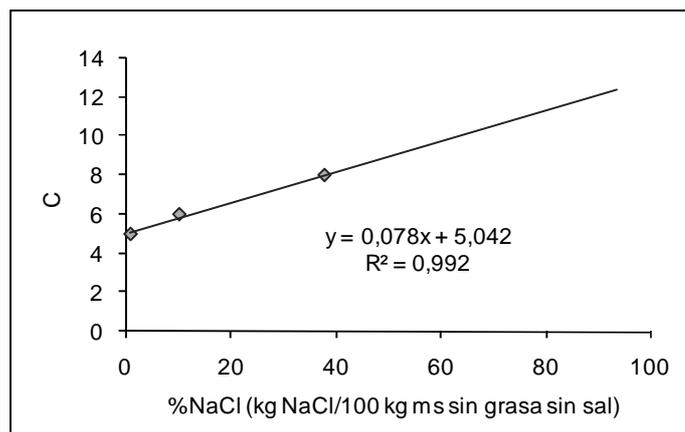


Figura 5.36 Relación entre el parámetro C de B.E.T. de la isoterma de matriz sólida de quesos salados y la concentración en NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)

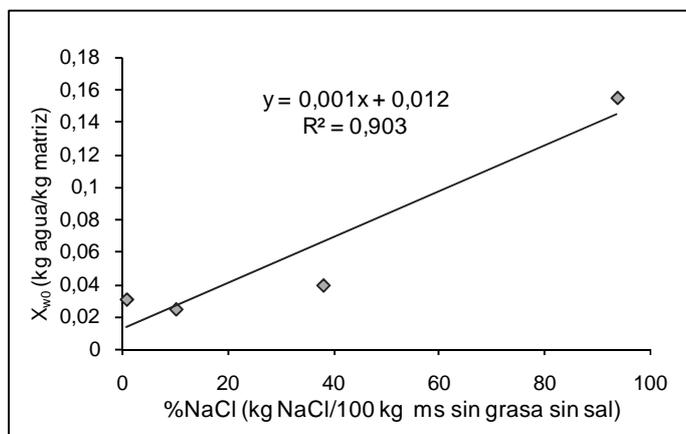


Figura 5.37 Relación entre el parámetro X_{w0} de B.E.T. de la isoterma de matriz sólida de quesos salados y la concentración en NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal)

Con esto, y tal y como se realizó para sistemas cárnicos salados (Argüelles, 2005), se obtiene un modelo genérico para la predicción de la a_w en quesos salados. En la tabla 5.6 se presentan las ecuaciones del modelo propuesto para sistemas proteína-agua-NaCl en queso.

Tabla 5.6 Ecuaciones componentes del modelo de Fito aplicado a sistemas proteína de queso-agua-NaCl

Referencia	Ecuación del modelo
(Brunauer <i>et al.</i> , 1938)	$\frac{a_w}{(1-a_w)X^w} = \frac{1}{X_{w0}C} + \frac{a_w(C-1)}{X_{w0}C} \quad (5.7)$
(Chirife y Resnik, 1984)	$Z^w = 2,3303a_w^2 - 3,0521a_w + 1,718 \quad (R^2=0.9995) \quad (5.8)$
	$C = 0,0786 \cdot \% \text{ sal} + 5,0424 \quad (R^2=0,992) \quad (5.9)$
	$X_{w0} = 0,0014 \cdot \% \text{ sal} + 0,0121 \quad (R^2=0,9031) \quad (5.10)$

El modelo propuesto define el sistema mediante 4 ecuaciones. Las ecuaciones 5.9 y 5.10 permiten calcular los parámetros de la isoterma de la matriz sólida 5.7, definida mediante el modelo de B.E.T.,

mientras que la ecuación 5.8 define la fase líquida del queso. Por lo tanto, mediante este modelo, resulta posible calcular la cantidad de agua adsorbida por la fase matriz sólida y la cantidad de agua libre que forma la fase líquida junto con los sólidos solubles añadidos.

Se aplicó el modelo propuesto a diversos productos queseros seleccionados, de los que se obtuvo la composición y a_w experimental a partir de bibliografía. En la tabla 5.7 se relaciona los productos seleccionados, su composición y a_w experimental publicada (a_w bib). Para los productos de los cuales se disponía de la concentración en grasa, se calculó el porcentaje de NaCl, descontando de la base seca la grasa y la sal, tal y como describió Argüelles, en 2005.

Los productos estudiados y referidos en la tabla 5.7 tienen un contenido en humedad de entre 0,318 kg agua/kg ms y 4,525 kg agua/kg ms y un contenido en NaCl de entre 0,48 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal y 20,19 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal. La a_w referida bibliográficamente se encuentra entre 0,874 y 1.

Tabla 5.7 Composición y a_w experimental de los quesos usados. La composición se muestra como kg componente/kg ms ($ss=NaCl, w=agua, f=grasa, p=proteína$)

Producto	Referencia	X ^w	X ^{ss}	X ^f	X ^p	a _w bib
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,319	0,009	-	-	0,923
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,366	0,013	-	-	0,891
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,375	0,034	-	-	0,898
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,394	0,024	-	-	0,916
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,404	0,014	-	-	0,932
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,408	0,014	-	-	0,922
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,412	0,032	-	-	0,898
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,462	0,018	-	-	0,929
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,463	0,026	-	-	0,943
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,498	0,014	-	-	0,935
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,511	0,023	-	-	0,936
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,524	0,026	-	-	0,949
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,533	0,021	-	-	0,934
Queso manchego	Cabezas <i>et al.</i> , 1994	0,652	0,022	-	-	0,95
Appenzeller	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,534	0,030	-	-	0,95
Beaumont	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,996	0,020	-	-	0,99
Belle des Champs	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,984	0,044	-	-	0,98
Bola	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,770	0,052	-	-	0,96
Brie	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,141	0,041	-	-	0,98
Brie	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,227	0,038	-	-	0,98
Camembert	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,188	0,047	-	-	0,98
Cheddar	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,563	0,034	-	-	0,96
Danablaui	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,786	0,055	-	-	0,94
Danablaui	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,779	0,068	-	-	0,94
Edam	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,715	0,025	-	-	0,98
Emmental	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,541	0,008	-	-	0,97
Emmental	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,582	0,014	-	-	0,96
Emmental	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,546	0,012	-	-	0,97
Fontina	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,805	0,031	-	-	0,97
Gouda	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,647	0,038	-	-	0,95
Gouda (sin sal)	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,832	0,013	-	-	1
Gruyere	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,534	0,019	-	-	0,95
Mimolette	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,842	0,063	-	-	0,96
Mozzarella	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,041	0,095	-	-	0,94
Munster	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,012	0,047	-	-	0,97
Parma (grana)	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,471	0,028	-	-	0,91
Pirinees	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,835	0,033	-	-	0,98
Port Salut	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,905	0,034	-	-	0,98
Provolone	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,531	0,047	-	-	0,91
Raclette	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,567	0,035	-	-	0,94
Roquefort	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,672	0,077	-	-	0,91
Roquefort	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,695	0,064	-	-	0,91
Roquefort	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,812	0,046	-	-	0,97
Saint Abray	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,004	0,041	-	-	0,98
Saint-Varent	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,733	0,037	-	-	0,97
Taleggio	Marcos <i>et al.</i> , 1981	1,020	0,036	-	-	0,98
Tilsit	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,667	0,033	-	-	0,96
Tilsit	Marcos <i>et al.</i> , 1981	0,661	0,028	-	-	0,96

Tabla 5.7 (continuación) *Composición y a_w experimental de los quesos usados. La composición se muestra como kg componente/kg ms ($ss=NaCl, w=agua, f=grasa, p=proteína$)*

Producto	Referencia	X ^w	X ^{ss}	X ^f	X ^p	$a_{w\text{ bib}}$
Queso Prato	Cichoscki <i>et al.</i> , 2002	0,887	0,016	0,482	0,425	0,983
Queso Prato	Cichoscki <i>et al.</i> , 2002	0,721	0,017	0,509	0,408	0,974
Queso Prato	Cichoscki <i>et al.</i> , 2002	0,614	0,018	0,507	0,414	0,968
Queso Prato	Cichoscki <i>et al.</i> , 2002	0,523	0,017	0,518	0,404	0,957
Queso Prato	Cichoscki <i>et al.</i> , 2002	0,478	0,015	0,498	0,419	0,953
Queso Prato	Cichoscki <i>et al.</i> , 2002	0,446	0,015	0,498	0,426	0,946
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,961	0,011	0,54	0,365	0,988
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,887	0,016	0,53	0,357	0,981
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,832	0,020	0,53	0,357	0,976
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,733	0,020	0,54	0,354	0,967
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,709	0,024	0,54	0,354	0,966
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,608	0,021	0,59	0,362	0,95
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,942	0,010	0,51	0,365	0,986
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,764	0,013	0,48	0,335	0,979
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,754	0,015	0,49	0,346	0,985
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,689	0,017	0,51	0,348	0,967
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,610	0,016	0,55	0,354	0,97
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,558	0,023	0,55	0,357	0,951
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,923	0,011	0,53	0,375	0,991
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,764	0,015	0,51	0,367	0,981
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,776	0,020	0,55	0,375	0,981
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,689	0,021	0,57	0,363	0,965
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,610	0,023	0,56	0,369	0,959
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,605	0,020	0,63	0,372	0,951
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,931	0,008	0,51	0,367	0,988
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,838	0,014	0,50	0,362	0,98
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,828	0,017	0,53	0,371	0,981
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,745	0,022	0,52	0,363	0,967
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,613	0,020	0,56	0,360	0,961
Queso de leche de oveja	Carmona <i>et al.</i> , 1999	0,479	0,022	0,54	0,358	0,944
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,542	0,016	-	-	0,962
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,544	0,017	-	-	0,961
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,521	0,017	-	-	0,95
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,521	0,017	-	-	0,964
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,544	0,018	-	-	0,965
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,552	0,017	-	-	0,961
Queso de leche de oveja	Tejada <i>et al.</i> , 2002	0,542	0,017	-	-	0,961
Cuajada	Marcos,1987	4,525	0,018	0,25	0,05	0,995
Fresco de vaca	Marcos,1987	2,030	0,023	0,54	0,08	0,985
Burgos	Marcos,1987	1,174	0,012	0,52	0,16	0,994
Fresco de cabra	Marcos,1987	1,208	0,033	0,48	0,18	0,984
Requesón	Marcos,1987	2,922	0,011	0,29	0,10	0,997
Gallego	Marcos,1987	0,873	0,031	0,52	0,20	0,967
Tetilla	Marcos,1987	0,642	0,009	0,55	0,22	0,956
San Simón	Marcos,1987	0,515	0,035	0,50	0,27	0,933
Mahón	Marcos,1987	0,464	0,063	0,48	0,27	0,881
Bola	Marcos,1987	0,773	0,039	0,47	0,24	0,957
Manchego	Marcos,1987	0,600	0,038	0,54	0,23	0,945
Roncal	Marcos,1987	0,416	0,034	0,55	0,25	0,919
Idiazábal	Marcos,1987	0,497	0,024	0,57	0,23	0,944
Majorero	Marcos,1987	0,828	0,039	0,43	0,25	0,942
Cabrales	Marcos,1987	0,718	0,064	0,56	0,22	0,887
Azul de oveja	Marcos,1987	0,786	0,074	0,56	0,21	0,906
Fundido graso	Marcos,1987	1,212	0,031	0,42	0,15	0,966
Rallado	Marcos,1987	0,458	0,046	0,36	0,32	0,874

Tabla 5.7 (continuación) *Composición y a_w experimental de los quesos usados. La composición se muestra como kg componente/kg ms $ss=NaCl, w=agua, f=grasa, p=proteína$*

Producto	Referencia	X^w	X^{fs}	X^f	X^p	a_{wbb}
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	1,020	0,029	0,498	0,381	0,979
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,970	0,027	0,486	0,410	0,976
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,937	0,026	0,514	0,391	0,974
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,919	0,033	0,479	0,419	0,96
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,853	0,032	0,500	0,406	0,962
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,775	0,030	0,523	0,386	0,96
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,782	0,033	0,487	0,408	0,953
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,680	0,036	0,500	0,395	0,942
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,620	0,036	0,480	0,409	0,937
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,544	0,031	0,482	0,408	0,929
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	1,067	0,032	0,492	0,377	0,975
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,929	0,027	0,520	0,376	0,971
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,938	0,029	0,510	0,382	0,972
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,879	0,033	0,545	0,363	0,964
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,817	0,031	0,528	0,379	0,959
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,738	0,036	0,528	0,376	0,952
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,674	0,031	0,532	0,375	0,948
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,669	0,032	0,510	0,385	0,943
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,578	0,033	0,520	0,377	0,93
Queso graso "Los Pedroches"	Sanjuán <i>et al.</i> , 2002	0,517	0,037	0,501	0,383	0,908
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,730	0,043	-	-	0,958
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,748	0,038	-	-	0,95
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,779	0,032	-	-	0,956
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,626	0,035	-	-	0,943
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,701	0,026	-	-	0,953
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,376	0,013	-	-	0,939
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,362	0,017	-	-	0,931
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,339	0,018	-	-	0,93
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,727	0,044	-	-	0,948
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,715	0,042	-	-	0,951
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,789	0,040	-	-	0,953
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,623	0,030	-	-	0,951
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,613	0,029	-	-	0,957
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,495	0,024	-	-	0,945
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,504	0,023	-	-	0,935
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,376	0,021	-	-	0,931
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,718	0,037	-	-	0,941
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,712	0,042	-	-	0,939
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,712	0,038	-	-	0,951
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,520	0,033	-	-	0,939
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,686	0,029	-	-	0,946
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,346	0,016	-	-	0,936
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,353	0,020	-	-	0,925
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,318	0,015	-	-	0,926
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,748	0,029	-	-	0,96
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,748	0,031	-	-	0,958
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,686	0,027	-	-	0,954
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,631	0,024	-	-	0,946
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,618	0,026	-	-	0,95
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,548	0,025	-	-	0,949
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,534	0,025	-	-	0,943
Queso manchego	Gombau y Chiralt, 1994	0,488	0,026	-	-	0,939
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,724	0,022	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,222	0,022	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,273	0,027	-	-	0,99
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,754	0,033	-	-	0,97
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,667	0,030	-	-	0,97
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,128	0,034	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,500	0,008	-	-	1
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,083	0,048	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,961	0,039	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,786	0,045	-	-	0,96
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,000	0,026	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,083	0,025	-	-	0,99
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,083	0,042	-	-	0,98
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,852	0,035	-	-	0,97
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,818	0,029	-	-	0,97
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,381	0,005	-	-	1
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,128	0,023	-	-	0,99
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	0,852	0,061	-	-	0,95
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,381	0,064	-	-	0,97
Queso blando	Marcos y Esteban, 1982	1,041	0,039	-	-	0,97

A partir de los datos de composición en NaCl y humedad, y aplicando el modelo propuesto en la tabla 4.6, se calculó la a_w de cada producto (a_w calc). Se comparó la a_w obtenida mediante el modelo propuesto con la experimental en término absolutos, y en términos de error relativo (ecuación 5.11).

$$p(\%) = \frac{|a_w \text{ bib} - a_w \text{ calc}|}{a_w \text{ bib}} \cdot 100 \quad (5.11)$$

En la tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos para los 175 diferentes quesos propuestos.

Tabla 5.8 %NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal sin grasa), a_w obtenida de bibliografía (a_w bib), a_w calculada, diferencia entre ambas y error obtenido (p%)

Producto	%NaCl	a_w bib	a_w calc.	$ a_w \text{ bib} - a_w \text{ calc} $	p(%)
Queso manchego	0,945	0,92	0,94	0,018	1,95
Queso manchego	1,357	0,89	0,94	0,05	5,61
Queso manchego	3,529	0,90	0,90	0,004	0,45
Queso manchego	2,413	0,92	0,93	0,01	1,09
Queso manchego	1,425	0,93	0,95	0,014	1,5
Queso manchego	1,399	0,92	0,95	0,024	2,6
Queso manchego	3,327	0,90	0,91	0,016	1,78
Queso manchego	1,816	0,93	0,95	0,017	1,83
Queso manchego	2,659	0,94	0,93	0,009	0,95
Queso manchego	1,413	0,94	0,96	0,021	2,25
Queso manchego	2,319	0,94	0,95	0,009	0,96
Queso manchego	2,628	0,95	0,94	0,007	0,74
Queso manchego	2,178	0,93	0,95	0,015	1,61
Queso manchego	2,211	0,95	0,96	0,008	0,84
Appenzeller	3,047	0,95	0,94	0,01	1,05
Beaumont	2,084	0,99	0,97	0,02	2,02
Belle des Champs	4,634	0,98	0,96	0,02	2,04
Bola	5,456	0,96	0,94	0,02	2,08
Brie	4,223	0,98	0,96	0,02	2,04
Brie	3,981	0,98	0,97	0,01	1,02
Camembert	4,977	0,98	0,96	0,02	2,04
Cheddar	3,499	0,96	0,94	0,02	2,08
Danablaui	5,794	0,94	0,93	0,01	1,06
Danablaui	7,274	0,94	0,92	0,02	2,13
Edam	2,568	0,98	0,96	0,02	2,04
Emmental	0,790	0,97	0,97	0	0
Emmental	1,447	0,96	0,96	0	0
Emmental	1,170	0,97	0,96	0,01	1,03
Fontina	3,207	0,97	0,96	0,01	1,03
Gouda	3,979	0,95	0,94	0,01	1,05
Gouda (sin sal)	1,280	1,00	0,98	0,02	2
Gruyere	1,937	0,95	0,95	0	0
Mimolette	6,747	0,96	0,93	0,03	3,12
Mozzarella	10,488	0,94	0,92	0,02	2,13
Munster	4,894	0,97	0,96	0,01	1,03
Parma (grana)	2,921	0,91	0,93	0,02	2,2
Pirinees	3,437	0,98	0,96	0,02	2,04
Port Salut	3,570	0,98	0,96	0,02	2,04
Provolone	4,982	0,91	0,91	0	0
Raclette	3,591	0,94	0,93	0,01	1,06
Roquefort	8,307	0,91	0,88	0,03	3,3
Roquefort	6,854	0,91	0,92	0,01	1,1
Roquefort	4,842	0,97	0,94	0,03	3,09
Saint Abray	4,239	0,98	0,96	0,02	2,04
Saint-Varent	3,813	0,97	0,95	0,02	2,06
Taleggio	3,736	0,98	0,96	0,02	2,04
Tilsit	3,398	0,96	0,95	0,01	1,04
Tilsit	2,884	0,96	0,95	0,01	1,04

Tabla 5.8 (continuación) %NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal sin grasa), a_w obtenida de bibliografía (a_w bib), a_w calculada, diferencia entre ambas y error obtenido (p%)

Producto	%NaCl	a_w bib	a_w calc.	$ a_w \text{ bib} - a_w \text{ calc} $	p(%)
Queso Prato	3,236	0,983	0,981	0,002	0,2
Queso Prato	3,520	0,974	0,976	0,002	0,21
Queso Prato	3,737	0,968	0,970	0,002	0,21
Queso Prato	3,566	0,957	0,967	0,01	1,04
Queso Prato	3,129	0,953	0,965	0,012	1,26
Queso Prato	3,055	0,946	0,963	0,017	1,8
Queso de leche de oveja	2,352	0,99	0,987	0,001	0,1
Queso de leche de oveja	3,563	0,98	0,981	0	0
Queso de leche de oveja	4,447	0,98	0,977	0,001	0,1
Queso de leche de oveja	4,583	0,97	0,973	0,006	0,62
Queso de leche de oveja	5,386	0,97	0,969	0,003	0,31
Queso de leche de oveja	5,242	0,95	0,968	0,018	1,89
Queso de leche de oveja	2,082	0,99	0,987	0,001	0,1
Queso de leche de oveja	2,520	0,98	0,980	0,001	0,1
Queso de leche de oveja	3,020	0,99	0,978	0,007	0,71
Queso de leche de oveja	3,620	0,97	0,974	0,007	0,72
Queso de leche de oveja	3,690	0,97	0,973	0,003	0,31
Queso de leche de oveja	5,263	0,95	0,961	0,01	1,05
Queso de leche de oveja	2,382	0,99	0,986	0,005	0,5
Queso de leche de oveja	3,127	0,98	0,979	0,002	0,2
Queso de leche de oveja	4,589	0,98	0,976	0,005	0,51
Queso de leche de oveja	5,131	0,97	0,972	0,007	0,73
Queso de leche de oveja	5,571	0,96	0,965	0,006	0,63
Queso de leche de oveja	5,525	0,95	0,970	0,019	2
Queso de leche de oveja	1,770	0,99	0,988	0	0
Queso de leche de oveja	2,853	0,98	0,982	0,002	0,2
Queso de leche de oveja	3,713	0,98	0,979	0,002	0,2
Queso de leche de oveja	4,839	0,97	0,972	0,005	0,52
Queso de leche de oveja	4,895	0,96	0,968	0,007	0,73
Queso de leche de oveja	5,139	0,94	0,955	0,011	1,17
Queso de leche de oveja	1,677	0,96	0,96	0,006	0,62
Queso de leche de oveja	1,712	0,96	0,96	0,005	0,52
Queso de leche de oveja	1,781	0,95	0,95	0,003	0,32
Queso de leche de oveja	1,717	0,96	0,95	0,01	1,04
Queso de leche de oveja	1,808	0,97	0,96	0,01	1,04
Queso de leche de oveja	1,769	0,96	0,96	0,005	0,52
Queso de leche de oveja	1,694	0,96	0,96	0,005	0,52
Cuajada	2,410	1,00	1,00	0,001	0,1
Fresco de vaca	5,190	0,99	0,99	0,005	0,51
Burgos	2,516	0,99	0,99	0,005	0,5
Fresco de cabra	6,867	0,98	0,98	0,008	0,81
Requesón	1,506	1,00	1,00	0,002	0,2
Gallego	7,038	0,97	0,97	0,001	0,1
Tetilla	1,920	0,96	0,98	0,027	2,82
San Simón	7,422	0,93	0,94	0,007	0,75
Mahón	13,658	0,88	0,89	0,006	0,68
Bola	7,963	0,96	0,96	0,001	0,1
Manchego	9,015	0,95	0,95	0	0
Roncal	8,053	0,92	0,93	0,01	1,09
Idiazábal	5,724	0,94	0,96	0,012	1,27
Majorero	7,339	0,94	0,96	0,016	1,7
Cabrales	16,895	0,89	0,93	0,042	4,74
Azul de oveja	20,195	0,91	0,93	0,019	2,1
Fundido graso	5,642	0,97	0,98	0,011	1,14
Rallado	7,674	0,87	0,91	0,036	4,12

Tabla 5.8 (continuación) %NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal sin grasa), a_w obtenida de bibliografía (a_w bib), a_w calculada, diferencia entre ambas y error obtenido (p%)

Producto	%NaCl	a_w bib	a_w calc.	$ a_w \text{ bib} - a_w \text{ calc.} $	p(%)
Queso graso "Los Pedroches"	6,09	0,979	0,975	0,004	0,410
Queso graso "Los Pedroches"	5,46	0,976	0,975	0,001	0,100
Queso graso "Los Pedroches"	5,74	0,974	0,974	0,000	0,000
Queso graso "Los Pedroches"	6,72	0,960	0,968	0,008	0,830
Queso graso "Los Pedroches"	6,81	0,962	0,967	0,005	0,520
Queso graso "Los Pedroches"	6,67	0,960	0,966	0,006	0,630
Queso graso "Los Pedroches"	6,92	0,953	0,962	0,009	0,940
Queso graso "Los Pedroches"	7,66	0,942	0,954	0,012	1,270
Queso graso "Los Pedroches"	7,50	0,937	0,948	0,011	1,170
Queso graso "Los Pedroches"	6,36	0,929	0,948	0,019	2,050
Queso graso "Los Pedroches"	6,69	0,975	0,974	0,001	0,100
Queso graso "Los Pedroches"	6,05	0,971	0,973	0,002	0,210
Queso graso "Los Pedroches"	6,38	0,972	0,972	0,000	0,000
Queso graso "Los Pedroches"	7,92	0,964	0,967	0,003	0,310
Queso graso "Los Pedroches"	6,98	0,959	0,967	0,008	0,830
Queso graso "Los Pedroches"	8,25	0,952	0,958	0,006	0,630
Queso graso "Los Pedroches"	7,05	0,948	0,959	0,011	1,160
Queso graso "Los Pedroches"	6,95	0,943	0,958	0,015	1,590
Queso graso "Los Pedroches"	7,38	0,930	0,949	0,019	2,040
Queso graso "Los Pedroches"	8,08	0,908	0,937	0,029	3,190
Queso manchego	4,46	0,958	0,942	0,02	1,67
Queso manchego	3,98	0,950	0,947	0,00	0,32
Queso manchego	3,31	0,956	0,955	0,00	0,10
Queso manchego	3,59	0,943	0,941	0,00	0,21
Queso manchego	2,71	0,953	0,956	0,00	0,31
Queso manchego	1,34	0,939	0,943	0,00	0,43
Queso manchego	1,77	0,931	0,932	0,00	0,11
Queso manchego	1,78	0,930	0,927	0,00	0,32
Queso manchego	4,57	0,948	0,940	0,01	0,84
Queso manchego	4,39	0,951	0,941	0,01	1,05
Queso manchego	4,17	0,953	0,948	0,01	0,52
Queso manchego	3,10	0,951	0,946	0,01	0,53
Queso manchego	3,02	0,957	0,946	0,01	1,15
Queso manchego	2,47	0,945	0,941	0,00	0,42
Queso manchego	2,35	0,935	0,943	0,01	0,86
Queso manchego	2,19	0,931	0,927	0,00	0,43
Queso manchego	3,80	0,941	0,947	0,01	0,64
Queso manchego	4,43	0,939	0,940	0,00	0,11
Queso manchego	3,91	0,951	0,945	0,01	0,63
Queso manchego	3,46	0,939	0,931	0,01	0,85
Queso manchego	2,97	0,946	0,953	0,01	0,74
Queso manchego	1,66	0,936	0,931	0,01	0,53
Queso manchego	2,04	0,925	0,925	0,00	0,00
Queso manchego	1,54	0,926	0,928	0,00	0,22
Queso manchego	3,03	0,960	0,956	0,00	0,42
Queso manchego	3,17	0,958	0,955	0,00	0,31
Queso manchego	2,83	0,954	0,954	0,00	0,00
Queso manchego	2,47	0,946	0,954	0,01	0,85
Queso manchego	2,64	0,950	0,951	0,00	0,11
Queso manchego	2,54	0,949	0,946	0,00	0,32
Queso manchego	2,60	0,943	0,944	0,00	0,11
Queso manchego	2,63	0,939	0,938	0,00	0,11
Queso blando	2,29	0,980	0,960	0,02	2,04
Queso blando	2,27	0,980	0,980	0,00	0,00
Queso blando	2,80	0,990	0,980	0,01	1,01
Queso blando	3,45	0,970	0,950	0,02	2,06
Queso blando	3,09	0,970	0,950	0,02	2,06
Queso blando	3,52	0,980	0,970	0,01	1,02
Queso blando	0,76	1,000	0,990	0,01	1,00
Queso blando	5,03	0,980	0,960	0,02	2,04
Queso blando	4,08	0,980	0,960	0,02	2,04
Queso blando	4,67	0,960	0,940	0,02	2,08
Queso blando	2,67	0,980	0,970	0,01	1,02
Queso blando	2,56	0,990	0,970	0,02	2,02
Queso blando	4,35	0,980	0,960	0,02	2,04
Queso blando	3,65	0,970	0,960	0,01	1,03
Queso blando	3,00	0,970	0,960	0,01	1,03
Queso blando	0,48	1,000	0,990	0,01	1,00
Queso blando	2,40	0,990	0,980	0,01	1,01
Queso blando	6,51	0,950	0,930	0,02	2,11
Queso blando	6,87	0,970	0,960	0,01	1,03
Queso blando	4,03	0,970	0,960	0,01	1,03

Para todos los tipos de queso estudiados, se obtuvo un error relativo medio de 1,06% y un error absoluto medio de 0,010. El mayor error relativo obtenido fue de 5,61% para queso manchego con una a_w experimental de 0,89 y el menor de 0%, obtenido para distintos tipos de queso como manchego o queso graso. En el caso del error absoluto, el mayor error obtenido fue de 0,05 y el menor de 0, para los mismos casos que los comentados para el error relativo.

En la figura 5.38 se representa la a_w obtenida mediante el modelo propuesto (a_w calc) frente a la a_w obtenida en bibliografía (a_w bib).

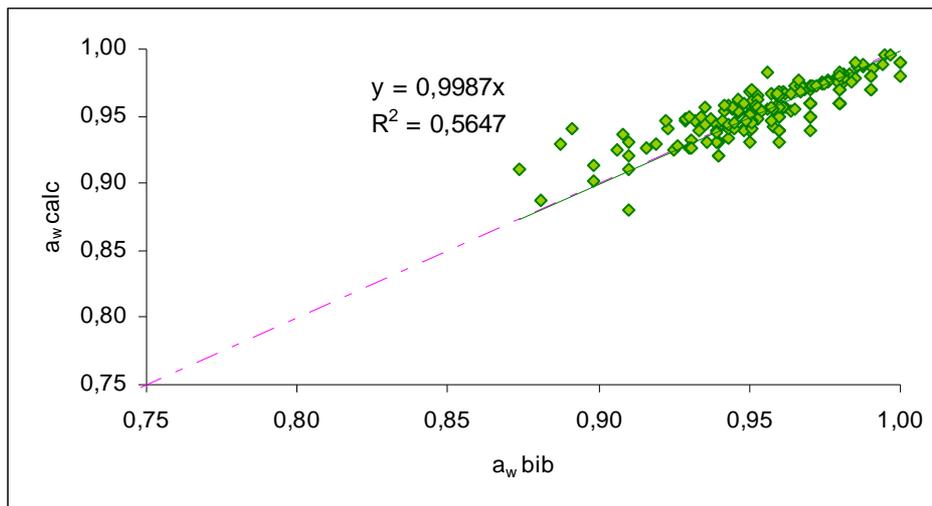


Figura 5.38 Relación a_w bibliográfica- a_w calculada para los productos queseros propuestos

Como se puede apreciar en la figura, los puntos correspondientes a la relación a_w bib- a_w calc están en su mayoría encima de una recta de pendiente 1 que pasa por el origen, siendo la pendiente de la línea de tendencia que une los puntos prácticamente la unidad (0,9987). La mayor dispersión de puntos alrededor de la línea de tendencia se halla para a_w de aproximadamente 0,90. En algunos de los

productos a los que se les ha aplicado el modelo, como es el caso del queso de “Los Pedroches” o del queso Prato, la disminución en la a_w viene dada por un proceso de maduración. Esta maduración, como se ha visto anteriormente, implica una serie de reacciones bioquímicas en el queso que pueden causar que la matriz sea diferente a la matriz de un queso fresco como el que ha sido empleado para obtener el modelo propuesto.

En la figura 5.39 se muestra el error absoluto obtenido para cada nivel de a_w .

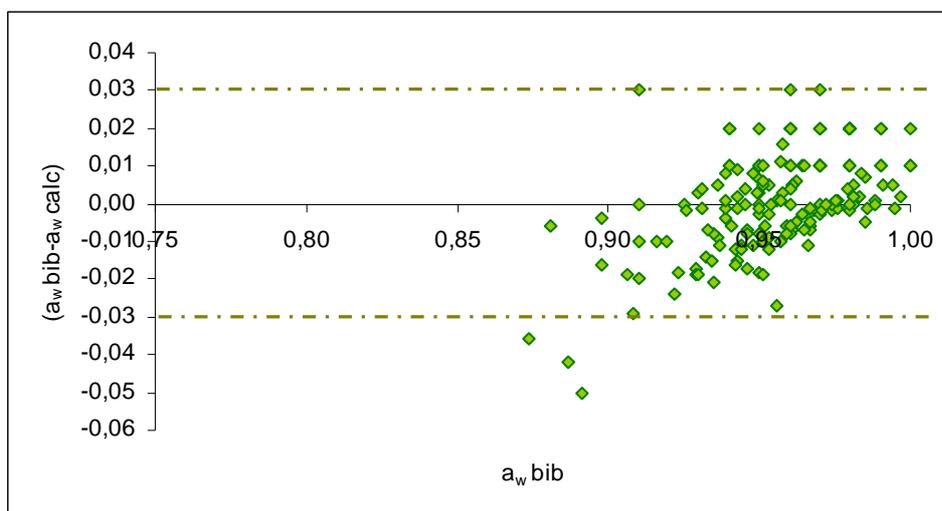


Figura 5.39 Error absoluto entre la a_w calculada y la obtenida de bibliografía frente a la a_w bibliográfica para los productos queseros propuestos

Se puede observar cómo tan solo 3 de los 175 quesos estudiados tienen un error absoluto mayor de un 0,03, que es el error estándar de muchos equipos de medida de la a_w . Además, según se observa en la tabla 5.8 no parece existir relación entre la composición y el error final obtenido. En cambio, sí parece existir relación entre el nivel de a_w y este error. Sin embargo, el hecho de que en todos los niveles de a_w estudiados para productos queseros el error se mantenga dentro de

un margen de seguridad menor al proporcionado por los equipos de medida, hace que el modelo presentado resulte válido en la predicción de la a_w de productos queseros para el intervalo de a_w estudiado.

5.2.4.2 Estudio del reparto de agua y NaCl en sistemas queseros

En un sistema agua-proteína-NaCl, la sal puede estar, tal y como se ha mencionado en puntos anteriores del presente documento, bien en disolución con el agua libre a partir del punto de saturación de dicha sal, o bien agregada a la proteína del sistema. Si bien se conoce que incluso a a_w mayores a la de saturación del sólido soluble agregado existe sal agregada a la proteína (Hardy y Steinberg, 1984b), normalmente cuando se realiza una modelización del comportamiento del sistema en cuanto a la adsorción-desorción de agua, y debido a la dificultad de obtener estos datos, no se tiene en cuenta esta sal agregada, sino que se considera el sistema como aditivo entre componentes, sin considerar estas interacciones.

En el punto anterior, se ha observado cómo, a partir de ciertos niveles de concentración de NaCl, sí que parece existir una agregación entre el NaCl y la proteína, lo que se traduce en una mayor cantidad de agua en la fase líquida calculada mediante la modelización de la real. En este punto, se tratará de cuantificar y modelizar tanto el agua como el NaCl que están, tanto en la fase de matriz sólida como en la fase líquida para todo el rango de a_w de sistemas proteína-agua-NaCl en procesos de adsorción de agua, especialmente en el rango de $a_w > 0,75$ al ser el más problemático en cuanto a la estabilidad del producto y por ser, además, el tramo en el cual se encuentran la mayoría de productos queseros hallados en el presente estudio.

Para ello, se partió de las isothermas de adsorción de agua a 20°C de sistemas sal-paracaseína publicados por Hardy y Steinberg (1984b). Estas isothermas (figura 5.40) tienen distintos niveles de concentración en NaCl, por lo que se observa un salto a una $a_w=0,75$ proporcional a la relación NaCl/proteína del producto.

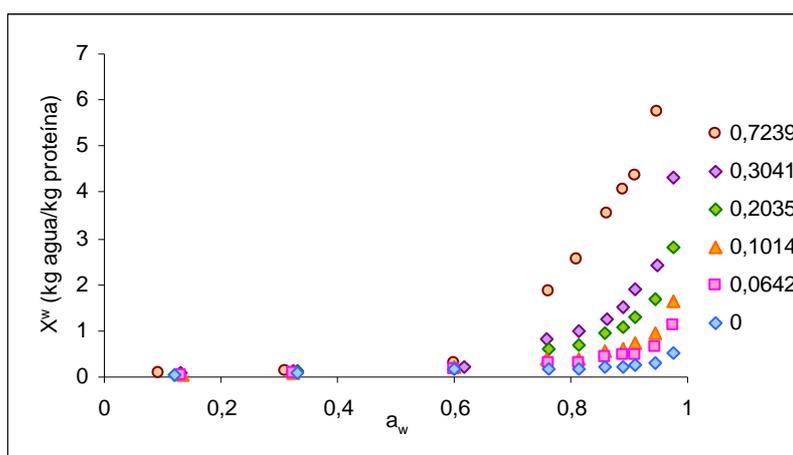


Figura 5.40 Isothermas de adsorción de agua a 20°C de distintas mezclas NaCl/paracaseína (kg NaCl/kg paracaseína), la humedad se muestra como kg agua/kg proteína (Hardy y Steinberg, 1984b)

Tal y como se observa en la figura 5.40 para $a_w < 0,75$ no parece existir una relación entre la cantidad de agua adsorbida por el sistema y la concentración en NaCl del mismo. Por ello, se puede suponer que la isoterma del agua agregada a la proteína no variará para todo el rango de a_w y NaCl estudiado, siendo equivalente a la isoterma del sistema que no contiene NaCl agregado. Esta isoterma se modelizó mediante la ecuación de Oswin (4.18) (Oswin, 1946) puesto que en un estudio previo realizado resultó la que mejor definía la forma de la citada isoterma para todo el rango de a_w (Anexo A3). Se obtuvo un parámetro $A=0,119$ y $B=0,341$, con un ajuste $R^2=0,9653$.

Para una $a_w > 0,75$, se calculó la humedad correspondiente a la fase líquida (X_{FL}^w). Para ello, para cada nivel de a_w se calculó mediante el modelo de Oswin la cantidad de agua (kg agua/kg proteína) adsorbida por la matriz (X_{prot}^w) (ecuación 5.12), restándola a la total (X^w) (kg agua/kg proteína) se obtuvo el agua en la fase líquida (ecuación 5.13), realizándose, de esta manera, el reparto de agua en el sistema.

$$X_{prot}^w = 0,119 \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^{0,341} \quad (5.12)$$

$$X_{FL}^w = X^w - X_{prot}^w \quad (5.13)$$

Con esto, se obtuvo la cantidad de agua en la fase líquida del sistema para cada nivel de a_w y de concentración en NaCl total, es decir, se obtuvieron unas “isotermas de la fase líquida” para cada nivel de concentración en NaCl. Dichas isotermas se modelizaron también mediante la ecuación de Oswin. En la tabla 5.9 se muestran los parámetros de Oswin y el ajuste obtenidos para cada isoterma.

Tabla 5.9 Parámetros A y B del modelo de Oswin (Oswin, 1946), y ajuste R^2 obtenido para distintos niveles NaCl/proteína en isotermas de fracción líquida

NaCl/proteína	B	A	R^2
0,0642	0,728	0,046	0,9831
0,1014	0,725	0,084	0,9829
0,2035	0,688	0,196	0,9914
0,3041	0,701	0,295	0,995
0,7239	0,665	0,877	0,9512

En las figuras 5.41 y 5.42 se muestra la relación entre los parámetros del modelo de Oswin obtenidos para las isotermas de la fase líquida y la concentración de NaCl del sistema (kg NaCl/100 kg proteína). Se puede observar en ambas figuras que la forma de la isoterma correspondiente a la fase líquida está directamente

relacionada con la concentración total en NaCl del sistema. Siendo el parámetro A mayor para una mayor concentración en NaCl y el B menor.

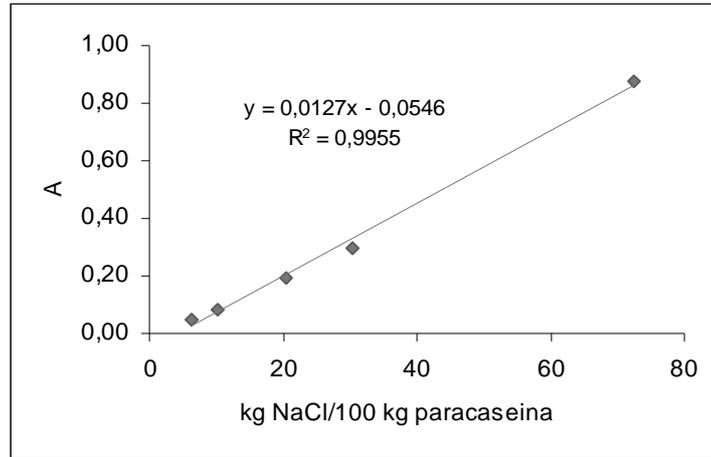


Figura 5.41 Relación entre el parámetro A del modelo de Oswin aplicado a las isotermas de la fase líquida y el contenido en NaCl del sistema

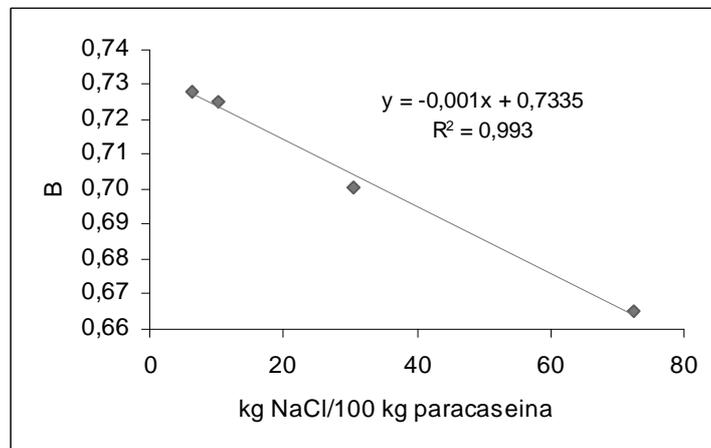


Figura 5.42 Relación entre el parámetro B del modelo de Oswin aplicado a las isotermas de la fase líquida y el contenido en NaCl del sistema

Si no existiese un fenómeno de agregación de NaCl a la proteína, todo el NaCl añadido al sistema estaría disuelto en la fase líquida. El cálculo del reparto de NaCl dentro del sistema para una $a_w > 0,75$ permitirá determinar en qué manera este fenómeno de agregación existe o no.

Para cada nivel de concentración de NaCl, se calculó su isoterma de la fase líquida para $a_w > 0,75$ a partir del modelo de Oswin y los parámetros expuestos en la tabla 5.9. Si a esta humedad en la fase líquida se le suma la humedad correspondiente al agua adsorbida por la paracaseína, calculada mediante la ecuación (5.12), se obtiene la humedad total del sistema a $a_w > 0,75$. Para $a_w < 0,75$, la humedad total será la correspondiente a la isoterma de paracaseína sin sal (ecuación 5.12). En la figura 5.43 se compara el valor de humedad experimental con el valor de humedad obtenido mediante la modelización por cada punto experimental.

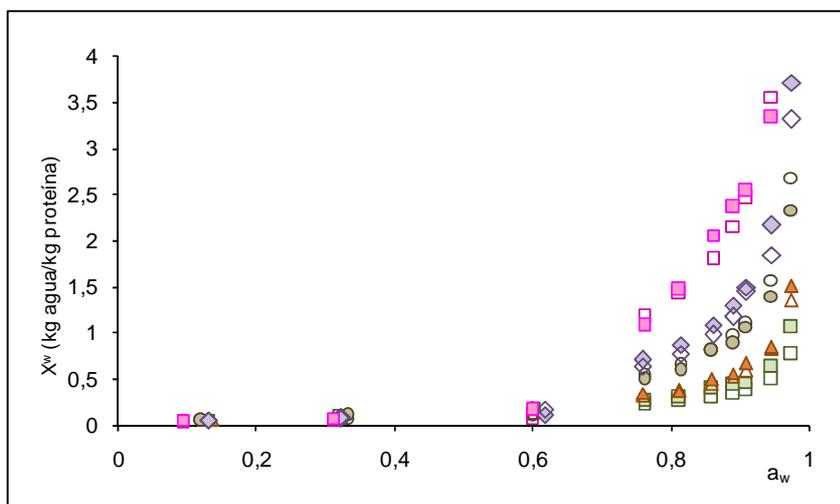


Figura 5.43 Comparación entre los puntos experimentales (símbolos llenos) y los obtenidos mediante el modelo propuesto (símbolos vacíos) para una isoterma de un sistema paracaseína-NaCl con 6,42(□), 10,14 (▲), 20,35 (○), 30,41 (◇) y 72,39 (■) kg NaCl/100 kg paracaseína (Hardy y Steinberg, 1984b); la humedad se presenta como kg agua/kg proteína

Tal y como se aprecia en la figura 5.43 parece que, efectivamente, no hay diferencias en cuanto a la adsorción de agua en el primer tramo de la isoterma para distintos niveles de concentración en NaCl. Para $a_w > 0,75$ el modelo contemplado en este estudio predice, al menos hasta una $a_w = 0,95$, la cantidad de agua adsorbida por el sistema.

Una vez realizado el reparto de agua en el sistema entre la fase líquida y la fase matriz sólida, se realizó el reparto de NaCl para comprobar si existe NaCl agregado a la proteína.

Todo el agua presente en la fase líquida del sistema estará disolviendo una determinada cantidad de NaCl. Esta cantidad de NaCl disuelto vendrá dada por la solubilidad del NaCl en agua para cada nivel de a_w , es decir, por la isoterma de sorción de agua de una disolución agua-NaCl ($Z^w = f(a_w)$). Esta isoterma ha sido ya modelizada en puntos anteriores del presente capítulo (ecuación 5.8). A partir de la ecuación 5.14 se calculó la cantidad de fase líquida en el sistema para $a_w > 0,75$ (X^{FL} kg FL/kg paracaseína).

$$X^{FL} = \frac{X_{FL}^w}{Z^w} \quad (5.14)$$

Suponiendo que la fase líquida del sistema está compuesta únicamente por agua y NaCl, se calculó el NaCl en la fase líquida, X_{FL}^{NaCl} (kg NaCl/kg paracaseína), por diferencia entre el contenido en fase líquida y el agua presente en esta fase líquida (ecuación 5.15).

$$X_{FL}^{NaCl} = X^{FL} - X_{FL}^w \quad (5.15)$$

Por lo tanto, para cada nivel de a_w , el NaCl agregado a la paracaseína (X_{prot}^{NaCl}) será la diferencia entre el NaCl total (X^{NaCl}) y el NaCl en disolución en la fase líquida (ecuación 5.16).

$$X_{prot}^{NaCl} = X^{NaCl} - X_{FL}^{NaCl} \quad (5.16)$$

Con esto, ya se encuentra realizado el reparto, tanto de agua como de NaCl entre la fase líquida y la matriz sólida. En la figura 5.44 se representa la cantidad de NaCl en la fase líquida (puntos llenos), y la cantidad de NaCl agregado a la paracaseína (puntos vacíos), para cada relación NaCl/proteína estudiada.

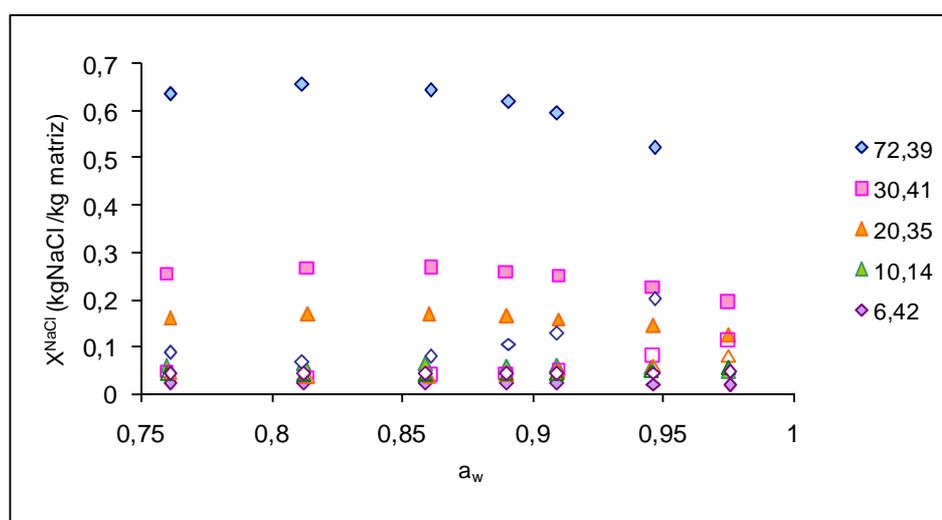


Figura 5.44 Cantidad de NaCl en la fase líquida (puntos llenos) y agregada a la matriz proteica (puntos vacíos) para cada a_w y nivel NaCl/proteína (%) estudiado

Se puede observar cómo para una mayor concentración total en NaCl, es mayor la cantidad de NaCl en la fase líquida y agregado a la matriz sólida, aunque en este último punto no es tan clara la tendencia, dando unos valores bastante similares para concentraciones a partir del 20% en NaCl. Para una concentración de NaCl de 6,42 kg NaCl/100 kg paracaseína, se invierte la tendencia observada, siendo mayor el contenido en NaCl agregada a la proteína que el que se encuentra en la fase líquida.

Por tanto, para altos niveles de sal, la cantidad de NaCl agregado a la proteína puede considerarse casi despreciable, no así con concentraciones de NaCl bajas. Este hecho concuerda con lo

observado en puntos anteriores del presente capítulo para productos cárnicos salados hasta bajas concentraciones de NaCl (8 kg NaCl/100 kg ms sin grasa sin sal), en los cuales el modelo propuesto por Fito *et al.* sobrevaloraba la cantidad de agua presente.

5.2.5 Estudio de sistemas matriz-sacarosa mediante el modelo termodinámico propuesto

Existen alimentos que se basan en una fase de matriz sólida inerte y una fase líquida con un sólido soluble que no es NaCl, como puede ser la sacarosa, (alimentos deshidratados osmóticamente con sacarosa, por ejemplo). En las isotermas de éstos también se puede observar el “salto” típico a una a_w de aproximadamente 0,85 (a_w correspondiente a la saturación de una disolución acuosa de sacarosa) (figuras 5.46 y 5.47); esto hace pensar que se pueden aplicar las mismas hipótesis que las propuestas para alimentos con NaCl como sólido soluble mayoritario, y por lo tanto, que es factible la aplicación del modelo propuesto por Fito *et al.* (2001).

La aplicación se realizó para isotermas de sorción de agua de mezclas agua-caseína-sacarosa, sacarosa-agua y agua-almidón-sacarosa. Para las isotermas agua-caseína-sacarosa se partió de los datos de isotermas a 22°C obtenidos experimentalmente por Mistry *et al.* (1990) (figura 5.46) mientras que las isotermas de sacarosa-agua a 20°C (figura 5.45) y de la mezcla agua-almidón-sacarosa (figura 5.47) se obtuvieron a partir de los datos publicados por Kou *et al.* (1999).

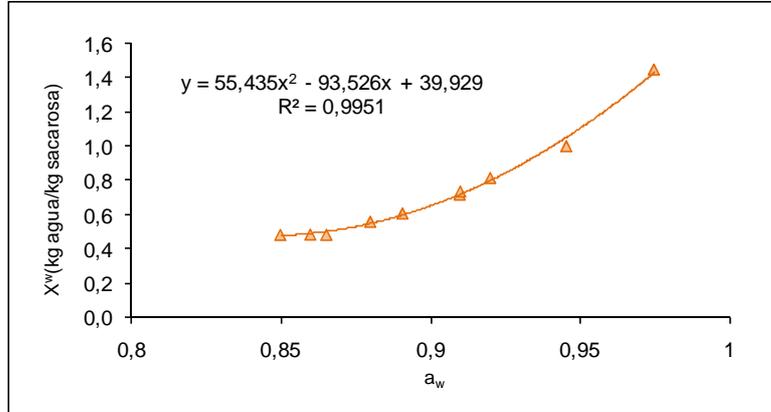


Figura 5.45 Representación de la isoterma de sorción de agua de una disolución sacarosa-agua, la humedad se expresa como kg agua/kg ms (Kou et al., 1999)

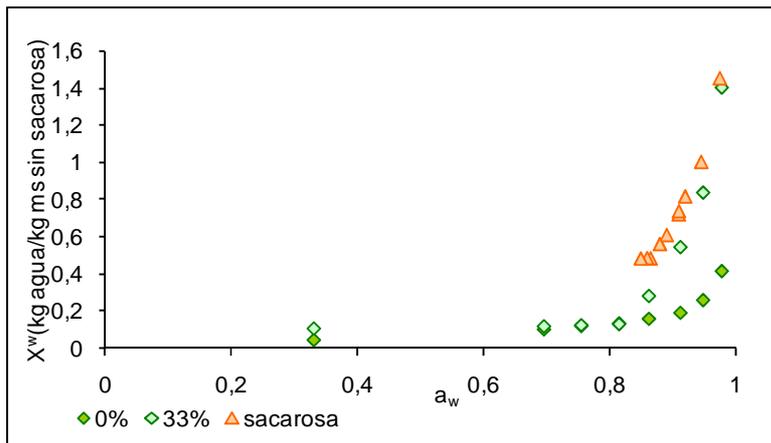


Figura 5.46 Isotermas a 20°C de sacarosa (\blacktriangle) (Kou et al., 1999), caseína (\blacklozenge), y una mezcla sacarosa-caseína (\blacklozenge) (33 kg sacarosa/100 kg caseína) (Mistry et al., 1990)

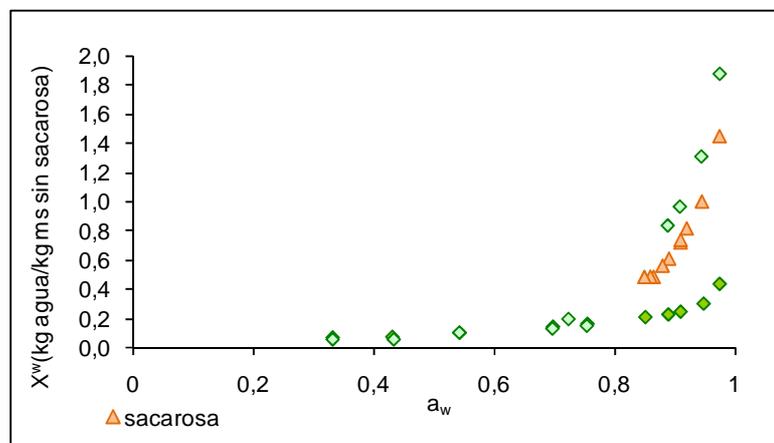


Figura 5.47 Isotermas a 22°C de de sacarosa (▲) (Kou et al., 1999), almidón (◆), y una mezcla almidón-sacarosa (◆)(100 kg sacarosa/100 kg almidón) (Kou et al., 1999)

Tal y como se realizó para productos salados (Anexo A1), se calculó la cantidad de agua agregada a la matriz sólida insoluble. En este caso, las matrices sólidas eran, por un lado, el almidón, y por otro lado, la caseína. El agua agregada a la matriz sólida insoluble se obtuvo por diferencia entre el agua total en el sistema para $a_w > 0,85$ y el agua que se encuentra perteneciendo a la fase líquida. Tal y como ocurre en el modelo presentado por Fito *et al.*, para alimentos salados, se ha planteado un modelo en el que todos los sólidos solubles añadidos se encuentran formando parte de la fase líquida, por lo que esta fase líquida se puede asumir como una disolución agua-sacarosa. Por tanto, la isoterma de esta fase líquida será equivalente a la isoterma de una disolución agua-sacarosa. Esta, tal y como se realizó para la isoterma de una mezcla NaCl-agua se puede ajustar a una ecuación de segundo grado (ecuación 5.17).

$$X^w(\text{kg agua/kg ms}) = 55,435 \cdot a_w^2 - 93,526 \cdot a_w + 39,929 \quad (R^2 = 0,9951) \quad (5.17)$$

La cantidad de agua adsorbida por la matriz proteica para todo el rango de a_w de la isoterma constituye lo que denominamos “isoterma de

matriz sólida”. Estas isotermas de matriz sólida se modelizaron mediante la ecuación de B.E.T. (Brunauer *et al.*, 1938). En la tabla 5.10 se muestran los parámetros del modelo de B.E.T. obtenidos, así como el ajuste hallado en la modelización.

Tabla 5.10 *Parámetros B.E.T. y ajuste obtenidos para la isoterma de matriz sólida de mezclas sacarosa-almidón y sacarosa-caseína. La concentración en sacarosa se muestra como kg sacarosa/100 kg ms sin sacarosa*

Mezcla	%Sacarosa	C	X_{w0}	R^2
Sacarosa-almidón	100	20	0,0321	0,8336
Sacarosa-caseína	33,33	7	0,0372	0,9399

Así, mediante los parámetros del modelo de B.E.T. aplicado a la isoterma de matriz sólida del sistema (tabla 5.10), la relación entre la a_w y la concentración de la fase líquida (ecuación 5.17) y la ecuación general del modelo de B.E.T. (ecuación 4.9) estarán definidos estos dos sistemas matriz-sacarosa-agua.

Para comparar los valores obtenidos mediante el modelo propuesto con los valores de la isoterma experimental, se partió de los parámetros característicos del modelo de B.E.T. para este sistema (tabla 5.10). A partir de ellos, y para todo el rango de a_w se obtuvo la humedad retenida por la matriz sólida. Para $a_w < 0,85$ esta humedad calculada será la que defina la isoterma, a $a_w > 0,85$ la humedad total será la suma de la humedad retenida por la matriz sólida y la humedad que está formando parte de la fase líquida (ecuación 5.13).

En las figuras 5.48 y 5.49 se muestra la comparación entre los puntos experimentales y el modelo calculado (línea continua) para mezclas almidón-sacarosa y caseína-sacarosa, respectivamente.

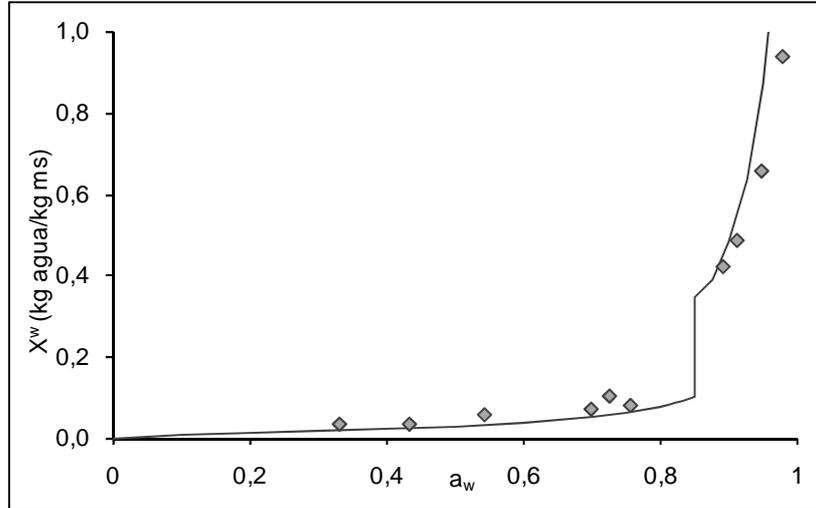


Figura 5.48 Comparación entre la isoterma de sorción de agua de la mezcla almidón-agua-sacarosa (\diamond)(Kou et al., 1999) y la obtenida mediante la aplicación del modelo (Fito et al., 2001) (—)

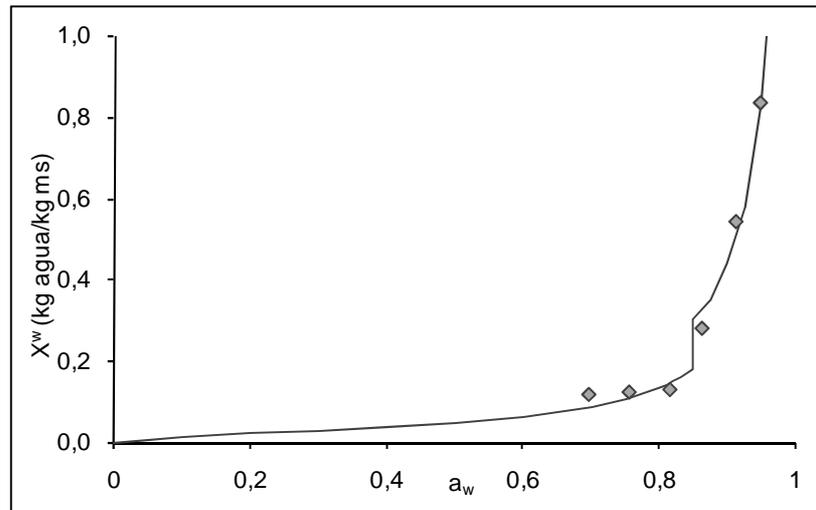


Figura 5.49 Comparación entre la isoterma de sorción de agua de la mezcla caseína-agua-sacarosa (\diamond) (Mistry et al., 1990) y la obtenida mediante la aplicación del modelo (Fito et al., 2001) (—)

Se puede observar cómo el modelo propuesto define correctamente el sistema en todo el rango de a_w estudiado. Para el caso

de las mezclas almidón-sacarosa, a altas a_w , la línea continua que define el modelo está sensiblemente por encima de los puntos experimentales. Esto puede ser debido, por un lado, al hecho de que el modelo de B.E.T. no ajuste correctamente a la isoterma de matriz sólida, por lo que sería conveniente hallar un modelo de predicción de isotermas que se ajuste mejor a la forma de ésta, o, por otro lado, a que exista una pequeña cantidad de sacarosa que esté agregada a la matriz, formando parte de ésta, por lo que el modelo predeciría una mayor cantidad de fase líquida de la que realmente existe.

Según los resultados obtenidos parece que la hipótesis supuesta en un principio de que la cantidad de sacarosa agregada a la matriz es mínima o inexistente resulta correcta en cuanto a su uso para la simplificación del sistema. Además, el modelo termodinámico propuesto define e identifica correctamente los componentes mayoritarios del sistema en sus distintas fases.

5.3 Conclusiones y Recomendaciones

1. El modelo propuesto por Fito *et al.*, y desarrollado por Argüelles, es capaz de describir los sistemas compuestos por agua, NaCl y matriz cárnica, en cerdo, cerdo cocinado, y un producto elaborado a base de ternera curada, como es el Tasajo cubano, con un rango de temperaturas de entre 5°C y 50°C y un rango de concentración en NaCl de entre 0 y 54,76 kg NaCl/100 kg matriz. El hecho de que a ciertas concentraciones en NaCl (8,70 kg NaCl/100 kg matriz), el modelo propuesto, que asume la no interacción NaCl-proteína, sobrevalore el agua que está en fase líquida, indica que para estas concentraciones sí que existe una cantidad no despreciable de NaCl interaccionando con la proteína.
2. El hecho reflejado en el punto anterior, pone de manifiesto la necesidad de un estudio más en profundidad de la relación estructura-propiedad entre el NaCl y la proteína, mediante técnicas analíticas adecuadas.
3. Se ha demostrado una influencia de la temperatura en la manera en que el agua presente en el sistema se reparte entre las distintas fases, hallándose, mediante el modelo de Arrhenius, una relación entre la humedad de monocapa de la isoterma del agua retenida por la matriz y la temperatura. Además, se ha demostrado que esta relación es dependiente de la cantidad de NaCl presente en el sistema. Los sistemas con una mayor concentración en NaCl presentan una mayor energía de activación en la desorción del agua de monocapa, lo que

pone de manifiesto el importante papel del NaCl en la estructura de la proteína.

4. En el estudio de los sistemas agua-proteína-NaCl a diferentes concentraciones de NaCl y temperaturas, aplicando la metodología SAFES, se hallaron relaciones entre; el estado de agregación y distribución de los componentes entre las distintas fases con la temperatura y concentración de NaCl en el sistema. La metodología SAFES se mostró eficaz en el estudio y predicción del comportamiento de este tipo de sistemas a diferentes condiciones.
5. La metodología SAFES se ha mostrado como una herramienta de utilidad en la predicción de importantes características de calidad y seguridad en sistemas cárnicos salados.
6. A partir de isotermas de queso con distintas concentraciones en NaCl halladas en bibliografía, se consiguió aplicar con éxito el modelo propuesto por Fito *et al.* a sistemas proteicos salados queseros. A su vez, se halló una relación entre la cantidad de NaCl presente en el sistema y el reparto del agua entre las distintas fases, por lo que fue posible establecer un sistema de ecuaciones para la predicción de las isotermas de dichos productos. Se recomienda en un futuro un estudio más exhaustivo de estos sistemas, que tenga en cuenta la temperatura de los mismos, tal y como se ha efectuado con alimentos cárnicos salados en la presente Tesis Doctoral.

7. Se ha desarrollado un modelo de predicción de a_w de productos queseros, con un error medio inferior al obtenido mediante los aparatos comunes de medida, que tiene en cuenta, además de la composición, la estructura y estado termodinámico de los distintos componentes del sistema, a diferencia de los modelos predictivos hallados en bibliografía.
8. En base al modelo termodinámico propuesto y la ecuación de predicción de isothermas de Oswin, se determinó, para queso, en función del nivel de a_w , la cantidad de NaCl interaccionando con la “fase de matriz sólida” y con la “fase líquida” para valores de a_w superiores al de saturación del sólido soluble principal.
9. Se recomienda un estudio mediante técnicas adecuadas del estado termodinámico de la proteína en función de la cantidad de NaCl en el sistema para determinar analíticamente, la variación en la estructura del sistema proteína-NaCl en queso con la adición de esta sal.

6. ESTUDIO DE LAS RELACIONES AGUA-MATRIZ EN
LA REHIDRATACIÓN Y COCCIÓN DE GARBANZO



6.1 Introducción

6.1.1. Descripción botánica y variedades del garbanzo

Con el nombre vulgar de "garbanzo" se designa a la especie *Cicer arietinum* L., correspondiente a la familia botánica de las leguminosas, subfamilia de las papilionoideas. Se trata de la primera leguminosa cultivada por el hombre, entre el año 6.000 y 7.000 antes de Cristo. En la actualidad, se halla en tercer lugar de importancia mundial dentro de las legumbres en cuanto a producción, después de la judía (*Phaseolus vulgaris* L.) y el guisante (*Pisum sativum* L.) (FAO, 2006).

El género *Cicer* comprende 39 especies, de las cuales el garbanzo recibe más de 50 nombres comunes distintos en todo el mundo (Kay, 1979). La planta correspondiente a esta especie es una mata herbácea, anual y de pequeño tamaño y su fruto son unas vainas oblongas de unos 2,5 cm de longitud y 1 cm de ancho, que contienen una o dos semillas. La forma, el color y el tamaño de la semilla varían en función de los cultivares.

La especie es oriunda de la región sur del Cáucaso y del norte de Persia (Irán). Los centros más importantes de dispersión son el sudoeste asiático, la cuenca mediterránea y Etiopía. En la actualidad, cuenta con dos subtipos bien diferenciados: tipo Kabuli, de semillas claras y calibres grandes, cultivado durante el período primavero-estival en la cuenca del Mediterráneo; y tipo Desi, de semillas oscuras y calibres menores, cultivado en invierno en Oriente (Chavan *et al.*, 1986).

La mayoría de garbanzos cultivados en España son ecotipos procedentes de la variedad *macrocarpum*. Los más utilizados son (Serrano, 1994):

-Blanco lechoso. Cultivado principalmente en Andalucía y Extremadura. De calibre grueso, achatado por los lados con surcos y

crestas. De color blanquecino o amarillo claro, es el de mayor calidad en cuanto a sabor, por su carne poco harinosa, así como por su calidad proteica.

-Castellano. Cultivado algo en Andalucía y sobretodo en la meseta central. El grano es más esférico, de color amarillento, superficie lisa y pico curvo muy pronunciado. Es el de menor calidad proteica entre los ecotipos españoles y el único en el que los aminoácidos azufrados son limitantes.

-Venoso andaluz. Cultivo restringido a Andalucía. Calibre grande, ligeramente alargado, con venas de color claro en la superficie. Es el que posee mayor calidad proteica aunque el contenido total en proteína sea el más bajo.

-Chamad. Se cultiva fundamentalmente en Andalucía. Similar al castellano, por ser una hibridación de éste, aunque de tamaño bastante variable y forma más irregular. Su calidad proteica ocupa el segundo lugar entre los tipos de garbanzo aquí presentados.

6.1.2. Anatomía del fruto y la semilla de garbanzo.

Las vainas o legumbres corresponden a frutos monocarpelares. Son oblongos, globosos, pubescentes y puntiagudos, miden aproximadamente 1 cm de ancho y 2,5 a 3,0 cm de largo, siendo de color verde durante casi todo su desarrollo.

Las semillas, que pueden ser de forma globosa o bilobular, son en general puntiagudas, mostrando un pico característico, recto o curvado, en el sector en que se proyecta la aparición de la radícula (figura 6.1). No presenta endosperma, ni la capa exterior de aleurona y por tanto los tejidos de reserva se encuentran en los cotiledones, de los que se sirve la plántula hasta que empieza a sintetizar clorofila. La

semilla está constituida solamente de embrión y una cutícula fibrosa o piel. Si ésta se elimina previamente, aumenta su digestibilidad y se reduce el tiempo de cocción. Se podría decir que el garbanzo consiste en una cubierta, que es la parte más externa, y cotiledones, la parte más interna, donde están contenidos los gránulos de almidón dentro de la matriz proteica (Sayar *et al.*, 2001). Por lo tanto, de una manera simple, se puede asimilar al garbanzo como un grano compuesto por gránulos de almidón insertados en una matriz proteica rodeada por una cubierta (Sayar *et al.*, 2003). La presencia de estructuras celulares o del tejido intactas conteniendo gránulos de almidón es una de las razones aducidas para la reducida biodisponibilidad del almidón en las legumbres (Hoover y Zhou, 2003).

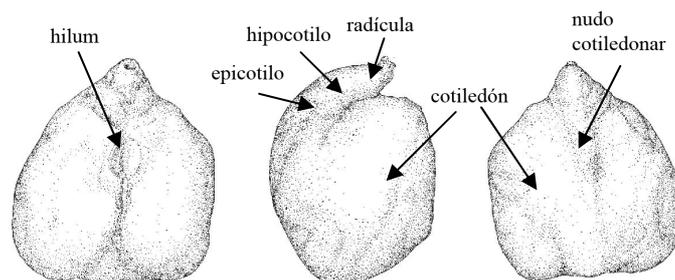


Figura 6.1 Estructura de la semilla del garbanzo

6.1.3. Composición química del garbanzo

En la tabla 6.1 se presenta la composición media del garbanzo (Moreira *et al.*, 2002). Una de las características más relevantes del garbanzo en cuanto a su composición, y en comparación con otros alimentos vegetales es su bajo contenido en humedad así como su alto contenido en proteínas. Su valor nutritivo es generalmente inferior a las fuentes animales de proteínas, pues su alto contenido en celulosa disminuye su digestibilidad, y la metionina, como aminoácido limitante,

reduce su valor biológico (las legumbres contienen niveles adecuados del aminoácido lisina, pero son deficientes en aminoácidos azufrados como la metionina, cistina y cisteina) (Farzana y Khalil, 1999). Desde un punto de vista económico, a igualdad de peso, casi ningún alimento contiene un porcentaje tan alto de proteínas y sales, a lo que se añade su fácil conservación y preparación culinaria (Schmidt-Hebbel *et al.*, 1992).

Tabla 6.1 Composición media, en porcentaje, del garbanzo (Moreira *et al.*, 2002)

Componente	%
Agua	9,3
Carbohidratos	
Total	61,0
Fibra	5,0
Proteínas	20,5
Lípidos	4,8
Vitamina A	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Hierro	$6,9 \cdot 10^{-3}$

La presencia de ciertos factores antinutricionales, como los inhibidores de las proteasas, lecitinas, fitatos, taninos y la fibra dietética, así como la presencia de almidón resistente en las legumbres, hace que estas sean causantes de diversos efectos fisiológicos en el organismo humano debido a las propiedades fisicoquímicas de sus componentes, producen sensación de saciedad, influyen en los niveles de colesterol, de glucosa e insulina tras la comida y producen flatulencia (gases H₂, CO₂) (Schmidt-Hebbel *et al.*, 1992; Hopewell *et al.*, 1993).

6.1.4. Consumo y comercio

Los garbanzos son las legumbres más consumidas en España. Debido a eso, se tiene que recurrir a cuantiosas importaciones

principalmente procedentes de Méjico, ya que la producción nacional no resulta suficiente para atender la demanda interior.

En el año 2005, el consumo total interno en España fue de 193,95 millones de kg (MAPA, 2006). Los españoles comemos 4,5 kg de legumbres por persona y año de los que 1,37 kg son de garbanzos, 1,10 de alubias y 1,07 de lentejas.

6.1.5 El proceso de rehidratación y cocción en garbanzo

Como se ha comentado anteriormente, las legumbres contienen entre un 20 y un 30% de proteínas de baja digestibilidad debido a factores antinutricionales también presentes en el garbanzo. Por ello, normalmente resulta necesario someter este tipo de alimentos a un remojo previo a la cocción para poder incrementar el valor nutritivo de estas proteínas (Ibarz *et al.*, 2004). Se ha demostrado que el remojo más la cocción producen una reducción de la disponibilidad de carbohidratos (23-24%) y de α -galactosas (45-58%), además de eliminar completamente los inhibidores de actividad de la tripsina (TIA), que con un simple remojo apenas son eliminados (Frias *et al.*, 2000).

6.1.5.1 La rehidratación

El remojo es un importante paso previo a la cocción. Consiste en la inmersión de la semilla en agua, normalmente hasta que alcanza su peso máximo. En este proceso, se eliminan algunos compuestos antinutricionales como α -galactósidos, minerales, ácido fítico e inhibidores de enzimas proteolíticos, que pueden ser solubilizados total o parcialmente (Prodanov *et al.*, 2004).

Este proceso, que tradicionalmente suele durar 8-10 horas, reduce el tiempo necesario para la posterior cocción al reblandecer la

semilla e iniciar la gelatinización del almidón provocada por la entrada de agua (Coskuner y Karababa, 2003). Esta absorción de agua durante el remojo supedita las siguientes operaciones y la calidad final del producto (Turhan *et al.*, 2002). El remojo es, además, una parte integral de un número importante de tratamientos primarios, como la cocción, enlatado, germinación y fermentación, y es el paso inicial y más importante en la producción de garbanzo comestible (Prodanov *et al.*, 2004). Al mismo tiempo que se produce el remojo, ocurren ciertas reacciones metabólicas que afectan la composición de las semillas en componentes tales como los carbohidratos o la riboflavina (Frias *et al.*, 2000; Prodanov *et al.*, 2004). Además, esta absorción de agua causa que la semilla sea más blanda y uniforme en textura (Abu-Ghannam y McKenna, 1997), permitiendo al agua distribuirse entre las fracciones de almidón y proteína dentro de la legumbre (Gowen *et al.*, 2007).

Cuando el grano es depositado en el medio de remojo, se forma una película en su superficie. Las moléculas de agua deben superar la resistencia de esta película y pasar a través de la cubierta de la semilla para alcanzar los cotiledones. Mientras las moléculas de agua difunden a través de los cotiledones, simultáneamente reaccionan con los gránulos de almidón. Si la temperatura del proceso está por debajo de la temperatura de gelatinización, el producto de reacción son gránulos de almidón hinchados. Si esta temperatura está por encima de la temperatura de gelatinización, y el ratio almidón/agua $\geq 0,75$, el producto será almidón gelatinizado (Sayar *et al.*, 2001).

Algunos trabajos previos analizan el efecto de las condiciones del remojo en los parámetros de calidad más importantes para el producto final dentro de la producción de garbanzo (Frias *et al.*, 2000; Sayar *et al.*, 2001). Frias *et al.*, (2000) y Abu-Ghannam y McKenna, (1997) concluyeron que la cubierta de la semilla controla la absorción de

agua hasta un cierto nivel de humedad. Concluyeron, además, que las diferencias en la absorción de agua por las semillas pueden ser debidas a las diferentes solubilizaciones del almidón durante el remojo causadas principalmente por diferencias en la estructura del almidón, el tamaño de la semilla y la permeabilidad de la membrana.

Se han realizado muchos intentos dirigidos a la reducción del tiempo de remojo, no solo para la reducción del tiempo de procesado en sí, sino también debido a que largos tiempos de exposición de los granos al medio de hidratación a menudo resulta en crecimientos bacterianos. Con el fin de describir y optimizar el proceso, se han empleado muchas aproximaciones para la modelización del remojo, tanto teóricas como empíricas (Singh y Kulshrestha, 1987; Nussinovitch y Peleg, 1990). Muchas de estas aproximaciones usan la humedad como la variable de calidad más importante en el producto final y la difusión de agua como el proceso más importante durante el remojo. Sin embargo, existe dificultad en poder describir el proceso de absorción de agua en términos simples (Abu-Ghannam y McKenna, 1997).

6.1.5.2 La cocción

La cocción es una de las técnicas más comúnmente usadas para el procesado de semillas de leguminosas. Consiste en la inmersión de la semilla, previamente rehidratada, en agua en ebullición hasta alcanzar la textura idónea para el consumo.

Durante este proceso de cocinado ocurren dos fenómenos simultáneos dentro y fuera de las células de los cotiledones: la gelatinización del almidón intracelular y la desnaturalización de las proteínas presentes, acompañada por un reblandecimiento de la semilla como resultado de la plastificación o solubilización parcial de la lámina

media, lo que lleva a la separación de las células del cotiledón (Klamczynska *et al.*, 2001).

6.1.6. Aspectos de calidad en el procesado del garbanzo

Según un estudio realizado por la Universidad de Córdoba (López y Fuentes, 1990) sobre la calidad para el cocinado tradicional en España (consistente en un remojo y posterior cocción del garbanzo entero) del garbanzo de la variedad Blanco Lechoso, los factores que mayor influencia tienen en cuanto a la calidad final del garbanzo cocinado, entendiendo por calidad la “terneza” del garbanzo, son el contenido en proteínas y minerales del garbanzo crudo. Otros factores de calidad importantes para el garbanzo que resultaron de dicho estudio fueron: peso del grano, calidad de cocinado medida en grados tenderométricos (libras/pulgada²), contenido de proteína, porcentaje de cubierta y absorción de agua tras 16 horas de remojo. Según este mismo estudio, el porcentaje de tejido correspondiente a cubierta en el garbanzo tiene una gran influencia en el total de agua absorbida por la semilla, incrementándose ésta a medida que el porcentaje de cubierta aumenta. Este porcentaje depende principalmente del cultivar y las condiciones de cultivo (la presencia de carbonato cálcico en suelo aumenta el porcentaje de cubierta en el garbanzo), y está relacionado con el tamaño y la rugosidad de la semilla.

Uno de los factores alterantes de la calidad en el garbanzo son las condiciones de almacenamiento. Unas malas condiciones pueden conllevar reacciones fisicoquímicas y biológicas alterantes de la calidad (sobre todo transformaciones de almidón en azúcares) dependientes de la humedad del producto, que pueden alterar características de calidad tan importantes como la dinámica de hinchamiento del producto durante

la cocción (Moreira *et al.*, 2002). Además, el manejo y almacenamiento del garbanzo a temperaturas mayores de 25°C y humedades relativas mayores del 65% puede causar el desarrollo del fenómeno de endurecimiento, también conocido como “hard-to-cook” (HTC), el cual reduce el valor nutricional, incrementa tiempos de cocción y deteriora las características sensoriales (Reyes-Moreno *et al.*, 2000).

6.2 Resultados

6.2.1 Introducción sobre la aplicación del método SAFES al análisis del proceso de rehidratación y cocción de garbanzos. Definición del espacio de las fases estructuradas, los componentes y los estados de agregación

Desde un punto de vista termodinámico, podemos definir el garbanzo como un sistema biológico constituido por células que se ensamblan para formar un tejido parenquimático que incluye conexiones y espacios intercelulares.

Para el presente estudio, se han considerado siete componentes distribuidos en seis fases diferentes para definir la matriz de composición.

Las fases consideradas son:

1. Matriz Sólida. Está integrada por la pared celular, la membrana celular y los orgánulos celulares del citoplasma, todos ellos insolubles en agua. Los componentes presentes en esta fase son los constituyentes de las membranas, fibras y proteínas y las moléculas adsorbidas.
2. Fases Líquidas Intracelular y Extracelular. Son soluciones acuosas de componentes solubles (nativos o añadidos) como ácidos orgánicos, azúcares, aromas, vitaminas... que se encuentran, respectivamente, en el interior y exterior de las paredes celulares.
3. Sólidos Solubles en Estado Sólido. Está constituida por los sólidos solubles en estado sólido.
4. Almidón. Está constituida por gránulos de almidón y las moléculas adsorbidas por éstos. La arquitectura nativa del gránulo y la distribución de tamaños juegan un papel crucial en

su funcionalidad (sobretudo en la interacción de éste con el agua y en su relación con las propiedades mecánicas).

5. Grasa. Está compuesta por las grasas presentes en el tejido de garbanzo.
6. Gas. Está integrada por los componentes gaseosos que se localizan fundamentalmente en los espacios intercelulares.

Los componentes considerados son:

1. Agua. El agua se puede encontrar en estado líquido formando parte de la fracción líquida tanto intracelular como extracelular, o adsorbida por otros componentes.
2. Sólidos Solubles. Los sólidos solubles se pueden encontrar disueltos en la fase líquida intracelular o extracelular, o bien se pueden encontrar precipitados en estado sólido.
3. Almidón. Se encuentra en la fase almidón.
4. Proteína. Se encontrará formando parte de la matriz sólida del garbanzo. Parte de la proteína durante el proceso podría solubilizarse pasando a formar parte de los sólidos solubles en fase líquida.
5. Grasa. Se encontrará íntegramente formando parte de la fase grasa.
6. Fibras. Se encontrará formando parte de la matriz sólida del garbanzo. Compuesta fundamentalmente por componentes de las membranas y pared celular como la celulosa y hemicelulosa. Durante el procesado, parte de estas fibras insolubles pueden solubilizar pasando a formar parte de los sólidos solubles en fase líquida.
7. Gas. Ocupan los espacios intercelulares y definen una fase gaseosa.

Los posibles estados de agregación son:

1. Líquido
2. Adsorbido
3. Gomoso
4. Vítreo
5. Cristalino
6. Gas

Definido el tejido de garbanzo de esta forma, es posible configurar el espacio SAFES de fases y componentes (figura 6.5) (Fito *et al.*, 2007a).

Como ya se ha definido anteriormente, el espacio SAFES de fases y componentes incluye como celdas disponibles todas aquellas combinaciones fase-componente-estado de agregación termodinámicamente posibles. En la figura 6.5 estas combinaciones aparecen en blanco. Las celdas asociadas a combinaciones fase-componente-estado de agregación que no son posibles desde un punto de vista termodinámico aparecen en color gris. En color amarillo aparecen las celdas sumatorio de una fase o componente. Dentro de cada celda se detalla la combinación fase-componente-estado de agregación correspondiente, mediante la nomenclatura SAFES, esto es, mediante vectores $x_{i,j}^k$, representando i a los componentes, j a las fases y k a los estados de agregación.

$M_{n,n}$		FASES							
COMPONENTS	E. AGREGACION	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total	LE
Agua	Líquido		$x_{1,2}^1$					$x_{1,0}^1$	
	Adsorbido	$x_{1,1}^2$		$x_{1,2}^2$	$x_{1,4}^2$			$x_{1,0}^2$	
	Gomoso								
	Vítreo								
	Cristal								
	Gas						$x_{1,6}^6$	$x_{1,6}^6$	
	TOTAL	$x_{1,1}^0$	$x_{1,2}^0$	$x_{1,2}^0$	$x_{1,4}^0$			$x_{1,6}^0$	$x_{1,6}^0$
Sólidos Solubles	Líquido		$x_{2,2}^1$					$x_{2,0}^1$	
	Adsorbido			$x_{2,3}^2$				$x_{2,0}^2$	
	Gomoso				$x_{2,4}^3$			$x_{2,0}^3$	
	Vítreo				$x_{2,4}^4$			$x_{2,0}^4$	
	Cristal				$x_{2,4}^5$			$x_{2,0}^5$	
	Gas								
	TOTAL		$x_{2,2}^0$	$x_{2,3}^0$	$x_{2,4}^0$				$x_{2,0}^0$
Almidón	Líquido		$x_{3,2}^1$					$x_{3,0}^1$	
	Adsorbido								
	Gomoso			$x_{3,3}^3$	$x_{3,4}^3$			$x_{3,0}^3$	
	Vítreo			$x_{3,3}^4$	$x_{3,4}^4$			$x_{3,0}^4$	
	Cristal			$x_{3,3}^5$	$x_{3,4}^5$			$x_{3,0}^5$	
	Gas								
	TOTAL		$x_{3,2}^0$	$x_{3,3}^0$	$x_{3,4}^0$				$x_{3,0}^0$
Proteína	Líquido		$x_{4,2}^1$					$x_{4,0}^1$	
	Adsorbido								
	Gomoso	$x_{4,1}^3$			$x_{4,4}^3$			$x_{4,0}^3$	
	Vítreo	$x_{4,1}^4$			$x_{4,4}^4$			$x_{4,0}^4$	
	Cristal	$x_{4,1}^5$			$x_{4,4}^5$			$x_{4,0}^5$	
	Gas								
	TOTAL	$x_{4,1}^0$	$x_{4,2}^0$		$x_{4,4}^0$				$x_{4,0}^0$
Grasa	Líquido					$x_{5,6}^1$		$x_{5,0}^1$	
	Adsorbido								
	Gomoso					$x_{5,6}^3$		$x_{5,0}^3$	
	Vítreo					$x_{5,6}^4$		$x_{5,0}^4$	
	Cristal					$x_{5,6}^5$		$x_{5,0}^5$	
	Gas								
	TOTAL					$x_{5,6}^0$		$x_{5,0}^0$	
Fibra	Líquido		$x_{6,2}^1$					$x_{6,0}^1$	
	Adsorbido								
	Gomoso	$x_{6,1}^3$			$x_{6,4}^3$			$x_{6,0}^3$	
	Vítreo	$x_{6,1}^4$			$x_{6,4}^4$			$x_{6,0}^4$	
	Cristal	$x_{6,1}^5$			$x_{6,4}^5$			$x_{6,0}^5$	
	Gas								
	TOTAL	$x_{6,1}^0$	$x_{6,2}^0$		$x_{6,4}^0$				$x_{6,0}^0$
GAS									
TOTAL		$x_{0,0}^0$							
VOLUMEN									
PRESION					P				
TEMPERATURA					T				

Figura 6.2 Espacio SAFES de fases y componentes

6.2.2 Análisis experimental de la operación de rehidratación. Efecto sobre las propiedades mecánicas

6.2.2.1 Caracterización de la materia prima

En la tabla 6.2 se presentan los resultados de la caracterización inicial de la materia prima. Con V se representa el volumen obtenido mediante medida de los ejes característicos, mientras que con V' se presenta la medida de volumen inicial realizada mediante el método de diferencia en volumen de 100 garbanzos, tal y como se explica en el apartado 3.2.4 de Materiales y Métodos. Además, se obtuvo la masa correspondiente a 100 garbanzos, siendo ésta de 64,33 g.

Tabla 6.2 Caracterización de la materia prima utilizada

x^w	0,082±0,001	kg agua/kg
x^{ss}	0,329±0,119	kg ss/kg
a_w	0,454±0,03	
ρ	1290	kg/m ³
S	470,18±74,43	mm ²
V	406,52±25,69	mm ³
V'	500	mm ³
e	0,69±0,06	

Debido a que el garbanzo para su almacenamiento se somete a un periodo de secado previo, tanto la humedad como la a_w de este resultan muy bajas, lo que le confiere a este producto una estabilidad relativamente alta. El grado de excentricidad “e” lejano a 0, indica que esta variedad de garbanzo (Blanco lechoso) se desvía bastante de la esfericidad. En este caso, a partir de las medidas de los tres ejes principales (figura 6.3), se ha hallado que dos de los ejes sí mantienen una relación de tamaño de aproximadamente 1/1 mientras que el tercer eje (c), correspondiente a la longitud, presenta un radio mayor que los otros dos. Esto resulta así para los tres tamaños de garbanzo discriminados en este estudio.

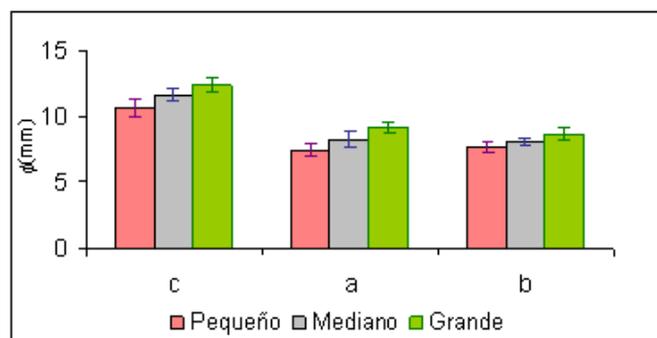


Figura 6.3 Diámetro de los tres ejes (a= anchura, b= altura, c= longitud) para cada uno de los tamaños de garbanzo discriminados

6.2.2.2 Comprobación de balances

Se realizó un balance de masas (total y de agua más solutos) para comprobar la coherencia de los resultados experimentales obtenidos, además de poder analizar la presencia de posibles pérdidas o ganancias de componentes no analizados en el presente estudio. Para ello, se emplearon las ecuaciones 6.1 y 6.2 para el cálculo de los incrementos en masa total, de agua y de sólidos solubles.

$$\Delta M_t^0 = \frac{(M_t^0 - M_0^0)}{M_0^0} \quad (6.1)$$

$$\Delta M_t^i = \frac{(M_t^0 \cdot x_t^i - M_0^0 \cdot x_0^i)}{M_0^0} \quad (6.2)$$

Siendo M_t^0 la masa total para un tiempo determinado de tratamiento, M_0^0 la masa total para tiempo cero, x_t^i la fracción másica de un componente i a un tiempo t de tratamiento y x_0^i la fracción másica de un componente i a tiempo cero. Si no existe generación (positiva o negativa) todo flujo presente en el proceso quedará explicado por un incremento en la masa total, cumpliéndose la ecuación 6.3, por lo que, representando $\Delta M_t^{ss} + \Delta M_t^w$ frente a ΔM_t^0 para cada tiempo t , el resultado debe ser una recta que pase por el origen y con pendiente igual a 1. En la figura 6.4 se representa el balance de masa para los experimentos de rehidratación de garbanzo realizados en el presente trabajo (ecuación 6.3).

$$\Delta M_t^0 = \Delta M_t^{ss} + \Delta M_t^w \quad (6.3)$$

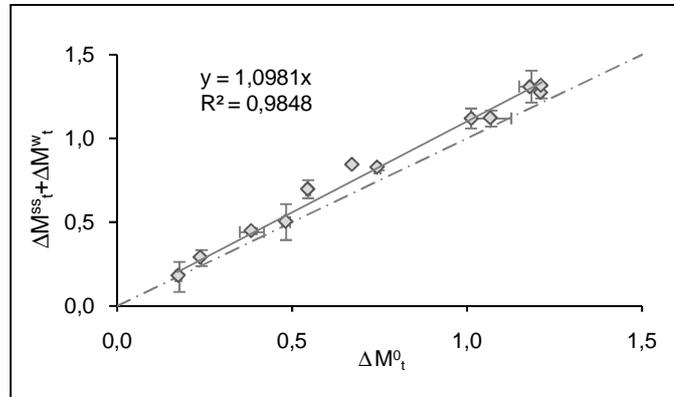


Figura 6.4 Comprobación del balance de masas para experimentos de rehidratación de garbanzo

Se puede observar cómo los puntos representados se ajustan a una recta de pendiente 1,099 (menos de un 10% de error respecto a la unidad) presentando, además, un alto coeficiente de correlación ($R=0,992$). Además, a medida que aumenta el tiempo de remojo, (valores crecientes en los incrementos de masa) el comportamiento se aleja más de la idoneidad en el ajuste a la pendiente 1. Este resultado sugiere la posible aparición de un mecanismo de hidrólisis de almidón, que va aumentando la cantidad de solutos presentes pero sin modificar, significativamente el valor de la suma de las masas de solutos y matriz insoluble. Así pues, el valor de la pendiente de la recta (diferente a uno) que se observa en la figura 6.4, podría ser consecuencia del acoplamiento de este mecanismo de generación de componentes solubles, más lento, con los fenómenos de transporte de agua y solutos. Esta hipótesis explicaría también las diferencias entre las rectas ajustadas para los puntos pertenecientes a las zonas en que cada efecto sería predominante (figura 6.5). El efecto acoplado de ambos fenómenos daría lugar a un aumento de la masa total de solutos en los primeros 120 minutos del tratamiento por predominar la generación frente al transporte hacia el exterior del sistema. Posteriormente, el

efecto predominante pasaría a ser el transporte, dando lugar a una pérdida progresiva de la masa total de solutos por difusión.

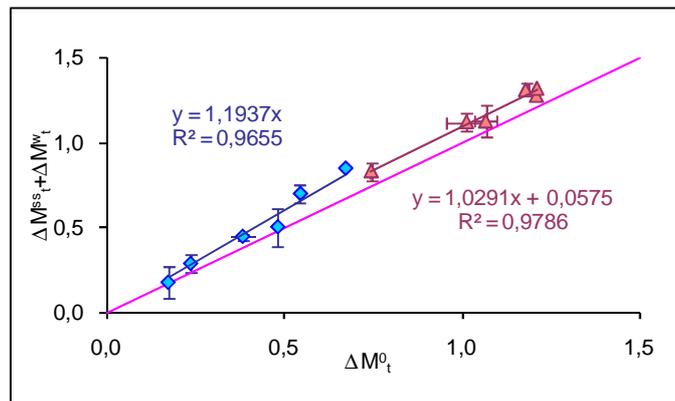


Figura 6.5 Comprobación del balance de masas para experimentos de rehidratación de garbanzo. Se muestran los ajustes de las rectas pertenecientes a los puntos que corresponden a los dos fenómenos acoplados definidos.

6.2.2.3 Estudio macroscópico de la operación de rehidratación

En la figura 6.6 se presentan los valores medios con sus correspondientes desviaciones estándar de las razones másicas de agua, sólidos solubles y matriz sólida (calculada por diferencia a partir de las fracciones másicas de agua y sólidos solubles) expresadas como kg componente/kg ms.

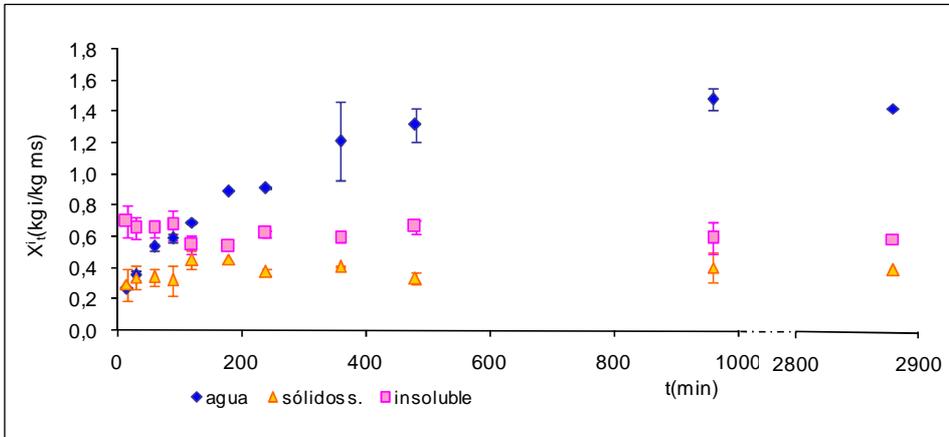


Figura 6.6 Valores medios de razones másicas de agua (♦), sólidos solubles (▲) e insolubles (■) (kg componente /kg ms) frente al tiempo de rehidratación

En la figura 6.7 se presentan las curvas fuerza-deformación tipo para cada tiempo de remojo estudiado pertenecientes a la tercera serie experimental.

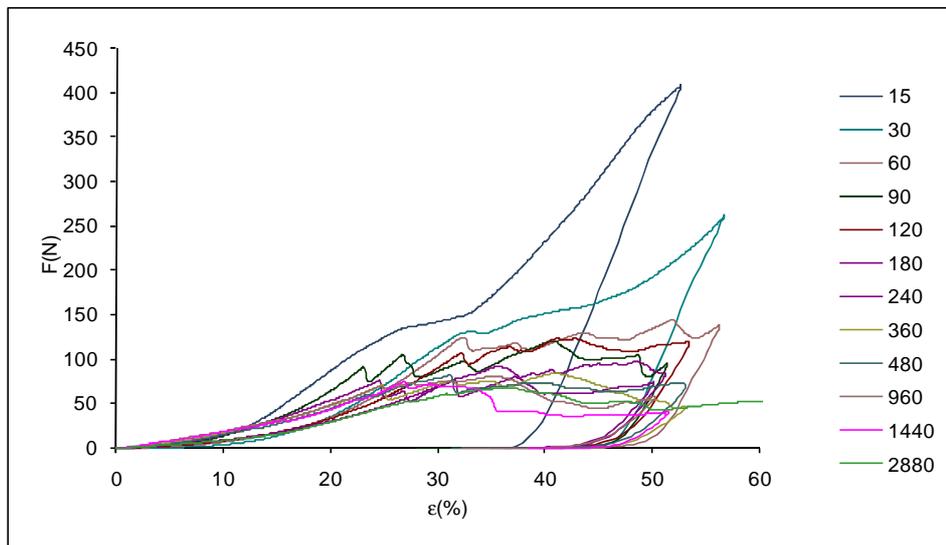


Figura 6.7 Curvas fuerza (N)-deformación (%) tipo para cada tiempo de remojo (min) realizado

Se puede observar que a tiempos de rehidratación crecientes la fuerza máxima para una deformación de hasta un 50% disminuye. A partir de un tiempo de rehidratación de 240 minutos ya prácticamente no se observan diferencias entre las curvas, quedando estas casi solapadas. Además, se puede observar que la forma de las curvas varía en función del tiempo de rehidratación. Para tiempos cortos de rehidratación (hasta 30 minutos), las curvas se muestran más homogéneas, con dos tramos de pendiente constante separados por una meseta. A 60 minutos de rehidratación, se aprecia un primer tramo de pendiente constante, pero no un segundo. A tiempos mayores, las curvas se presentan sin tramos de pendiente constante y con numerosos picos.

En la figura 6.8 se presentan los valores medios con sus correspondientes desviaciones estándar de la dureza del garbanzo (N) (6.8a); volumen de la semilla (6.8b) y masa relativa de agua (M_t^w/M_0^0), sólidos solubles (M_t^{ss}/M_0^0) y componentes insolubles (M_t^i/M_0^0) (calculada por diferencia entre la masa total en cada punto y la masa de agua más la masa de sólidos solubles) (figura 6.8c) frente al tiempo de rehidratación.

Como se puede observar en la figura 6.8, existe poca dispersión en cuanto a las variables principales estudiadas, a excepción del experimento a 360 minutos.

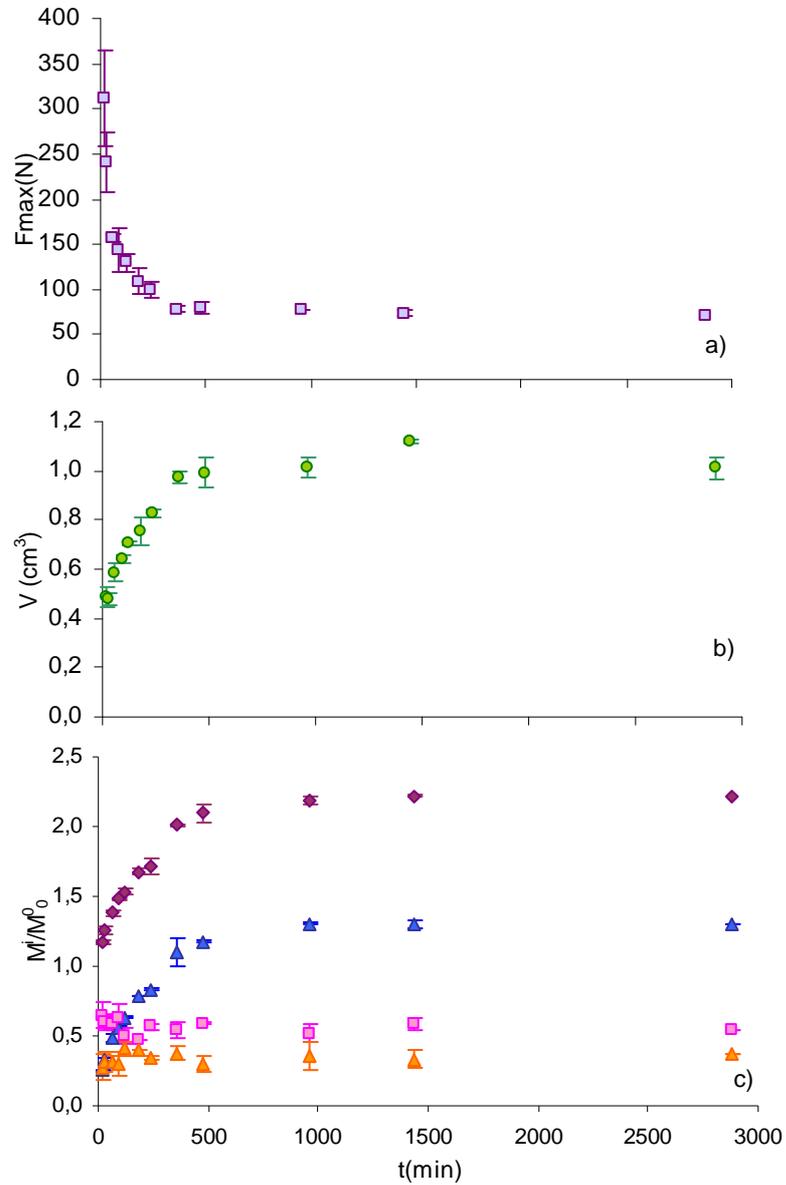


Figura 6.8 a) Dureza (N) (◻); b) volumen de la semilla (cm³) (●); y c) Valores medios de masa relativa total (M_t^o/M_o^o) (♦), de agua (M_t^w/M_o^o) (▲), de sólidos solubles (M_t^{ss}/M_o^o) (▲), y de insolubles (M_t^i/M_o^o) (◻), frente al tiempo de rehidratación

A grandes rasgos, se observa que durante el proceso de rehidratación, los garbanzos aumentan tanto en masa como en volumen de una manera muy similar. Además, se observa una ganancia de agua por parte de estos garbanzos acompañada de una pequeña pérdida en solutos. Esta pérdida en solutos no se observa desde el primer minuto de proceso sino que aparece a un tiempo determinado de operación. Además, para la masa total relativa, se observa una meseta a tiempos de rehidratación de 120-240 minutos. Este mismo fenómeno se ha descrito por Klamczynska *et al.* (2001) pero para tiempos mayores de rehidratación.

La generación de solutos citada en el punto anterior, modifica además los gradientes de concentración y de potenciales químicos de los componentes en el sistema, incrementando los flujos de agua y solutos. La figura 6.8c muestra cómo este hecho da lugar a un importante incremento en la velocidad de pérdida de solutos y ganancia de agua por el sistema. Estas hipótesis ayudan a entender la evolución de las variables representadas en la figura 6.8c, en la cual, puede apreciarse que estos cambios de tendencia son mucho más acusados entre los 240 y 360 minutos.

Tal y como se ha comentado anteriormente, en la figura 6.8a, se muestran los valores medios de la F_{max} , obtenidos para treinta muestras diferentes. En esta figura, se puede observar una disminución en la F_{max} al aumentar el contenido en agua de la muestra, alcanzando un valor asintótico de 100N aproximadamente a partir de los 240 minutos de remojo. Este valor es del orden de los publicados por Kaur *et al.* (2005) que reportaron valores de dureza de alrededor de 120N en garbanzo remojado durante 10 horas para ensayos de compresión. Singh *et al.* (1992) publicaron que componentes como las fibras, la lignina, celulosa y hemicelulosa son los factores responsables de la dureza de la

semillas en legumbres, de tal manera que, a mayor contenido en estos componentes, menor la fuerza máxima en procesos de rehidratación. En el presente estudio, se ha calculado a partir de los datos de composición proporcionados por la empresa distribuidora una composición inicial en fibras (celulosa+hemicelulosa) de un 13%, mayor que el obtenido por Kaur *et al.*, por lo que esta menor dureza obtenida está de acuerdo con los resultados obtenidos por Singh.

A partir de los 240 minutos de remojo, pese a que la muestra aún continúa ganando algo de humedad, este incremento no se ve reflejado en un reblandecimiento de la misma. Este comportamiento sugiere la presencia de un mecanismo de avance del frente de transición de fase, desde la superficie ($t=0$ minutos) hasta el centro del garbanzo ($t \approx 240$ minutos). Este modelo (Peppas y Brannon-Peppas, 1994) explicaría la disminución de la F_{max} (determinado principalmente por el esfuerzo de rotura del núcleo vítreo) como el resultado de la progresiva disminución del diámetro del mismo al avanzar el frente de transición vítrea hacia el interior de la semilla. Según esta explicación, el tiempo $t=240$ minutos podría considerarse un “tiempo crítico” que definiría el final de una etapa protagonizada por el acoplamiento “transición de fase-transporte de agua”, aunque en los 120 primeros minutos jugaría también un papel importante la generación de solutos. Esta primera etapa hasta $t=120$ minutos está, además, definida por el efecto barrera provocado por la cubierta de la semilla, punto que se desarrollará con más detenimiento en posteriores apartados del presente capítulo.

Con todo esto, el establecimiento de dos puntos críticos, uno a 120 minutos de remojo, y un segundo punto a 240 minutos, estaría aconsejado. Estos puntos críticos, como más tarde se verá, dividirán el proceso de remojo de garbanzo en tres etapas de cambio diferentes.

6.2.2.3.1 Estudio del frente húmedo de avance en rehidratación de garbanzo

Durante el proceso de rehidratación de garbanzo, y tal y como se ha mencionado anteriormente, el agua difunde a través de las células en forma de un frente de avance. Es por ello que se puede dividir la semilla, para un tiempo dado de remojo, en aquella parte a la que aún no ha llegado el frente (parte seca) y aquella a la que sí (parte húmeda).

Se realizó un estudio a nivel macroscópico de la relación entre la zona húmeda y seca del garbanzo en cuanto a humedad, masa y volumen, separando, además, la cubierta (debido a la importancia que tiene ésta en el proceso de rehidratación). A efectos globales de cálculo de masa total, la cubierta se consideró perteneciente a la masa de la zona húmeda. En la figura 6.9 se ha representado la humedad perteneciente a cada parte (expresada como kg agua/ kg parte) por cada tiempo de rehidratación estudiado. Como cabía esperar dados los resultados presentados anteriormente, se puede observar un perfil de humedades en la muestra durante el proceso de rehidratación.

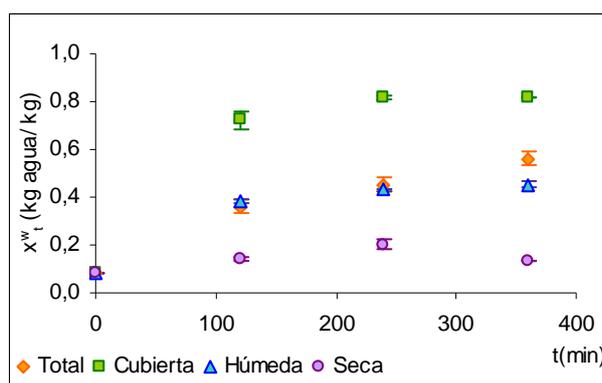


Figura 6.9 Humedad para cada parte y tiempo estudiados expresada en kg agua / kg total de masa de cada parte

La parte más interna (considerada seca) no sufre cambios importantes en su humedad durante el proceso de remojo. El centro del garbanzo parece mantener las mismas características del garbanzo seco. En cambio, la cubierta gana agua hasta los 240 minutos de remojo, y la zona húmeda continúa aumentando su humedad hasta llegar al equilibrio. En la tabla 6.3 se muestran los valores relativos de masa calculados para cada parte, el % de avance radial y el % de volumen correspondiente a la parte húmeda calculados.

Tabla 6.3 Valores relativos de masa seca, de cubierta y húmeda obtenidos en experimentos de rehidratación, % avance del frente húmedo, % de volumen húmedo calculados

tiempo	$m_{\text{seca}}/m_{\text{total}}$	$m_{\text{cubierta}}/m_{\text{total}}$	$m_{\text{húmeda}}/m_{\text{total}}$	%avance	% V húmedo
0	0,95	0,05	0,00	0,00	0,00
120	0,41	0,13	0,46	36,00	82,89
240	0,20	0,16	0,64	54,99	93,46
360	0,03	0,14	0,83	92,00	99,26

A los 360 minutos de remojo, en muchas de las muestras estudiadas ya no existe prácticamente una parte que se pueda denominar como “seca”. A los 240 minutos de rehidratación, la masa de la cubierta parece haber alcanzado su valor máximo, coincidiendo con el punto en el que llega a su máximo contenido en agua (figura 6.9).

6.2.2.4 Análisis microestructural de la operación de rehidratación

En las figuras 6.10, 6.11, 6.12 y 6.13 se muestran, respectivamente, los perfiles obtenidos para tejido de garbanzo rehidratado durante 15, 120, 240 y 960 minutos, mediante la técnica de Cryo-SEM, tal y como se indica en el apartado 3.4 de Materiales y Métodos.

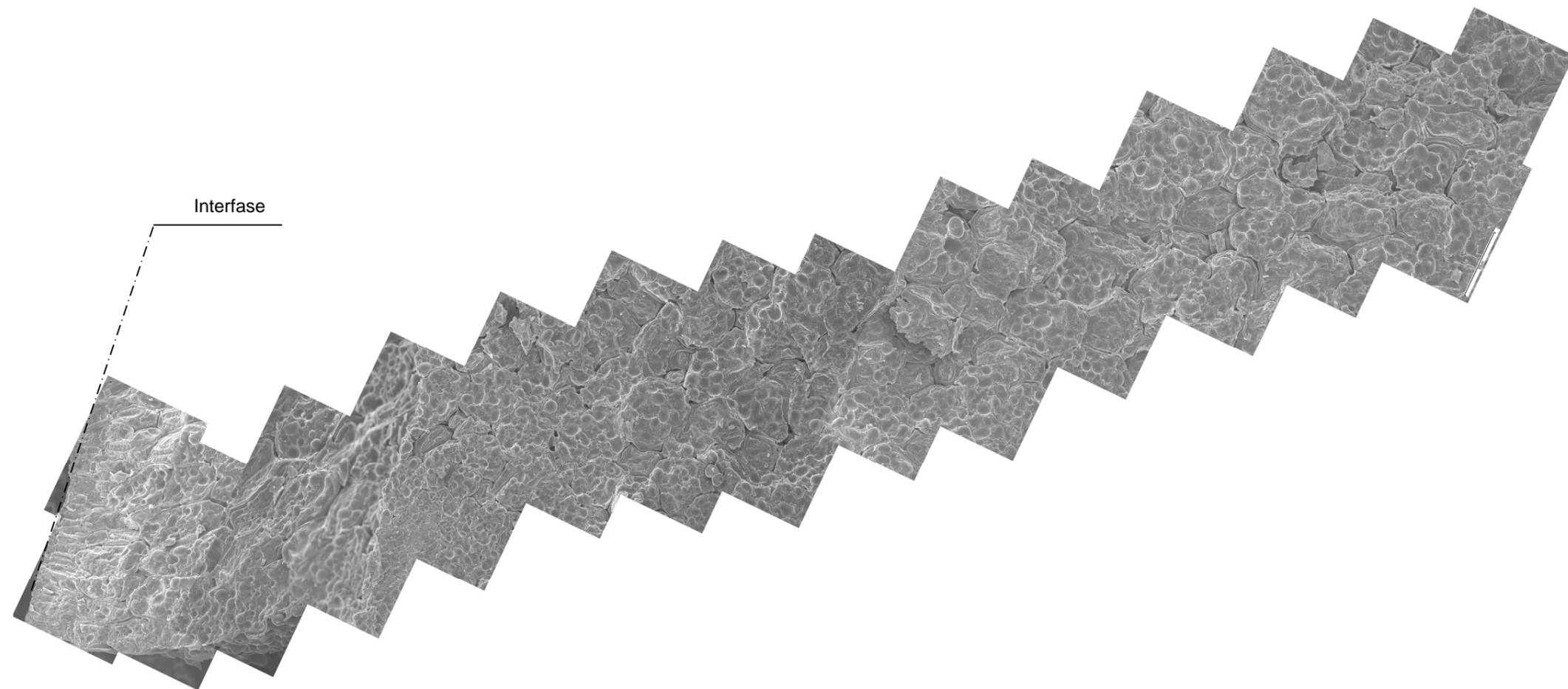


Figura 6.10 Perfil de garbanzo rehidratado durante 15 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 750x

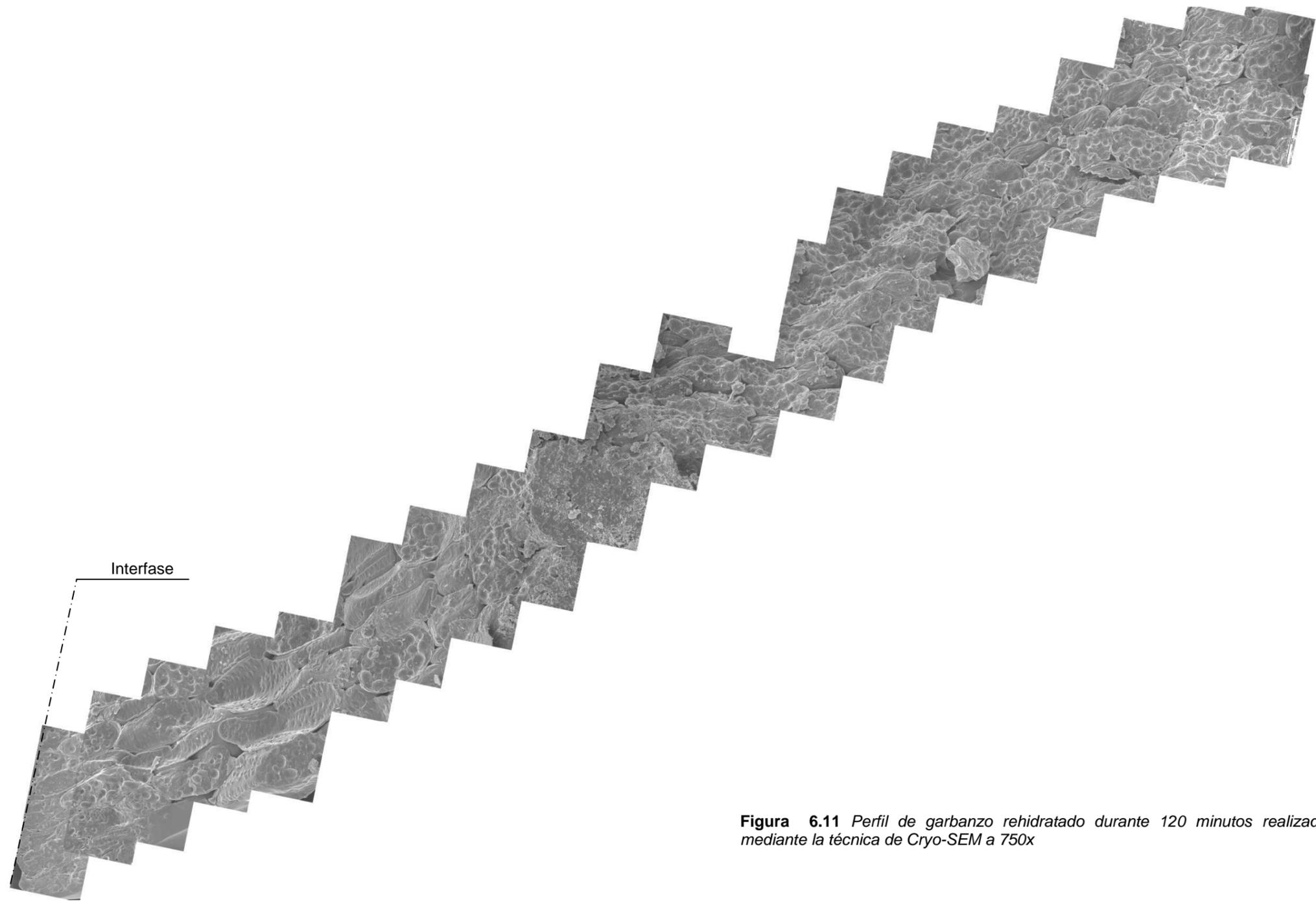


Figura 6.11 Perfil de garbanzo rehidratado durante 120 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 750x

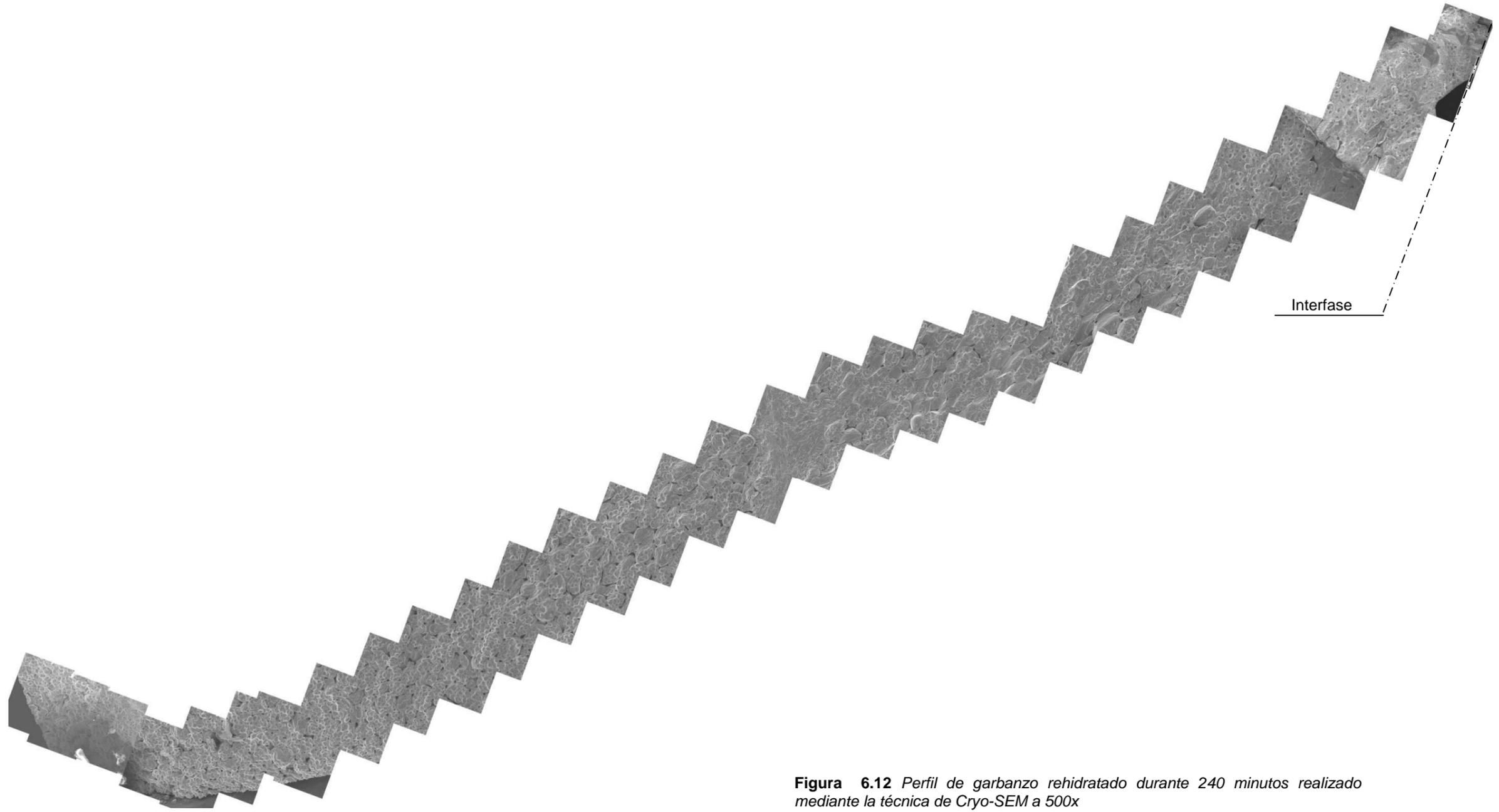


Figura 6.12 Perfil de garbanzo rehidratado durante 240 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 500x

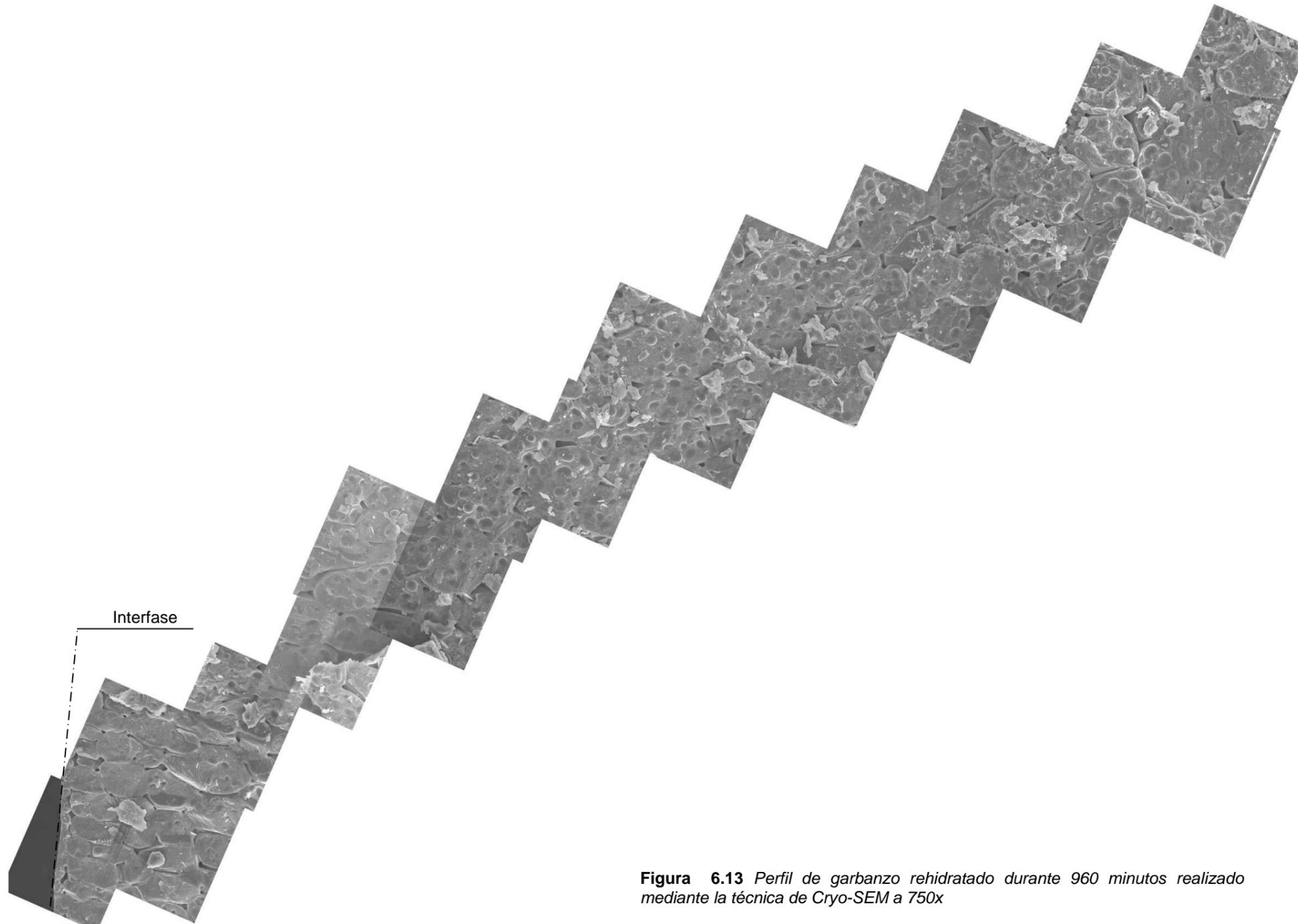


Figura 6.13 Perfil de garbanzo rehidratado durante 960 minutos realizado mediante la técnica de Cryo-SEM a 750x

En la figura 6.14 se muestra una micrografía de tejido de garbanzo, obtenida mediante la técnica de Cryo-SEM, donde se distinguen claramente las células presentes en el tejido parenquimático. Dentro de las células puede observarse la pared celular (PC), la membrana (MB), la fracción líquida intracelular (LI) y extracelular (LE) y los gránulos de almidón (AL).

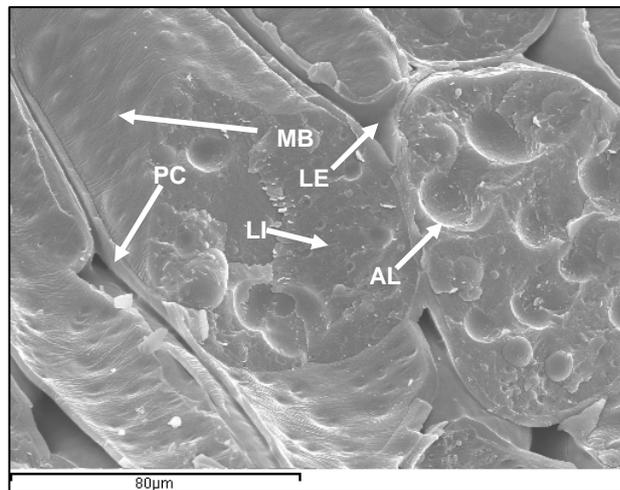


Figura 6.14 Imagen obtenida mediante la técnica de CRYO-SEM de muestra de tejido de garbanzo rehidratado durante 120 minutos a 750x

Si se analiza el perfil de garbanzo a un tiempo determinado de remojo, se puede observar una zona de transición que separa las células pertenecientes a la parte húmeda de aquéllas de la parte seca, siendo esta zona de transición más cercana al centro del garbanzo para tiempos de rehidratación crecientes. Esta zona de transición, que se denomina “frente de avance de humedad” (Salvatori, 1997), cambia en extensión (desde el exterior hacia el centro de la semilla) y en composición, siendo calificado como un frente dinámico.

Mediante este análisis microestructural parece posible identificar las células correspondientes a la parte más externa del garbanzo, esto

es, aquella zona donde ya ha llegado el agua procedente del medio de remojo, y las células correspondientes a la parte más interna del garbanzo, donde este agua aún no ha llegado. En la figura 6.15, se muestra cómo, para todos los tiempos de rehidratación estudiados, las células de la parte húmeda se encuentran turgentes y con las paredes celulares estiradas y lisas (figuras 6.15a, 6.15c, 6.15e y 6.15g). Estas células adquieren una forma alargada en dirección radial. Se observa, además, un hinchamiento en los gránulos de almidón. Las células que aun no han sido alcanzadas por este frente de humedad se distinguen por sus paredes celulares arrugadas y con pliegues, y con una forma más esférica que las anteriores para todos los tiempos de rehidratación (figuras 6.15b, 6.15d, 6.15f y 6.15h). Se puede observar, además, una gran coincidencia en la forma y tamaño de las células correspondientes a la parte más interna. En cambio, las células pertenecientes a la parte más externa, donde ya ha llegado la humedad procedente del medio externo, presentan diferencias en cuanto a forma y tamaño.

En la “zona seca” se observa un mayor número de células partidas transversalmente que en la “zona húmeda”. Esto puede ser debido a los fenómenos de disolución de la lámina media producidos por la humidificación. Estos fenómenos producen una debilitación que hace que las células de la “zona húmeda” se fracturen con mayor facilidad por esta zona intercelular debilitada cortando la fractura transversal (Serrano, 1994).

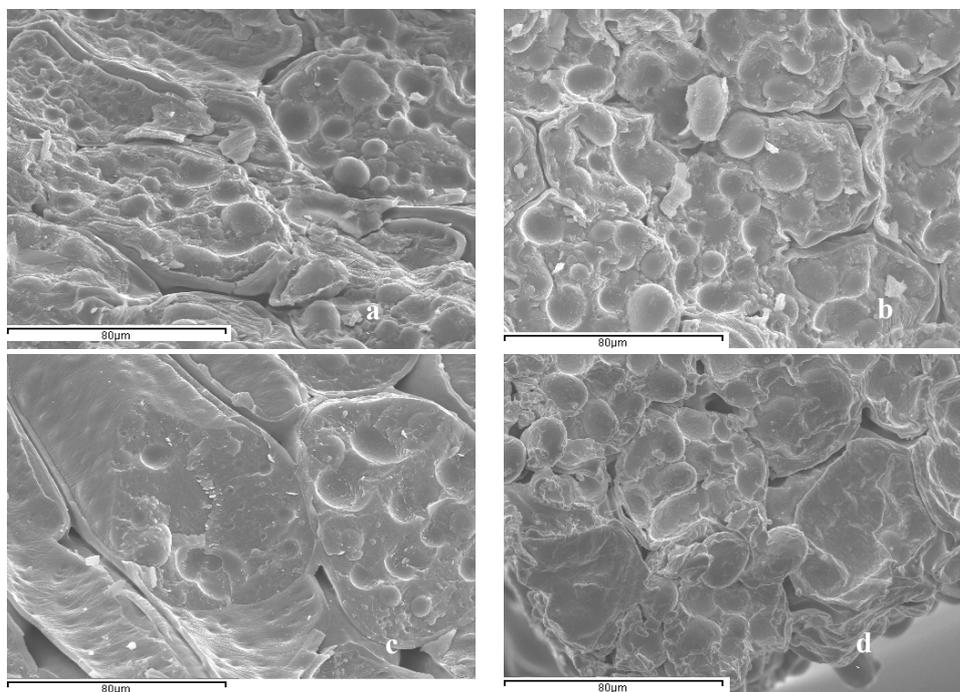


Figura 6.15 Garbanzo rehidratado observado mediante la técnica de Cryo-SEM. a) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 15 min; b) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 15 min; c) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 120 min; d) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 120 min

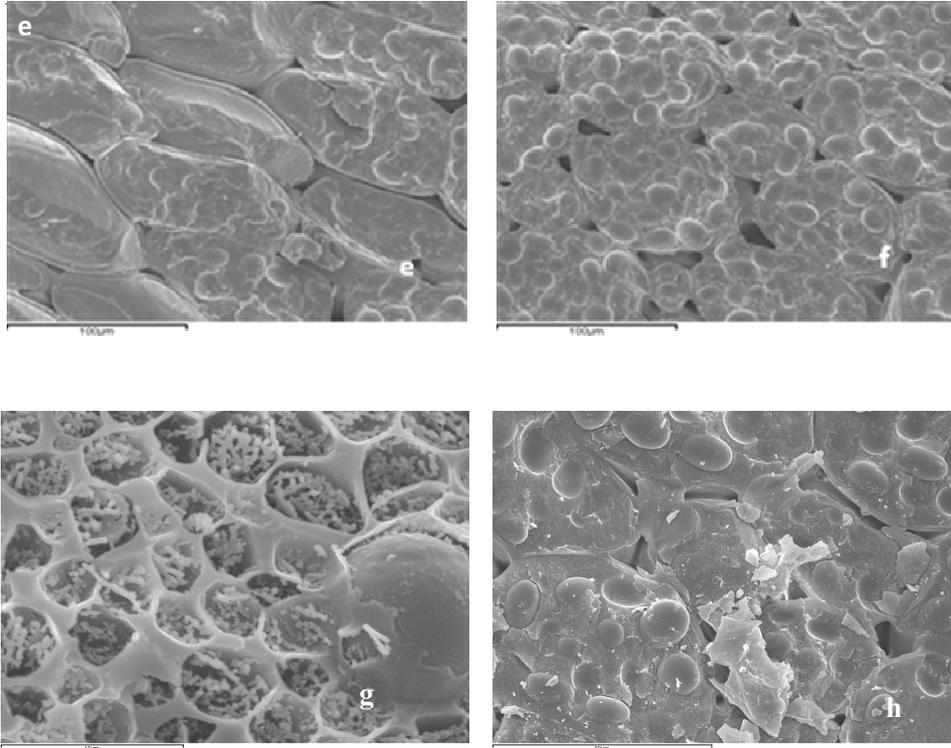


Figura 6.15 (continuación) *Garbanzo rehidratado observado mediante la técnica de Cryo-SEM. e) micrografía a 500X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 240 min; f) micrografía a 500X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 240 min; g) micrografía a 2000X de tejido correspondiente a la zona ya rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 960 min ; h) micrografía a 750X de tejido correspondiente a la zona no rehidratada en garbanzo sometido a remojo durante 960 min*

El tejido de garbanzo rehidratado durante un corto espacio de tiempo presenta membranas celulares con apariencia rugosa (figura 6.16a), hecho que no se presenta en tejido de garbanzo rehidratado durante tiempos más largos (figura 6.16b). Esto puede ser debido a que en la deshidratación previa del garbanzo, posterior a la cosecha, esta membrana pierde su forma inicial, plegándose (forma rugosa) debido a la pérdida de líquido intracelular. Sin embargo, esta membrana parece

no sufrir roturas durante esta deshidratación previa, lo que le permite recuperar su forma inicial en la rehidratación.

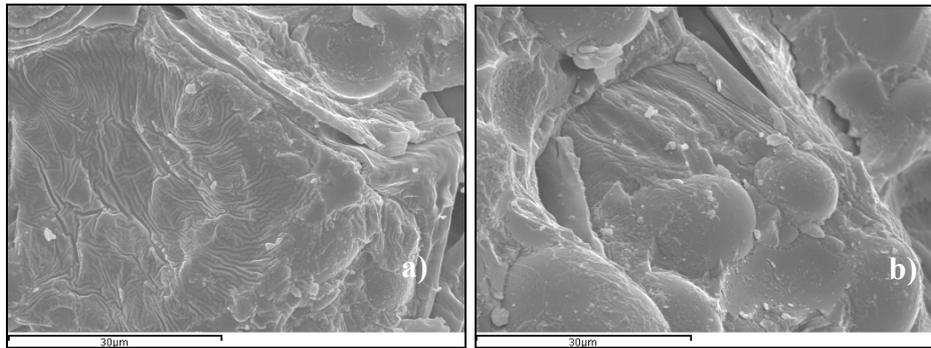


Figura 6.16 Tejido de garbanzo rehidratado observado por CRYO-SEM (2000x). a) tejido rehidratado durante 15 minutos; b) tejido rehidratado durante 120 minutos

Debido a la posibilidad de distinguir entre las células pertenecientes a la parte seca y las pertenecientes a la parte húmeda, resulta posible medir la extensión del frente de avance de humedad a partir del perfil microestructural en cuanto a volumen y distancia (figura 6.17).

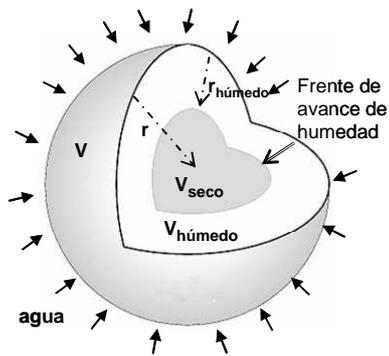


Figura 6.17 Diagrama de un garbanzo durante el remojo, representando el radio total (r), el radio correspondiente a la parte húmeda ($r_{húmedo}$), el volumen total (V) y el volumen correspondiente a las partes húmeda ($V_{húmedo}$) y seca (V_{seco})

En la tabla 6.4 se muestra la distancia recorrida por el frente de avance de humedad referido al radio del garbanzo en porcentaje (% avance) calculado mediante la ecuación 6.4, el volumen del frente húmedo (mm^3) calculado mediante la ecuación 6.5 y el porcentaje que ese volumen representa en relación al volumen total del garbanzo calculado mediante la ecuación 6.6. El hecho de que el volumen húmedo sea prácticamente del 100% a los 960 minutos de remojo, implica que en ese punto el frente de avance de humedad ha llegado al centro de la semilla, alcanzándose el equilibrio.

$$\% \text{ avance} = \frac{r_{\text{húmedo}}}{r} \cdot 100 \quad (6.4)$$

$$V_{\text{húmedo}} = V - V_{\text{seco}} = \frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{4}{3} \pi (r - r_{\text{húmedo}})^3 \quad (6.5)$$

$$\% V_{\text{húmedo}} = \frac{V_{\text{húmedo}}}{V} \cdot 100 \quad (6.6)$$

Tabla 6.4 Porcentaje de avance del frente de humedad, $V_{\text{húmedo}}$ del frente de avance (mm^3) y porcentaje de volumen que representa para cada tiempo de rehidratación

Tiempo	% avance	$V_{\text{húmedo}}$	%V húmedo
15	8,26	133,40	27,37
120	36,33	326,73	74,06
240	49,27	720,61	87,14
960	93,23	1015,44	99,97

Para poder analizar las posibles diferencias en cuanto a tamaño de células y gránulos de almidón que parecen observarse, se procedió a la obtención de las dimensiones mayor y menor de 12 células para cada zona estudiada y tiempo de rehidratación. El volumen y superficie se calculó a partir de las dimensiones características usando las ecuaciones 6.7 y 6.8 correspondientes a un elipsoide de revolución.

Para el cálculo del volumen, se asumió que el tercer eje no visible es semejante al eje menor medido (b).

$$S = \pi \cdot a \cdot b \quad (6.7)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot a \cdot b^2 \quad (6.8)$$

Siendo a el semieje mayor y b el semieje menor del elipsoide.

En las tablas 6.5 y 6.6 se muestra la superficie, volumen y excentricidad de las células estudiadas para las zonas húmeda y seca respectivamente y para cada tiempo de rehidratación.

Tabla 6.5 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de células de tejido de garbanzo en la “zona húmeda”

Tiempo	S ($\times 10^{-3}$)	V ($\times 10^{-4}$)	e
15	3,65±0,79	1,16±0,4036	0,877±0,048
120	7,45±2,39	3,38±1,79	0,885±0,047
240	6,5±2,124	2,64±12,8	0,904±0,040
960	7,78±2,27	3,32±1,60	0,919±0,033

Tabla 6.6 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de células de tejido de garbanzo en la “zona seca”

Tiempo	S ($\times 10^{-3}$)	V ($\times 10^{-4}$)	e
15	3,89±1,15	1,74±0,827	0,581±0,152
120	5,22±1,24	2,32±0,927	0,765±0,0786
240	5,09±2,2	2,43±0,895	0,587± 0,165
960	5,69±0,922	3,03±0,798	0,465±0,193

Tal y como se observa en las tablas 6.5 y 6.6, las células que se encuentran en la parte húmeda tienen una mayor superficie y volumen calculados, excepto para las correspondientes a un tiempo de rehidratación de 15 minutos, en las que apenas existen diferencias. Además, para estas células, se presentan unos valores del factor de excentricidad más cercanos a la unidad que para las células de la parte

seca, esto implica que las células de la parte húmeda están más alejadas de ser una esfera. Este aumento de volumen celular causado por el hinchamiento en la absorción de agua, provoca el aumento de volumen global observado en el garbanzo durante la rehidratación.

De manera análoga, se tomaron para cada zona 25 gránulos de almidón a los que se les midieron el semieje mayor y menor, calculando la superficie del plano, el volumen y la excentricidad de los mismos para cada tiempo de rehidratación, los resultados se muestran en las tablas 6.7 y 6.8.

Tabla 6.7 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de gránulos de almidón en tejido de garbanzo en la “zona húmeda”

Tiempo	S ($\times 10^{-4}$)	V ($\times 10^{-6}$)	e
15	1,44 \pm 0,46	1,25 \pm 0,63	0,545 \pm 0,149
120	2,5 \pm 0,916	2,88 \pm 0,166	0,555 \pm 0,153
240	2,02 \pm 0,398	1,97 \pm 0,54	0,518 \pm 0,179
960	2,18 \pm 0,565	2,03 \pm 0,82	0,710 \pm 0,095

Tabla 6.8 Superficie (mm^2), volumen (mm^3) y excentricidad de gránulos de almidón en tejido de garbanzo en la “zona seca”

Tiempo	S ($\times 10^{-4}$)	V ($\times 10^{-6}$)	e
15	1,46 \pm 0,457	1,34E \pm 0,59	0,511 \pm 0,136
120	1,68 \pm 0,648	1,69 \pm 0,102	0,449 \pm 0,21
240	2,09 \pm 0,309	2,03 \pm 0,474	0,587 \pm 0,165
960	2,08 \pm 0,367	1,98 \pm 0,479	0,592 \pm 0,148

Al contrario de lo que ocurre con las células, en los gránulos de almidón (tablas 6.7 y 6.8) no se aprecia una disminución en la esfericidad de los gránulos para la zona húmeda. En cambio, sí que se observa a mayor tiempo de rehidratación un incremento en la superficie plana de corte y en el volumen calculado.

Si se compara la distancia y volumen de avance del frente de humedad hallados mediante estudio en laboratorio (tabla 6.3) y los calculados mediante el estudio microscópico (tabla 6.4) se puede observar la coincidencia de los valores en estos parámetros, hallándose que, a los 240 minutos de rehidratación, el frente ha alcanzado el 50% de la distancia radial, ocupando un volumen total de la semilla de un 90% aproximadamente. Además, se muestra que entre los 360 minutos de rehidratación y los 960 minutos, la variación en cuanto a volumen de semilla húmeda es prácticamente nula, siendo este volumen de más del 99% respecto al total.

Durante el remojo, el frente de avance de humedad definido divide al garbanzo en dos partes: la parte seca, que mantiene las mismas características que el garbanzo sin tratar; y la parte húmeda, que progresa en extensión y cuya humedad y, consecuentemente, composición y propiedades fisicoquímicas cambian hasta llegar al equilibrio. Además, la composición y propiedades fisicoquímicas de cada parte se pueden considerar diferentes de las intermedias para el global de la semilla. Por todo ello, se puede afirmar que el sistema correspondiente a la semilla de garbanzo durante el remojo no puede ser estudiado como un sistema homogéneo. La presencia de un “frente dinámico de avance de humedad” configura la semilla como un sistema heterogéneo cuya composición y propiedades termodinámicas y fisicoquímicas no pueden ser evaluadas simplemente mediante los valores medios determinados a partir del total de la semilla.

6.2.2.5 Análisis de la hidratación de la cubierta en garbanzo mediante ensayos de punción

Se realizaron experimentos de determinación de propiedades mecánicas en garbanzo mediante ensayo de punción para tiempos de rehidratación de entre 15 y 1440 minutos. El ensayo se realizó hasta un 50% de deformación con 10 repeticiones para cada tiempo de rehidratación tal y como se explica en el apartado 3.5 de Materiales y Métodos.

En la figura 6.18 se muestran las curvas fuerza-deformación tipo para cada tiempo de rehidratación estudiado, la fuerza se muestra en N mientras que la deformación se calculó mediante la ecuación 3.5. Se puede observar como, para cada una de las curvas obtenidas aparece, para una deformación menor a un 10%, un primer “pico” correspondiente a un máximo en la fuerza aplicada para pequeñas deformaciones. En la figura 6.19 aparecen las mismas curvas fuerza-deformación a una escala que permite observar con más detalle estos picos.

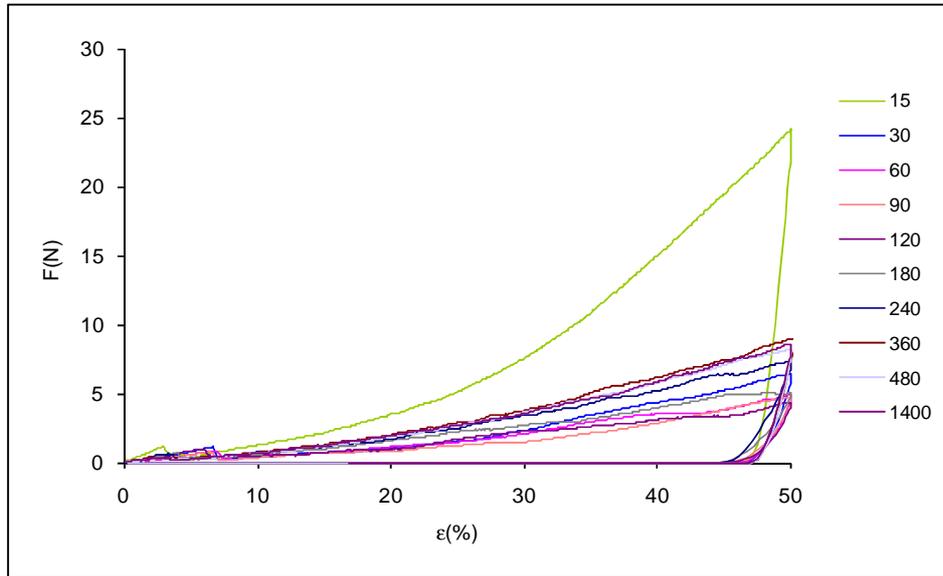


Figura 6.18 Curvas fuerza-deformación típicas en ensayo de punción para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos

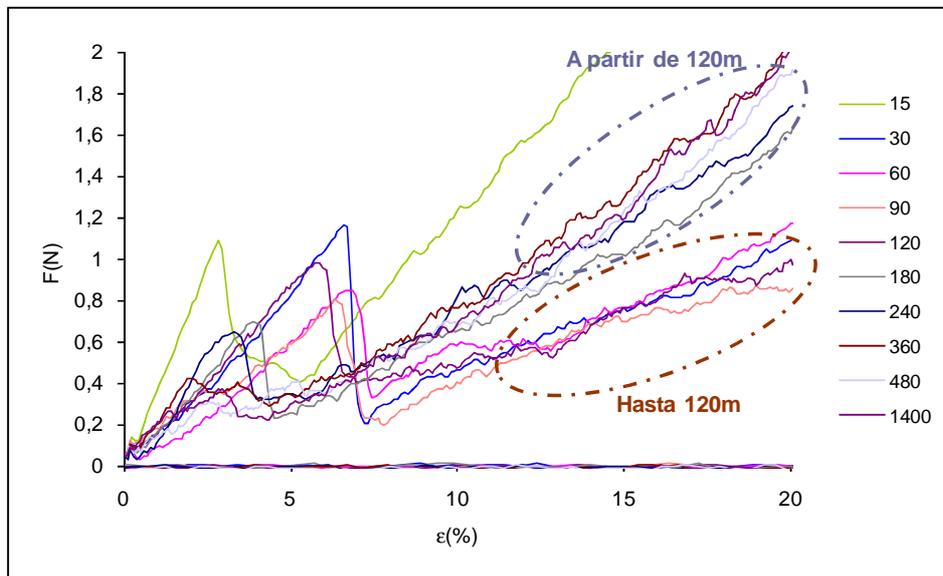


Figura 6.19 Detalle de curvas fuerza-deformación típicas en ensayo de punción para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos

En la figura 6.19 se puede observar que tanto la altura como la situación y forma del pico varían con el tiempo de rehidratación, siendo esta altura claramente menor para tiempos de rehidratación de más de 120 minutos. Además, se observa cómo las pendientes de los tramos iniciales de la curva tras el pico aparentemente guardan una relación con el tiempo de rehidratación, pudiéndose separar dos tendencias, una para garbanzo rehidratado durante 120 minutos o menos, y otra para garbanzo rehidratado durante más de 120 minutos.

Se determinó para cada tiempo de rehidratación, la fuerza máxima a la que aparece este primer pico y la deformación correspondiente a ese punto. En la figura 6.20 se muestra la fuerza máxima (N) obtenida para cada tiempo de rehidratación.

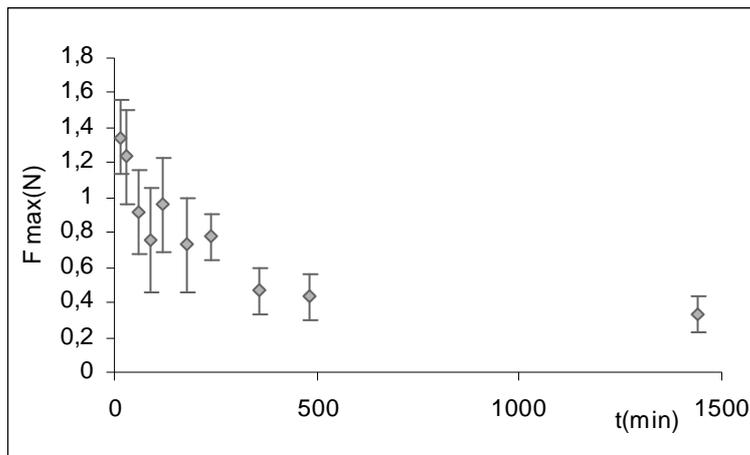


Figura 6.20 Fuerza máxima (N) para el primer pico de las curvas fuerza-deformación en punción para garbanzos rehidratados entre 15 y 1440 minutos

Se puede observar que a tiempos de rehidratación crecientes se produce una disminución en la fuerza máxima obtenida mediante punción hasta un tiempo de remojo de aproximadamente 360 minutos.

La existencia de este primer pico implica que a pequeñas deformaciones, es decir, a distancias pequeñas desde la superficie del garbanzo, ocurre una “rotura” al aplicar una determinada presión. Esta rotura podría estar relacionada con la ruptura de la cubierta del garbanzo durante la punción. En estudios de abrasión realizados por Kaur *et al.* (2005) se encontró que en el primer 10% de superficie desde el exterior del garbanzo, se encontraba toda la cubierta de la semilla de garbanzo.

Si se realiza la hipótesis de que este primer pico está relacionado con las características de la cubierta del garbanzo durante la rehidratación, la disminución en la fuerza máxima se traduciría en un ablandamiento de dicha cubierta a tiempos crecientes de rehidratación. Este ablandamiento es rápido hasta un tiempo de rehidratación de 90-120 minutos, desde 120 minutos hasta 240 minutos se mantiene relativamente constante y a partir de 240 minutos existe una disminución paulatina en la fuerza máxima hasta los 360 minutos de remojo.

En la figura 6.21 se muestra la deformación correspondiente al punto de fuerza máxima en el primer pico para tiempos de rehidratación de entre 15 y 1440 minutos.

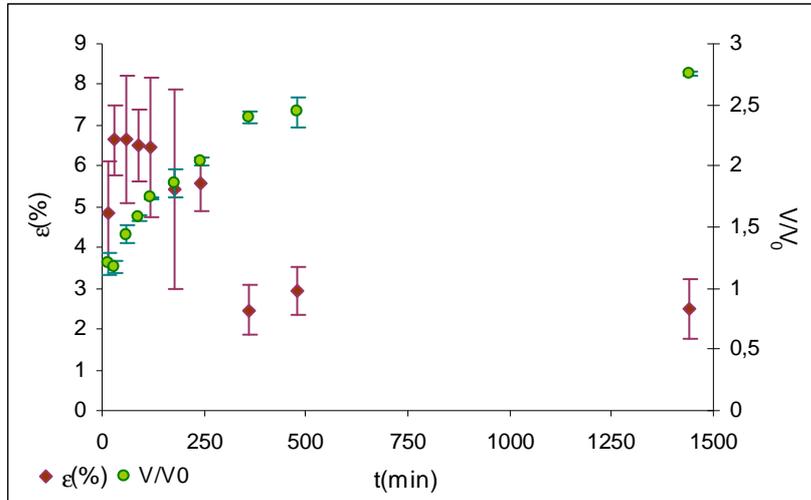


Figura 6.21 Deformación correspondiente al punto de fuerza máxima en el primer pico de las curvas fuerza-deformación para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos en ensayos de punción (♦); y volumen relativo para garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos (◆)

Como se puede observar en la figura 6.21, se pueden distinguir tres etapas en la curva deformación-tiempo de rehidratación. Una primera etapa, hasta $t=120$ minutos, en la cual no existen variaciones en cuanto a la deformación; una segunda etapa entre $t=120$ minutos hasta $t=360$ minutos en la que la deformación disminuye progresivamente hasta llegar a una tercera etapa ($t>360$ minutos) donde de nuevo esta deformación vuelve a ser constante.

Durante la segunda etapa, se pueden observar dos subetapas: un primer periodo con menor pendiente (tiempo de rehidratación entre 120 y 240 minutos), y un segundo periodo definido por un cambio brusco de pendiente para tiempos de rehidratación de entre 240 y 360 minutos.

Según la hipótesis lanzada anteriormente, se podría afirmar que el punto de deformación correspondiente al máximo del primer pico

estará directamente relacionado con el espesor y características de la cubierta del garbanzo. Por lo tanto, y debido a la relación existente entre la calidad del garbanzo Blanco Lechoso y las características de su cubierta (López y Fuentes, 1990), se podría afirmar que este primer pico de deformación hallado en ensayos de punción está relacionado con la calidad del garbanzo.

Como se ha visto en anteriores apartados del presente capítulo, durante el remojo, en un principio, el garbanzo ganará volumen tanto de la cubierta como de los cotiledones debido a la absorción de agua por ambas partes, hasta llegar a un punto en que la cubierta ya no pueda ganar más agua, y por lo tanto, volumen. A partir de ese punto de saturación de la cubierta, el aumento en volumen corresponderá casi exclusivamente al hinchamiento de los gránulos de almidón presentes en los cotiledones debido a la entrada de agua. En la figura 6.21, se observa como hasta un tiempo de 120 minutos no existe una variación significativa en la deformación a la que se produce el pico. Al ser esta deformación una distancia radial relativa (distancia a la que se produce el pico/ radio del garbanzo) y teniendo en cuenta que el garbanzo en su totalidad padece un incremento de volumen, esta ausencia de variación indica que la cubierta del garbanzo gana volumen al mismo ritmo que los cotiledones, por lo que la relación permanece constante. A partir de 120 minutos de rehidratación, la cubierta deja de ganar agua al mismo ritmo que los cotiledones, siendo éstos los causantes mayoritarios del incremento de volumen del garbanzo, por lo que el espesor relativo de la cubierta respecto al garbanzo total disminuye. A los 240 minutos, esta disminución se hace más drástica, coincidiendo con un salto en el aumento del volumen total en la semilla (figura 6.21). El tiempo de 120 minutos de rehidratación corresponde con una humedad de aproximadamente el 65% (kg agua/100 kg ms), esta humedad ha sido

referida por algunos autores como aquella a partir de la cual el efecto barrera correspondiente a la cubierta es mínimo (Sayar *et al.*, 2001). De hecho, si se representa la deformación del pico estudiado respecto a la humedad del garbanzo en cada punto (figura 6.22), se puede apreciar cómo hasta la humedad límite mencionada, la cubierta ejerce de barrera a la entrada de agua, manteniendo su espesor relativo constante, y es a partir de esa humedad cuando empieza a disminuir la proporción de volumen perteneciente a la cubierta respecto del volumen global.

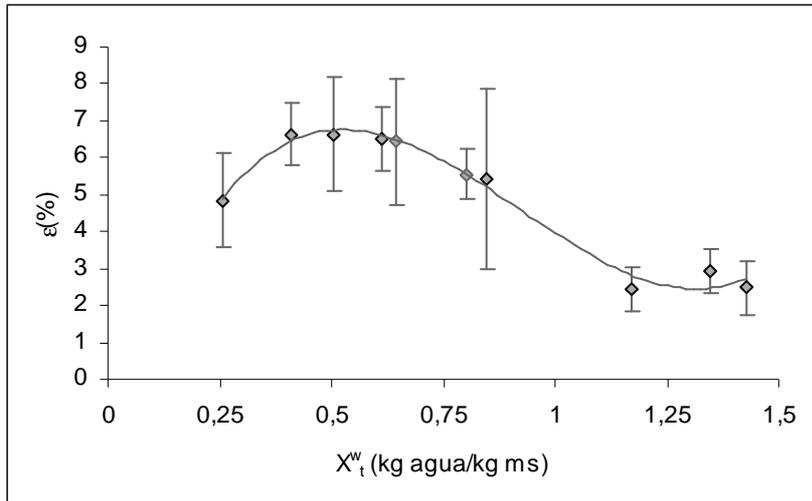


Figura 6.22 Relación entre la deformación correspondiente a la fuerza máxima del primer pico y la humedad del garbanzo (kg agua/kg ms)

Si se observan las curvas fuerza-deformación en este producto se pueden distinguir dos tramos de pendiente constante diferenciados (figura 6.23), la pendiente de cada tramo guarda relación con la eslasticidad del producto. Esta pendiente, que se denominará Y , (ecuación 6.9) se calculó para cada tramo y cada tiempo distinto de rehidratación.

$$Y = \frac{F}{\varepsilon} \cdot 100 \quad (6.9)$$

Donde F es la fuerza aplicada (N) y ε es la deformación producida.

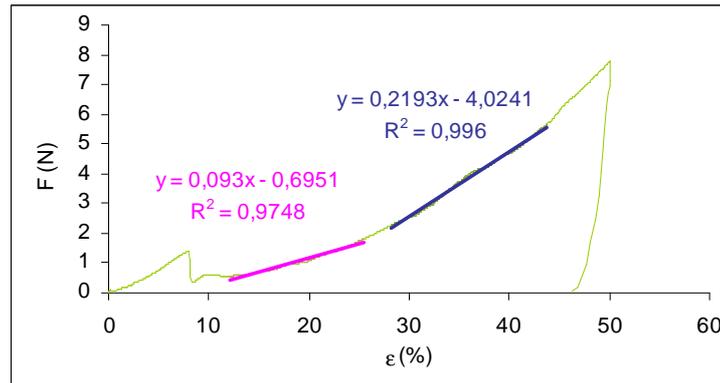


Figura 6.23 Curva de fuerza(N)-deformación(%) para garbanzo rehidratado durante 60 minutos. Se muestran los ajustes de regresión para el primer tramo de pendiente constante (—) y el segundo tramo de pendiente constante (—)

En la figura 6.24 se muestran los resultados del parámetro Y para cada tiempo de rehidratación y tramo. En color rosa se muestran los puntos correspondientes al primer tramo, mientras que los puntos azules representan al segundo tramo.

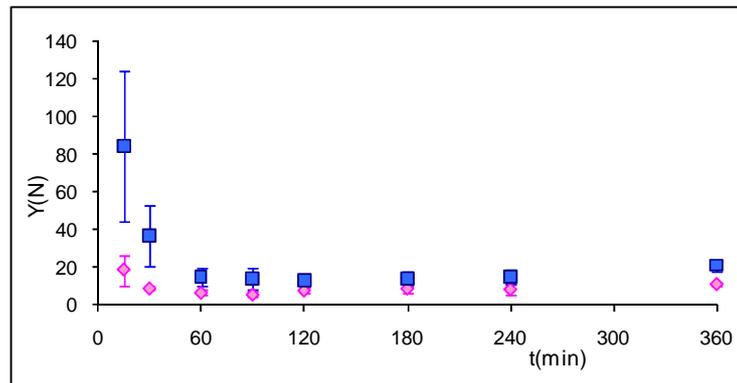


Figura 6.24 Pendiente de la curva fuerza-deformación para el primer (◆) y segundo tramo (■) de pendiente constante en garbanzo rehidratado entre 15 y 1440 minutos

Se puede observar que, mientras que para todo el intervalo de tiempos de rehidratación la pendiente del primer tramo es prácticamente constante, para el segundo tramo la pendiente disminuye conforme aumenta el tiempo de rehidratación. A $t=120$ minutos, ambas pendientes se igualan prácticamente, esto podría indicar que en ese momento se alcanza una homogeneidad en el tejido en cuanto a su elasticidad. A $t>240$ minutos las dos pendientes vuelven a diferenciarse, pudiendo ser esto causado por algún cambio de conformación a partir de este tiempo de rehidratación que provoque de nuevo diferencias entre la cubierta y el tejido interior del garbanzo.

6.2.3 Estudio de las interacciones agua-solutos-matriz insoluble a lo largo del proceso de rehidratación

Para el estudio de las interacciones agua-matriz sólida en tejido de garbanzo a lo largo del proceso de rehidratación se determinó la isoterma de sorción de agua a 30°C . La isoterma resultante se muestra en la figura 6.25. Debido a la gran influencia que tiene en cuanto a la forma de las isotermas el contenido en grasa del producto, se representa la humedad en $\text{kg agua/kg matriz (total - agua - grasa)}$. La concentración de grasa se obtuvo mediante la información de composición facilitada por la empresa distribuidora.

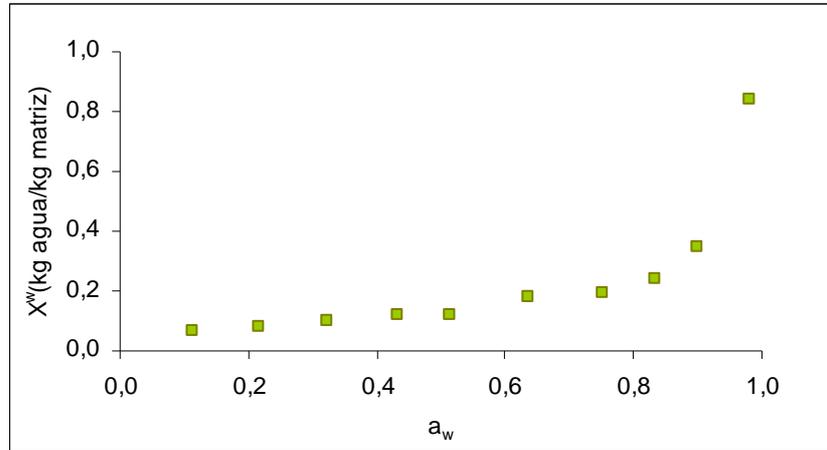


Figura 6.25 *Isoterma de sorción de agua en tejido de garbanzo a 30°C*

En la forma de la isoterma obtenida se pueden distinguir dos tramos claramente diferenciados. Un primer tramo para $a_w \leq 0,635$, y un segundo tramo para $a_w > 0,635$, produciéndose, a esta a_w , una discontinuidad (salto) en la isoterma. Dicho salto, que se da para una concentración en humedad relativamente baja (0,15 kg agua/kg ms), podría estar relacionado con la solubilización de ciertos componentes de la capa exterior del garbanzo que permanecen insolubles en el garbanzo seco. Dicha solubilización provocaría un incremento en la cantidad de agua retenida por el sistema lo que se traduce en el salto observado en la isoterma. En trabajos anteriores se ha estudiado el efecto de la cubierta exterior del garbanzo en la absorción de agua durante el remojo. Klamczynska *et al.* (2001) demostraron el importante papel en cuanto a cantidad de agua absorbida que presenta la capa exterior, hallando una diferencia importante entre la cantidad de agua absorbida por el garbanzo entero y por garbanzo al que se le ha eliminado dicha cubierta.

Dada la existencia de los dos tramos comentados anteriormente, se realizó la modelización de la isoterma diferenciando entre ambos. Para esto, se emplearon los modelos comentados en el apartado 3.6.4 de Materiales y Métodos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.9. En esta, se pueden observar tanto los valores de los parámetros característicos de cada modelo, como la bondad del ajuste realizado (R^2) y el error obtenido mediante un factor p(%), ya definido en apartados anteriores del presente documento (ecuación 5.2).

Tabla 6.9 *Parámetros de los modelos aplicados para los dos tramos de la isoterma*

B.E.T.	Primer tramo ($a_w < 0,635$)					Segundo tramo ($a_w > 0,635$)				
	X_{w0}	C	R^2	p(%)		X_{w0}	C	R^2	p(%)	
	0,062	-122,123		0,977	7,00	0,032	-1,076		0,992	23,24
G.A.B.	X_{w0}	C	K			X_{w0}	C	K		
	0,100	23,211	0,532	0,985	3,43	0,038	-1,425	0,972	0,9986	1,09
Oswin	B	A				B	A			
	0,305	0,124		0,9809	3,01	0,481	0,121		0,9818	6,41
Henderson	A	k				A	k			
	2,740	214,820		0,9816	3,02	0,791	4,875		0,9289	13,67
Iglesias	B	A				B	A			
	0,404	-0,906		0,976	4,69	4,611	-4,136		0,8556	41,64
Caurie	A	r				A	r			
	0,058	-1,574		0,9634	3,95	0,001	-6,323		0,9059	24,95
Halsey mod.	bT+C	r				bT+C	r			
	-4,079	1,798		0,9702	3,44	-4,316	1,922		0,9876	5,19

Como se puede observar en la tabla 6.19, mediante la aplicación del modelo de B.E.T. se obtiene un valor de la humedad de monocapa de 0,062 kg agua/kg matriz, mientras que aplicando el modelo de G.A.B. el valor obtenido es ligeramente mayor (0,100 kg agua/kg matriz). Estos resultados están en consonancia con estudios previos realizados donde se prevén valores mayores de humedad de monocapa en la aplicación del modelo de G.A.B. respecto a B.E.T. (Timmermann, 2003). Estos valores de humedad de monocapa para el modelo de B.E.T. resultan muy similares a los obtenidos por Menkov (Menkov, 2000) también

como aplicación a isoterma de adsorción de agua en tejido de garbanzo pero para temperaturas de 20°C y 40°C.

Los modelos que mejor se ajustan a la forma del primer tramo de la isoterma son los de Oswin y Henderson, mientras que para el segundo tramo, el modelo que mejor se ajusta es el de G.A.B.

Si se compara la isoterma obtenida para tejido de garbanzo con una isoterma de almidón de garbanzo a 30°C (Durakova y Menkov, 2005) se encuentran diferencias en la forma y el contenido en humedad de éstas hasta una a_w de 0,635. A partir de este valor de a_w , las isotermas prácticamente se solapan. Esto puede ser debido a que, a partir de la humedad correspondiente a esa a_w , empieza a ser el almidón presente en las capas internas el componente predominante en cuanto a absorción de agua en el tejido en lugar de la cubierta, mientras que, para un valor de a_w menor, existen otros componentes predominantes en cuanto a absorción de agua.

6.2.4 Análisis experimental de la operación de cocción. Efecto sobre las propiedades mecánicas

En el presente apartado, se ha estudiado el proceso de cocción de garbanzos secos y rehidratados durante 2, 4 y 16 horas, con agua destilada a presión atmosférica y en ebullición. Se realizaron 3 series experimentales con 8 experimentos cada una de ellas (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 minutos de cocción) con 20 garbanzos por experimento. A cada una de las muestras extraídas a los diferentes tiempos se le determinó la masa, la humedad, contenido en sólidos solubles y el volumen tal y como se detalla en el apartado 3.2. Además, las muestras fueron sometidas a un análisis de las propiedades mecánicas mediante un ensayo de compresión tal y como se muestra en el apartado 3.5 de Materiales y Métodos.

Los valores medios de las propiedades mencionadas (masa, humedad, contenido en sólidos solubles, volumen y fuerza máxima obtenida en los ensayos de textura) así como la desviación estándar correspondiente a las mismas para 0, 120, 240 y 960 minutos de rehidratación, respectivamente, se representan en las tablas 6.10, 6.11, 6.12 y 6.13.

Tabla 6.10 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm³), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 0 horas

t(min)	ΔM	x_t^w	x_t^{ss}	V(mm ³)	e	F_{max}
0	0	0,082±0,001	0,270±0,020	406,52±25,69	0,69±0,06	-
15	0,608±0,019	0,438±0,014	0,166±0,021	710,11±46,42	0,671±0,032	105,95±10,37
30	0,776±0,057	0,532±0,012	0,132±0,015	851,87±24,17	0,700±0,020	74,77±2,79
45	0,864±0,047	0,543±0,020	0,124±0,004	918,80±70,05	0,681±0,013	60,14±1,52
60	1,011±0,028	0,580±0,011	0,109±0,015	963,69±124,76	0,658±0,031	42,36±5,18
75	1,061±0,022	0,592±0,010	0,093±0,003	954,92±119,78	0,685±0,031	36,65±0,69
90	1,150±0,021	0,607±0,014	0,071±0,002	983,17±43,55	0,685±0,007	32,76±3,55
105	1,178±0,029	0,625±0,026	0,058±0,008	1050,90±102,80	0,668±0,006	23,52±0,19
120	1,219±0,010	0,633±0,005	0,066±0,005	1008,81±87,42	0,676±0,001	19,71±0,24

Tabla 6.11 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 2 horas

t(min)	ΔM	x_t^w	x_t^{ss}	V(mm^3)	e	F_{max}
0	0	0,404±0,011	0,225±0,038	706,18±9,53	0,703±0,060	129,33±9,53
15	0,262±0,037	0,549±0,015	0,107±0,023	871,65±8,99	0,682±0,002	48,16±1,97
30	0,319±0,020	0,585±0,021	0,104±0,001	996,76±5,29	0,683±0,024	38,02±3,53
45	0,369±0,028	0,623±0,027	0,082±0,002	997,79±75,98	0,709±0,004	34,39±4,08
60	0,408±0,043	0,630±0,022	0,064±0,008	1033,43±70,49	0,694±0,019	30,67±3,77
75	0,428±0,007	0,640±0,009	0,055±0,009	1059,57±93,63	0,668±0,046	23,02±0,93
90	0,450±0,018	0,662±0,014	0,051±0,014	1112,91±90,68	0,644±0,014	17,65±2,44
105	0,492±0,024	0,681±0,043	0,044±0,004	1102,56±33,54	0,668±0,008	15,62±2,65
120	0,516±0,017	0,659±0,011	0,039±0,003	1087,05±1,95	0,649±0,019	12,68±1,74

Tabla 6.12 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 4 horas

t(min)	ΔM	x_t^w	x_t^{ss}	V(mm^3)	e	F_{max}
0	0	0,467±0,019	0,224±0,029	826,95±8,64	0,716±0,043	99,42±8,65
15	0,146±0,035	0,586±0,007	0,099±0,012	1037,51±47,01	0,666±0,030	32,31±7,87
30	0,217±0,057	0,628±0,009	0,083±0,013	1101,68±49,17	0,646±0,021	24,09±6,39
45	0,220±0,090	0,648±0,033	0,067±0,002	1091,29±55,67	0,624±0,062	16,69±2,36
60	0,246±0,090	0,626±0,014	0,069±0,028	1096,20±53,46	0,635±0,051	15,86±1,62
75	0,269±0,054	0,656±0,017	0,049±0,002	1140,70±53,87	0,615±0,026	13,30±1,81
90	0,288±0,045	0,665±0,016	0,042±0,005	1119,29±66,81	0,614±0,025	12,71±2,59
105	0,285±0,041	0,682±0,008	0,039±0,005	1190,47±83,09	0,631±0,016	10,83±1,78
120	0,330±0,034	0,679±0,034	0,036±0,002	1129,76±63,63	0,634±0,022	10,58±0,76

Tabla 6.13 Incremento de masa, contenido en humedad (kg agua/kg), contenido en sólidos solubles (kg ss /kg), volumen (mm^3), excentricidad (e) y F_{max} (N) en cocción sobre garbanzos rehidratados 16 horas

t(min)	ΔM	x_t^w	x_t^{ss}	V(mm^3)	e	F_{max}
0	0	0,598±0,011	0,177±0,006	1015,74±3,05	0,670±0,086	76,47±2,05
15	0,033±0,026	0,626±0,003	0,076±0,009	1069,52±53,98	0,642±0,040	25,36±2,86
30	0,068±0,011	0,639±0,015	0,068±0,004	1106,96±56,00	0,606±0,043	19,95±1,88
45	0,100±0,016	0,660±0,004	0,053±0,005	1097,81±9,39	0,617±0,020	17,80±0,29
60	0,099±0,014	0,697±0,014	0,050±0,005	1125,68±29,79	0,663±0,010	15,71±0,86
75	0,120±0,014	0,662±0,023	0,043±0,003	1136,76±35,25	0,624±0,041	13,77±1,55
90	0,139±0,019	0,678±0,021	0,039±0,003	1169,32±59,12	0,605±0,033	11,48±0,63
105	0,135±0,017	0,685±0,008	0,035±0,003	1153,21±33,14	0,640±0,020	11,18±1,60
120	0,165±0,015	0,705±0,018	0,032±0,006	1168,23±50,32	0,616±0,030	9,51±0,45

Como se puede observar, no existen prácticamente diferencias en cuanto a la excentricidad de los garbanzos durante la cocción, independientemente de la rehidratación previa sufrida. En cambio, el tiempo de rehidratación sí parece tener una influencia en el volumen de las semillas, alcanzando los garbanzos sin una previa rehidratación un menor volumen para un tiempo de cocción de 120 minutos. Las semillas rehidratadas durante 4 y 16 horas, tienen un comportamiento semejante en cuanto al volumen alcanzado, para tiempos de cocción a partir de 45 minutos.

A partir de los datos experimentales se calcularon las variaciones en la masa total, en la masa de agua y en la masa de sólidos solubles usando las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3, ya definidas en anteriores apartados del presente documento. Los resultados obtenidos se han representado en la figura 6.26, con el fin de comprobar la ecuación general del balance de masas.

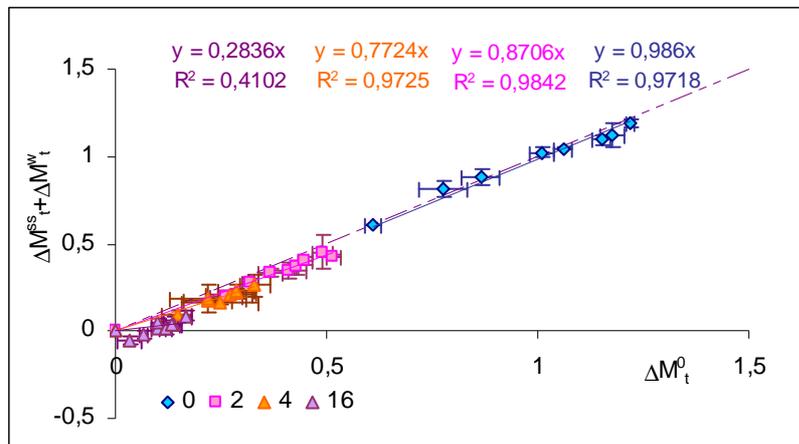


Figura 6.26 Comprobación de la ecuación general del balance de masa durante la operación de cocción aplicada a garbanzos secos (◆) y rehidratados durante 2 (■), 4 (▲) y 16 horas (△)

Puede observarse que únicamente en el caso de los garbanzos secos la variación en la masa total que sufren las muestras durante la cocción coincide con la variación en la masa de agua y sólidos solubles. Conforme aumenta el tiempo de rehidratación al que han sido sometidos los garbanzos antes de la cocción, aumenta el desajuste entre la variación en la masa total y la variación en agua y sólidos solubles, siendo mayor la diferencia entre la pendiente de la recta ajustada y la unidad para tiempos de remojo previo crecientes. El incremento en la masa de agua y sólidos solubles toma un valor menor al correspondiente para la masa total. Este hecho está en total consonancia con el comportamiento observado en las semillas de garbanzo durante el proceso de rehidratación, desviándose de la recta de pendiente la unidad a tiempos de remojo crecientes (figura 6.7). Cambios conformacionales y de agregación en las moléculas de almidón durante la operación de rehidratación que deriven en una hidrólisis de las mismas y por tanto en una modificación en la masa de este componente durante la operación de cocción podrían explicar esta tendencia.

En las figuras 6.27 y 6.28 se ha representado la evolución en la razón másica de agua (kg agua/kg ms) y sólidos solubles (kg ss/kg ms) durante el proceso de cocción para las muestras de garbanzo con 0, 2, 4 y 16 horas de remojo previo.

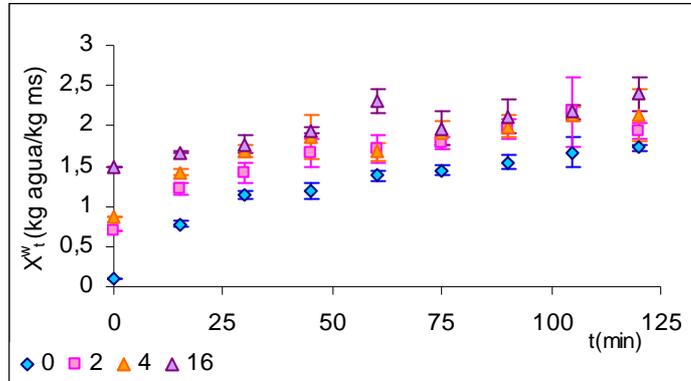


Figura 6.27 Evolución de la razón másica de agua (kg agua/kg ms) durante el proceso de cocción de garbanzos secos (◆) y rehidratados durante 2 (◻), 4 (▲) y 16 horas (△)

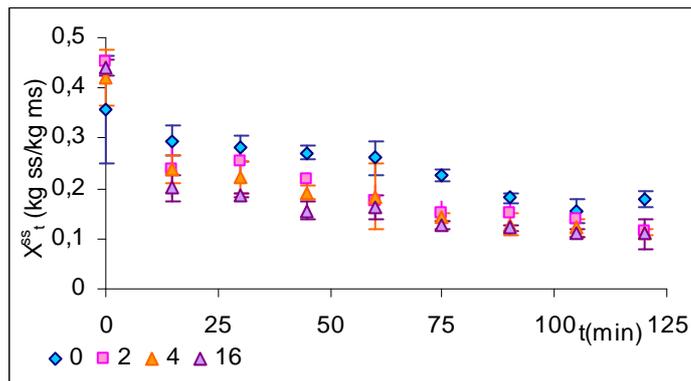


Figura 6.28 Evolución de la razón másica de sólidos solubles (kg ss/kg ms) durante el proceso de cocción de garbanzos secos (◆) y rehidratados durante 2 (◻), 4 (▲) y 16 horas (△)

Puede observarse que la ganancia de agua y la pérdida de sólidos solubles que habían empezado durante la etapa de rehidratación, persisten durante la cocción. En la figura 6.29 se ha representado la evolución de las ganancias y/o pérdidas tanto de masa de agua como de sólidos solubles durante la cocción de garbanzos crudos y rehidratados previamente 2, 4 y 16 horas.

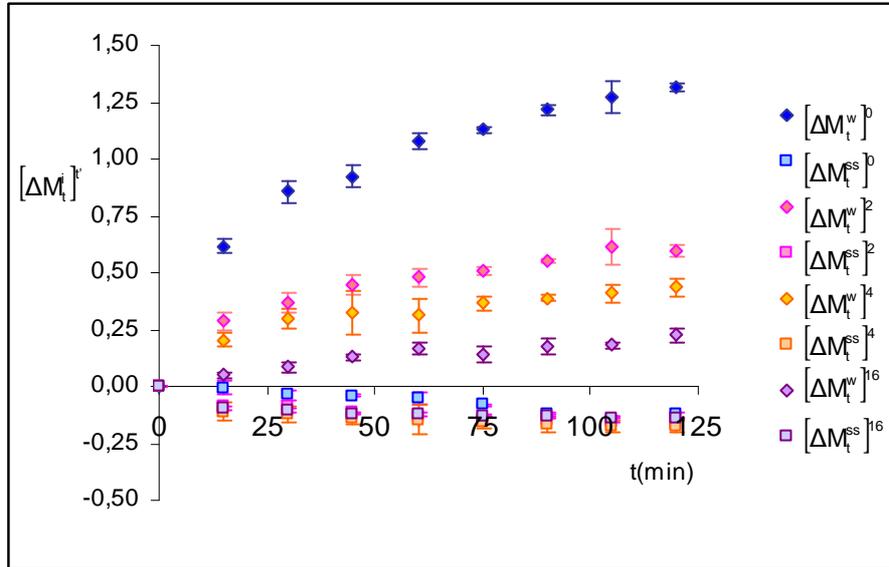


Figura 6.29 Incremento de masa de agua y sólidos solubles para garbanzo crudo ($[\Delta M_t^w]^0$ (◆), $[\Delta M_t^{ss}]^0$ (■)), y rehidratado previamente durante 2 horas ($[\Delta M_t^w]^2$ (◆), $[\Delta M_t^{ss}]^2$ (■)), 4 horas ($[\Delta M_t^w]^4$ (◆), $[\Delta M_t^{ss}]^4$ (■)) y 16 horas ($[\Delta M_t^w]^{16}$ (◆), $[\Delta M_t^{ss}]^{16}$ (■))

Si bien la ganancia de agua es menor cuanto mayor es el tiempo de rehidratación previo, la pérdida de solutos es aparentemente la misma para tiempos mayores a 90 minutos de cocción. Para tiempos de cocción de menos de 90 minutos, el garbanzo crudo y rehidratado durante 2 horas tienen una menor pérdida de solutos que el garbanzo rehidratado durante 4 y 16 horas. Sin embargo, un análisis estadístico mediante un ANOVA factorial, revela diferencias significativas para la pérdida de masa de solutos en función tanto del tiempo de rehidratación previo como del tiempo de cocción para un nivel de confianza del 99%, por separado pero no se revelaron diferencias significativas en la interacción entre los dos factores. En cambio, para un nivel de confianza del 95%, la interacción entre el tiempo de rehidratación y el tiempo de

cocción sí resultó estadísticamente significativa respecto a la variable incremento de masa de sólidos solubles. El gráfico de análisis de interacciones e intervalos de confianza para un nivel de confianza del 99% se muestra en la figura 6.30, mientras que el análisis ANOVA referido se muestra en la tabla 6.14. Mediante un Contraste Múltiple de Rango para el incremento en masa de sólidos solubles frente al tiempo de cocción, resultó que, a partir de un tiempo de cocción igual o superior a 75 minutos, para un nivel de confianza del 99%, no existían diferencias significativas entre los grupos, esto es, a partir de 75 minutos de cocción, el grupo de datos es homogéneo.

Tabla 6.14 *Tabla de Análisis de la Varianza para el incremento en masa de sólidos solubles en función del tiempo de rehidratación previo, el tiempo de cocción y la interacción entre ambos para un nivel de confianza del 99%*

Análisis de la Varianza paraDMss - Sumas de Cuadrados de Tipo III					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:t red	0,0684555	3	0,0228185	41,03	0,0000
B:t coc	0,0716986	7	0,0102427	18,42	0,0000
INTERACCIONES					
AB	0,0168234	21	0,000801116	1,44	0,1343
RESIDUOS					
	0,0350374	63	0,000556149		
TOTAL (CORREGIDO)					
	0,192651	94			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

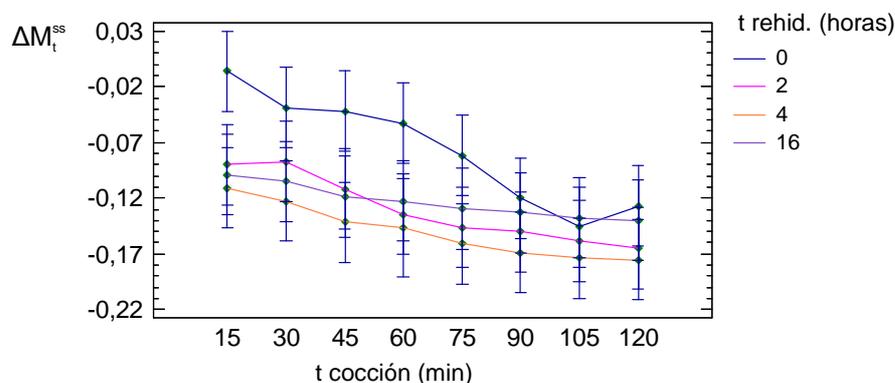


Figura 6.30 Gráfico de interacción para el análisis ANOVA Factorial, (intervalo de confianza del 99%) con el incremento de masa de sólidos solubles como variable dependiente y el tiempo de rehidratación y tiempo de cocción (minutos) como variables independientes. Se muestran los intervalos LSD

Tanto las ganancias como las pérdidas totales son mayores cuando no existe una rehidratación previa que cuando sí que la hay, puesto que en el proceso de rehidratación se han producido cambios estructurales que alteran el flujo de sólidos solubles en el posterior proceso de cocción, como puede ser la absorción de agua por parte del almidón. En el garbanzo que no ha sido rehidratado previamente, esta absorción de agua se realiza más rápidamente que en el proceso de rehidratación a temperatura ambiente, debido, probablemente, a la diferencia de temperatura de los procesos. Además, se observa una menor pérdida de sólidos solubles en la cocción sin rehidratación previa. En cambio, tal y como se muestra en las figuras 6.27 y 6.28, estas diferencias en cuanto al incremento en masa de agua y solutos, no se ven reflejadas en el valor final de composición en garbanzo rehidratado previamente, no afectando el tiempo de rehidratación previa al resultado final en cuanto a razón másica de agua y sólidos solubles. En términos

de ganancia de agua, se podría decir que los garbanzos que han estado menos tiempo en rehidratación necesitan ganar más agua para llegar al nivel de equilibrio, al cual se llega antes para 4 y 16 horas de rehidratación que para garbanzo crudo o rehidratado 2 horas.

En la figura 6.31 (a, b, c y d) se presentan las curvas fuerza-deformación en cocción de garbanzo rehidratado durante 0, 2, 4 y 16 horas.

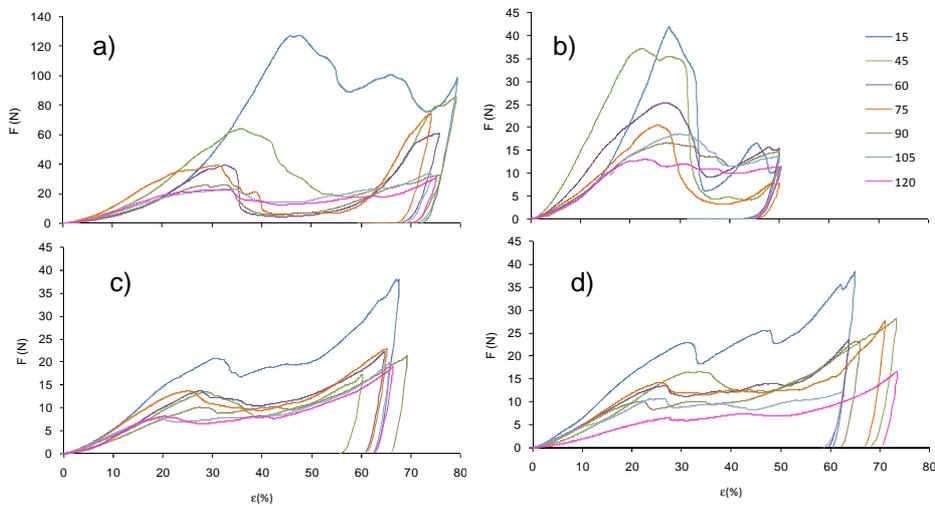


Figura 6.31 Curvas fuerza (N)-deformación (%) en cocción de garbanzo crudo (a); rehidratado durante 2 (b), 4 (c) y 16 horas (d)

En la figura 6.32 se ha representado la evolución durante la cocción de la fuerza máxima obtenida en los ensayos de compresión de las diferentes muestras crudas y rehidratadas durante 2, 4 y 16 horas.

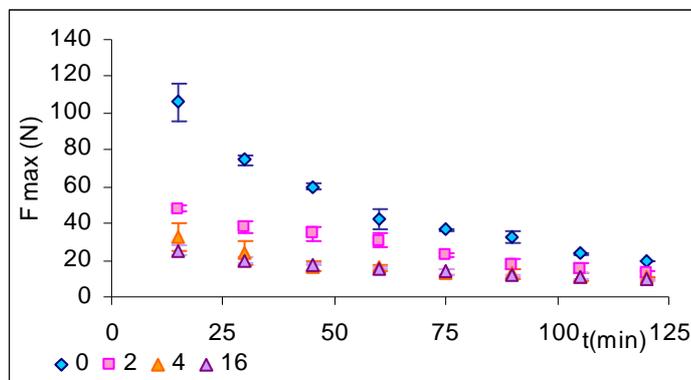


Figura 6.32 Evolución de la fuerza máxima (N) durante la cocción de garbanzos secos (◆) y rehidratados durante 2 (◻), 4 (▲) y 16 horas (△)

Puede observarse en todos los casos que al avanzar el proceso de cocción se produce una disminución del valor de la fuerza máxima, que refleja el ablandamiento que sufre la semilla. El valor mínimo de la fuerza máxima (máximo ablandamiento de las semillas) se ve afectado por el tiempo de rehidratación hasta que éste alcanza el valor de 4 horas, lo que indica que la cinética más lenta de ganancia de agua que se observa al aumentar el tiempo de rehidratación previa (figuras 6.27 y 6.28) resulta favorable en la textura del garbanzo rehidratado y cocido (posiblemente permite que tengan lugar transiciones de fase relevantes). Las curvas correspondientes a muestras rehidratadas durante 4 y 16 horas aparecen prácticamente solapadas a partir de los 45 minutos de cocción, lo que indica que el efecto que la cocción tiene sobre la textura es máximo en garbanzos que han sido rehidratados 4 horas. Se realizó un análisis estadístico de varianza ANOVA de factores múltiples, para un nivel de confianza del 99%. En la tabla 6.15 se muestra el resumen de dicho análisis y en la figura 6.33 se muestra el gráfico de intervalos LSD para el factor tiempo de rehidratación. El análisis ANOVA, encontró que los factores tiempo de rehidratación,

tiempo de cocción y su interacción tenían efecto estadísticamente significativo en la fuerza máxima de la semilla durante la cocción.

Tabla 6.15 *Tabla resumen de análisis de varianza ANOVA factorial para la variable F máxima (N) con tiempo de rehidratación y tiempo de cocción como factores*

Análisis de la Varianza para Fmax-Sumas de Cuadrados de Tipo III					
Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente -F	P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:t rehid	17620,8	3	5873,6	515,86	0,0000
B:t coc	15324,5	7	2189,21	192,27	0,0000
INTERACCIONES					
AB	7667,57	21	365,122	32,07	0,0000
RESIDUOS	728,57	64	11,386		
TOTAL (CORREGIDO)	41341,5	95			

Los cocientes F están masados en el error cuadrático medio residual

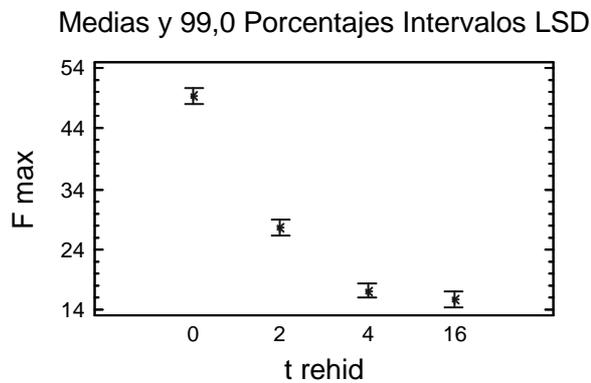


Figura 6.33 *Gráfico de análisis ANOVA para la fuerza máxima (N) en relación al tiempo de remojo para garbanzo crudo y rehidratado 2, 4 y 16 horas para un intervalo de confianza del 95%*

El tiempo de cocción requerido para garbanzo que no ha sido sometido previamente a un proceso de rehidratación sería de aproximadamente 100 minutos, mientras que, en el otro extremo, los

garbanzos rehidratados durante 4-16 horas tendrían un tiempo de cocción óptimo estimado de alrededor de 75 minutos. Estos valores son semejantes a los obtenidos por otros autores para cocción de distintas variedades de garbanzo procedente de Turquía (Coskuner y Karababa, 2003). Mayores tiempos de rehidratación o de cocción no introducen cambios significativos en la fuerza máxima y por tanto, en el ablandamiento de la semilla.

En vista de los resultados observados, podría resultar óptimo un tratamiento consistente en una cocción durante 100 minutos sin rehidratación previa, o un tratamiento de remojo durante 4 horas más 75 minutos de cocción, mediante los cuales se llega al mismo nivel de humedad y terneza en el garbanzo. Sin embargo, se ha demostrado que la cocción durante más de 30 minutos sin un proceso de hidratación previa, disminuye el valor nutritivo de las proteínas en legumbres (Shimelis y Rakshit, 2007). Altos tiempos de cocción a alta temperatura se ha demostrado que reducen el valor nutritivo y la disponibilidad de ciertos aminoácidos esenciales en legumbres (Alajaji y El-Adawy, 2006), además de producir importantes pérdidas en vitaminas y minerales (Chau *et al.*, 1997).

Con todo lo comentado a lo largo de este apartado, y según los resultados obtenidos, se podría aconsejar un tiempo de rehidratación óptimo de 4 horas con un tiempo de cocción de 75 minutos, siendo estos tiempos semejantes a los obtenidos como óptimos por Klamczynska *et al.* (2001) (110 minutos para garbanzo no rehidratado y 70 minutos para garbanzo con un remojo previo de 24 horas).

6.2.5 Análisis de los puntos críticos y las etapas de cambio en las operaciones de rehidratación y cocción: matriz del proceso

Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores del presente documento, el análisis SAFES de productos y procesos exige la identificación y definición de puntos críticos y etapas de cambio.

Se considera como un punto crítico, aquel instante del proceso en el que se produce una modificación relevante de alguna característica del producto (aparición o desaparición de una fase o un componente) o de la forma en que éste está sufriendo los cambios (aparición o desaparición de un flujo de algún componente, modificación de los mecanismos responsables de los flujos de masa...) (Fito *et al.*, 2007a).

Los períodos comprendidos entre dos puntos críticos permiten definir las etapas de cambio. Una etapa de cambio es aquella etapa del proceso en la cual ocurre solo un cambio significativo en sus propiedades (Fito *et al.*, 2007a). De acuerdo con esta definición, una operación básica (definida de forma tradicional) puede estar integrada por una o más etapas de cambio. El análisis de un proceso por etapas de cambio facilita el análisis sistemático de los cambios que se van produciendo en el producto. La representación de las etapas de cambio que integran un proceso en forma de diagrama de flujo configura lo que en adelante denominaremos diagrama de flujo SAFES.

De acuerdo a lo comentado en el apartado 6.2.2 del presente documento de tesis, para el proceso de rehidratación en garbanzo se han identificado dos puntos críticos (120 y 240 minutos) que definen tres etapas de cambio. Estas tres etapas de cambio se caracterizan de la siguiente manera:

- Primera etapa de cambio o etapa de humectación y transición vítrea (Red₁).

Comprende desde el inicio del proceso hasta el primer punto crítico (t=120 minutos).

Durante esta primera etapa, el tejido empieza a ganar agua sin apenas perder sólidos solubles (figura 6.8c). El agua incorporada a las capas más externas del tejido, se empieza a difundir hacia el interior, apareciendo un frente húmedo de avance. Este agua se retiene fundamentalmente en la cubierta de la semilla. En estudios realizados sobre el efecto barrera de la cubierta en garbanzo, se ha encontrado que hasta una humedad de aproximadamente 0,60 kg agua/kg ms la absorción de agua por la semilla está gobernada, fundamentalmente, por la cubierta, mientras que para valores superiores son los cotiledones (y el almidón albergado en ellos) los que controlan esta absorción (Sayar *et al.*, 2001). Además, en estudios sobre la composición de las los diferentes estratos en legumbres, Klamczynska *et al.* (2001) encontraron que, mientras que las capas más internas del garbanzo están mayoritariamente compuestas por almidón, la capa externa está compuesta por proteínas, por lo que el modo de absorción de agua será diferente en las capas más externas que en las más internas del garbanzo.

En el estudio de absorción de agua por parte del garbanzo realizado en la presente tesis doctoral, este valor de humedad del 60% se encuentra para tiempos de rehidratación de entre 90-120 minutos. Por lo tanto, se podría decir que en esta primera etapa es la absorción de agua por parte de la cubierta la que gobierna el proceso. Esto no impide que parte del agua que absorbe la semilla difunda a través de la cubierta hacia los cotiledones, en forma de frente de avance de humedad, provocando un hinchamiento de los gránulos de almidón y un

reblandecimiento del garbanzo (figura 6.8 a). Además, la incorporación de agua se traduce en un aumento del volumen celular y, en consecuencia, en un aumento del volumen del garbanzo (figura 6.6b).

- Segunda etapa de cambio o etapa de aparición de fase líquida (Red₂)

Comprende la etapa que va desde t=120 minutos a t=240 minutos.

Al comienzo de esta etapa, se ha alcanzado un nivel de humedad suficiente para que alguno de los componentes (sólidos solubles que estuvieran insolubilizados en el garbanzo seco, proteínas o almidón) empiecen a solubilizarse, de tal forma que puede aparecer un flujo de sólidos solubles desde el interior hacia el exterior del producto. El frente de humedad definido continúa avanzando hasta llegar prácticamente al centro de la semilla.

Durante esta etapa, las muestras continúan ganando agua, el volumen de las células continúa aumentando y, en consecuencia, aumenta también el volumen del garbanzo. Esto, al igual que ocurre durante la primera etapa, provoca un reblandecimiento del garbanzo.

- Tercera etapa de cambio o fase de equilibrado (Red₃)

Comprende el tiempo de remojo a partir de los 240 minutos.

Durante esta etapa, y a pesar de que el frente de humedad ya ha alcanzado prácticamente el centro de las semillas, éstas continúan ganando agua y perdiendo sólidos solubles, aunque a menor velocidad que en la etapa anterior. Debido a esto, se calificó anteriormente este frente de humedad como “dinámico” puesto que varía no solo en longitud y volumen sino que también en composición. Puesto que todos los componentes han dejado ya de estar en estado vítreo, el

ablandamiento se producirá a una menor velocidad en comparación con las dos etapas anteriores (figura 6.8a), siendo la terneza del garbanzo prácticamente constante a partir de 360 minutos de rehidratación, hasta llegar al equilibrio composicional, que se estima a los 960 minutos de remojo.

Durante la operación de cocción de garbanzo previamente rehidratado, únicamente se ha definido una etapa de cambio, al no haber hallado puntos críticos dentro de la operación.

-Etapas de cambio (Coc₁).

Las características de la etapa de cocción vendrán dadas por el tiempo previo de deshidratación al que se haya sometido el garbanzo. En este caso, y puesto que se ha definido como óptimo un tiempo de rehidratación de 4 horas, se realizará el análisis para la etapa de cocción de garbanzo previo remojo de 4 horas. Durante la cocción de garbanzo previamente rehidratado, se produce una ganancia de agua no muy elevada (en contraste con lo que ocurría durante la rehidratación) durante los primeros 30 minutos de cocción. Al mismo tiempo, se produce una solubilización y posterior lixiviación de ciertos componentes que pueden degradar parcialmente durante la cocción (degradación de celulosa y hemicelulosa en hidratos de carbono simples) (Vidal-Valverde *et al.*, 2000; Zia-ur-Rehman y Shah, 2004); lo que se traduce en una disminución de los sólidos solubles presentes en el tejido. Estas variaciones hacen que se produzca un ablandamiento en el tejido hasta los 45 minutos de cocción.

De acuerdo con los aspectos comentados anteriormente, el diagrama de flujo SAFES quedaría como se indica en la figura 6.34, suponiendo un tiempo de remojo de 4 horas y un tiempo de cocción de 60 minutos.

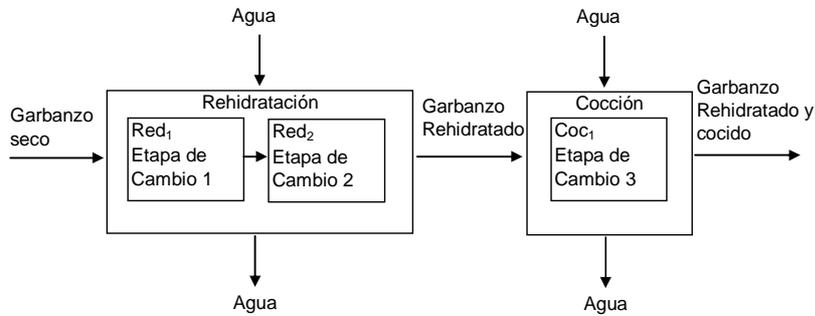


Figura 6.34 Diagrama de flujo SAFES para los procesos de rehidratación y cocción de garbanzo

Como se ha explicado en el apartado 1.5 de la introducción, el método SAFES se basa en el diseño de matrices que permiten la descripción de productos considerando aspectos físicos, químicos y estructurales y el análisis sistemático de los cambios asociados a una etapa de cambio (Fito *et al.*, 2007a).

El conjunto de matrices descriptivas, transformadas y de cambio calculadas para cada una de las corrientes (matrices descriptivas y transformadas) y etapas de cambio (matrices de cambio) definen la matriz del proceso. En las figuras 6.35 y 6.36 se ha representado el diagrama de flujo SAFES, que incluye las matrices descriptivas y transformadas asociadas a cada corriente y la matriz del proceso analizado en el presente trabajo, respectivamente.

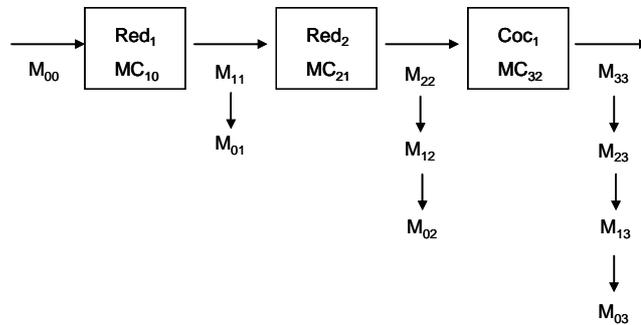


Figura 6.35 Diagrama de flujo SAFES del proceso de rehidratación y cocción de garbanzo. Se presentan las matrices descriptivas y transformadas asociadas a cada corriente

$M_{0,0}$	$M_{0,1}$	$M_{0,2}$	$M_{0,3}$
$MC_{1,0}$	$M_{1,1}$	$M_{1,2}$	
$MC_{2,0}$	$MC_{2,1}$	$M_{2,2}$	$M_{2,3}$
$MC_{3,0}$		$MC_{3,2}$	$M_{3,3}$

Figura 6.36 Matriz del proceso para la aplicación de la metodología SAFES para la rehidratación y cocción de garbanzo

6.2.6. Construcción de las matrices descriptivas y de cambio

Una vez realizado el análisis SAFES de fases y componentes, el siguiente paso en la resolución del presente ejemplo de aplicación es la construcción de matrices descriptivas, transformadas y de cambios.

En el proceso de remojo de garbanzos, como se ha estudiado en apartados anteriores del presente capítulo de tesis doctoral, el garbanzo se corresponde con un sistema heterogéneo que no puede ser evaluado tan solo por un valor medio de una determinada propiedad. Se ha

demostrado que durante el remojo el garbanzo se puede dividir en dos partes claramente diferenciadas: la que queda por delante del frente de avance de humedad y la que queda por detrás. También se ha demostrado que estas dos partes pueden tener características diferentes en cuanto a composición y propiedades. Es por ello que parece obligatorio el uso de una metodología de análisis sistemática en el estudio de las características del producto durante el proceso estudiado.

En el presente apartado del documento de tesis doctoral, se desarrollará un ejemplo de aplicación de la metodología SAFES para sistemas heterogéneos. En este caso, se analizarán las diferencias en cuanto a composición y propiedades de las dos partes diferentes que componen el garbanzo remojado durante 120 y 240 minutos.

A partir de datos experimentales medios obtenidos para el garbanzo, se construye la matriz descriptiva de la semilla de garbanzo seco ($M_{0,0}$) (figura 6.37). El proceso de cálculo completo se presenta en el Anexo A4. Teniendo en cuenta que el garbanzo remojado durante 120 minutos tiene dos partes (la húmeda y la seca), cuyas masas relativas han sido cuantificadas experimentalmente (tabla 6.10), es posible establecer la ecuación 6.10 tomando las propiedades matemáticas de las matrices descriptivas según la metodología SAFES.

$$M_{1,1} = M_{0,0} \cdot \frac{m_{seca}}{[M_0^0]^t} + M_{húmeda} \cdot \frac{m_{húmeda}}{[M_0^0]^t} \quad (6.10)$$

Donde $M_{húmeda}$ refleja la composición de la parte húmeda como una matriz descriptiva de dicha parte y $M_{0,0}$ refleja la matriz descriptiva del garbanzo seco. Las relaciones másicas están obtenidas a partir de la tabla 6.10 y se aplican con el objetivo de referir las matrices a la misma base para poder realizar el cálculo. Para realizar los cálculos de los volúmenes específicos de cada fase, se partió de los cálculos de

porcentaje de volumen seco y húmedo para cada tiempo de remojo realizados en el presente trabajo (tabla 6.5).

En el presente ejemplo, se ha calculado la matriz descriptiva de la parte húmeda del garbanzo (figura 6.39) a partir de la matriz descriptiva del garbanzo seco ($M_{0,0}$) y de la matriz descriptiva del garbanzo obtenida con valores de composición promedio ($M_{1,1}$) (figura 6.38), mediante la ecuación 6.6.

$M_{0,0}$		FASES							LE
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total	
Agua	Líquido		0,000					0,000	20,000
	Adsorbido	0,058		0,024	0,000			0,082	
	Gomoso								
	Vitreo								
	Cristal								
	Gas						0,000	0,000	
	TOTAL	0,058	0,000	0,024	0,000			0,000	0,082
Sólidos Solubles	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido			0,000				0,000	
	Gomoso				0,000			0,000	
	Vitreo				0,113			0,113	
	Cristal				0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,000	0,000	0,113	0,113			0,113	
Almidón	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso			0,229	0,000			0,229	
	Vitreo			0,000	0,157			0,157	
	Cristal			0,000	0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,000	0,229	0,157	0,386			0,386	
Proteína	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,233			0,000			0,233	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,233	0,000	0,000	0,000			0,233	
Grasa	Líquido					0,000		0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso					0,054		0,054	
	Vitreo					0,000		0,000	
	Cristal					0,000		0,000	
	Gas								
	TOTAL					0,054		0,054	
Fibra	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,132			0,000			0,132	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,132	0,000	0,000	0,000			0,132	
GAS									
TOTAL		0,423	0,000	0,253	0,270	0,054	0,000	1,000	
VOLUMEN		0,259	0,000	0,164	0,166	0,060	0,127	0,775	
PRESIÓN		101300							
TEMPERATURA		298							

Figura 6.37 Matriz descriptiva del garbanzo seco ($M_{0,0}$)

Estudio de la rehidratación y cocción en garbanzo

M _{1,1}		FASES							
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total	LE
Agua	Líquido		0,277					0,277	20,000
	Adsorbido	0,038		0,042	0,000			0,081	
	Gomoso								
	Vitreo								
	Cristal								
	Gas						0,000	0,000	
	TOTAL	0,038	0,277	0,042	0,000			0,000	0,358
Sólidos Solubles	Líquido		0,119					0,119	
	Adsorbido			0,000				0,000	
	Gomoso				0,000			0,000	
	Vitreo				0,047			0,047	
	Cristal				0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,119	0,000	0,047				0,166
Almidón	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso			0,099	0,000			0,099	
	Vitreo			0,000	0,103			0,103	
	Cristal			0,000	0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,000	0,099	0,103				0,202
Proteína	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,153			0,000			0,153	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,153	0,000		0,000				0,153
Grasa	Líquido					0,000		0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso					0,036		0,036	
	Vitreo					0,000		0,000	
	Cristal					0,000		0,000	
	Gas								
	TOTAL					0,036		0,036	
Fibra	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,086			0,000			0,086	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,086	0,000		0,000				0,086
GAS									
TOTAL		0,277	0,396	0,141	0,149	0,036	0,000	1,000	
VOLUMEN		0,173	0,330	0,088	0,092	0,040	0,006	0,775	
PRESION		101300							
TEMPERATURA		298							

Figura 6.38 Matriz descriptiva en término promedio del garbanzo rehidratado durante 120 minutos (M_{1,1})

M ₁ (húmedo)		FASES							
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total	LE
Agua	Líquido		0,277					0,277	20,000
	Adsorbido	0,014		0,033	0,000			0,047	
	Gomoso								
	Vitreo								
	Cristal								
	Gas						0,000	0,000	
	TOTAL	0,014	0,277	0,033	0,000			0,000	0,324
Sólidos Solubles	Líquido		0,119					0,119	
	Adsorbido			0,000				0,000	
	Gomoso				0,000			0,000	
	Vitreo				0,000			0,000	
	Cristal				0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,119	0,000	0,000				0,119
Almidón	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso			0,005	0,000			0,005	
	Vitreo			0,000	0,038			0,038	
	Cristal			0,000	0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,000	0,005	0,038				0,043
Proteína	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,057			0,000			0,057	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,057	0,000		0,000				0,057
Grasa	Líquido					0,000		0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso					0,013		0,013	
	Vitreo					0,000		0,000	
	Cristal					0,000		0,000	
	Gas								
	TOTAL					0,013		0,013	
Fibra	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,032			0,000			0,032	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,032	0,000		0,000				0,032
GAS									
TOTAL		0,103	0,396	0,037	0,038	0,013	0,000	0,588	
VOLUMEN		0,034	0,330	0,001	0,003	0,007	0,062	0,775	
PRESIÓN		101300							
TEMPERATURA		298							

Figura 6.39 Matriz transformada para la parte húmeda del garbanzo rehidratado durante 120 minutos ($M_{húmeda}$)

Como se puede apreciar en las figuras 6.38 y 6.39, la parte húmeda de garbanzo hidratado 120 minutos presenta diferencias en cuanto a composición y características con respecto a la parte seca y a la media. Posee una mayor cantidad de agua y una menor cantidad de sólidos solubles probablemente debido a la solubilización de algunos componentes durante el remojo. Además, algunos de los componentes presentes han cambiado su estado de agregación como resultado de la absorción de agua durante el remojo. Estas diferencias se pueden

relacionar con diferencias en parámetros de calidad, como el ablandamiento de la semilla, tal y como se ha comprobado en apartados anteriores del presente capítulo.

Tal y como se realizó en garbanzo rehidratado durante 120 minutos, se obtuvo la matriz descriptiva media del garbanzo rehidratado durante 240 minutos ($M_{2,2}$) (figura 6.40). El proceso de cálculo se muestra en el Anexo A4.

$M_{2,2}$		FASES							
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total	LE
Agua	Líquido		0,389					0,389	20,000
	Adsorbido	0,034		0,053	0,000			0,087	
	Gomoso								
	Vitreo								
	Cristal								
	Gas						0,000	0,000	
	TOTAL	0,034	0,389	0,053	0,000			0,000	0,476
Sólidos Solubles	Líquido		0,099					0,099	
	Adsorbido			0,000				0,000	
	Gomoso				0,000			0,000	
	Vitreo				0,023			0,023	
	Cristal				0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,099	0,000	0,023				0,122
Almidón	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso			0,086	0,000			0,086	
	Vitreo			0,000	0,075			0,075	
	Cristal			0,000	0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,000	0,086	0,075				0,161
Proteína	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,134			0,000			0,134	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,134	0,000		0,000				0,134
Grasa	Líquido					0,000		0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso					0,031		0,031	
	Vitreo					0,000		0,000	
	Cristal					0,000		0,000	
	Gas								
	TOTAL					0,031		0,031	
Fibra	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,076			0,000			0,076	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,076	0,000		0,000				0,076
GAS									
TOTAL		0,243	0,488	0,139	0,098	0,031	0,000	1,000	
VOLUMEN		0,152	0,430	0,087	0,061	0,034	0,005	0,769	
PRESIÓN		101300							
TEMPERATURA		298							

Figura 6.40 Matriz descriptiva en término promedio del garbanzo rehidratado durante 240 minutos ($M_{2,2}$)

Mediante la ecuación 6.6 y tal y como se realizó para garbanzo rehidratado durante 120 minutos, se calculó la matriz descriptiva de la parte húmeda del garbanzo rehidratado. La matriz resultante se muestra en la figura 6.41.

M ₂ (240 húmedo)		FASES							Total	LE
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas			
Agua	Líquido		0,389					0,389	20,000	
	Adsorbido	0,024		0,046	0,000			0,070		
	Gomoso									
	Vitreo									
	Cristal									
	Gas						0,000	0,000		
	TOTAL	0,024	0,389	0,046	0,000			0,000	0,459	20,000
Sólidos Solubles	Líquido		0,099					0,099		
	Adsorbido			0,000				0,000		
	Gomoso				0,000			0,000		
	Vitreo				0,000			0,000		
	Cristal				0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL		0,099	0,000	0,000				0,099	
Almidón	Líquido		0,000					0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso			0,039	0,000			0,039		
	Vitreo			0,000	0,044			0,044		
	Cristal			0,000	0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL		0,000	0,039	0,044				0,083	
Proteína	Líquido		0,000					0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso	0,087			0,000			0,087		
	Vitreo	0,000			0,000			0,000		
	Cristal	0,000			0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL	0,087	0,000		0,000				0,087	
Grasa	Líquido					0,000		0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso					0,020		0,020		
	Vitreo					0,000		0,000		
	Cristal					0,000		0,000		
	Gas									
	TOTAL					0,020		0,020		
Fibra	Líquido		0,000					0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso	0,049			0,000			0,049		
	Vitreo	0,000			0,000			0,000		
	Cristal	0,000			0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL	0,049	0,000		0,000				0,049	
GAS										
TOTAL		0,160	0,488	0,086	0,043	0,020	0,000	0,798		
VOLUMEN		0,151	0,430	0,086	0,060	0,034	0,005	0,767		
PRESIÓN		101300								
TEMPERATURA		298								

Figura 6.41 Matriz transformada para la parte húmeda del garbanzo rehidratado durante 240 minutos ($M_{húmeda}$)

En las figuras 6.39 y 6.41 se puede observar el dinamismo del frente húmedo de avance, siendo diferente la composición de la parte húmeda correspondiente al garbanzo rehidratado durante 120 y 240

minutos, con un mayor contenido en agua y menor en sólidos solubles en este último.

Prosiguiendo con el análisis del proceso de remojo de garbanzo mediante la metodología SAFES, se realizó el análisis de la primera etapa de cambio en remojo reflejadas en la figura 6.34.

Para el análisis de la primera etapa de cambio (Red1), se calculó la matriz transformada media del garbanzo rehidratado durante 120 minutos ($M_{0,1}$). Para ello, se multiplicó la matriz descriptiva media $M_{1,1}$ por un factor de relación entre la masa de garbanzo rehidratado durante 120 minutos y el garbanzo seco. Con esto, se obtuvo la matriz transformada que se muestra en la figura 6.42.

M _{0,1}		FASES							Total	LE
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas			
Agua	Líquido		0,421					0,421	20,000	
	Adsorbido	0,058		0,064	0,000			0,123		
	Gomoso									
	Vitreo									
	Cristal									
	Gas						0,000	0,000		
	TOTAL	0,058	0,421	0,064	0,000			0,000	0,544	20,000
Sólidos Solubles	Líquido		0,181					0,181		
	Adsorbido			0,000				0,000		
	Gomoso				0,000			0,000		
	Vitreo				0,071			0,071		
	Cristal				0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL		0,181	0,000	0,071				0,252	
Almidón	Líquido		0,000					0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso			0,150	0,000			0,150		
	Vitreo			0,000	0,156			0,156		
	Cristal			0,000	0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL		0,000	0,150	0,156				0,307	
Proteína	Líquido		0,000					0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso	0,232			0,000			0,232		
	Vitreo	0,000			0,000			0,000		
	Cristal	0,000			0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL	0,232	0,000		0,000				0,232	
Grasa	Líquido					0,000		0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso					0,054		0,054		
	Vitreo					0,000		0,000		
	Cristal					0,000		0,000		
	Gas									
	TOTAL					0,054			0,054	
Fibra	Líquido		0,000					0,000		
	Adsorbido									
	Gomoso	0,131			0,000			0,131		
	Vitreo	0,000			0,000			0,000		
	Cristal	0,000			0,000			0,000		
	Gas									
	TOTAL	0,131	0,000		0,000				0,131	
GAS										
TOTAL		0,422	0,602	0,215	0,227	0,054	0,000	1,520		
VOLUMEN										
PRESIÓN					101300					
TEMPERATURA					298					

Figura 6.42 Matriz transformada para garbanzo rehidratado 120 minutos en referencia al garbanzo crudo (M_{0,1})

Según las propiedades de la metodología SAFES es posible obtener la matriz de cambios (MC) de una determinada etapa de cambio, mediante la diferencia entre la matriz transformada y la matriz descriptiva del punto inicial: $MC_{1,0}=M_{0,1}-M_{0,0}$. Así, se calculó la matriz de cambios para la primera etapa de cambio (figura 6.43).

Estudio de la rehidratación y cocción en garbanzo

MC _{1,0}		FASES							
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total	LE
Agua	Líquido		0,421					0,421	20,000
	Adsorbido	0,000		0,041	0,000			0,041	
	Gomoso								
	Vitreo								
	Cristal								
	Gas						0,000	0,000	
	TOTAL	0,000	0,421	0,041	0,000			0,000	0,462
Sólidos Solubles	Líquido		0,181					0,181	
	Adsorbido			0,000				0,000	
	Gomoso				0,000			0,000	
	Vitreo				-0,042			-0,042	
	Cristal				0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,181	0,000	-0,042				0,139
Almidón	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso			-0,079	0,000			-0,079	
	Vitreo			0,000	-0,001			-0,001	
	Cristal			0,000	0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL		0,000	-0,079	-0,001				-0,080
Proteína	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	0,000			0,000			0,000	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	0,000	0,000		0,000				0,000
Grasa	Líquido					0,000		0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso					0,000		0,000	
	Vitreo					0,000		0,000	
	Cristal					0,000		0,000	
	Gas								
	TOTAL					0,000		0,000	
Fibra	Líquido		0,000					0,000	
	Adsorbido								
	Gomoso	-0,001			0,000			-0,001	
	Vitreo	0,000			0,000			0,000	
	Cristal	0,000			0,000			0,000	
	Gas								
	TOTAL	-0,001	0,000		0,000				-0,001
GAS								0,520	
TOTAL		-0,001	0,602	0,038	0,043	0,000	0,000	0,520	
VOLUMEN									
PRESIÓN					101300				
TEMPERATURA					298				

Figura 6.43 Matriz de cambios para la primera etapa de cambio (MC_{1,0}) definida en el proceso de remojo de garbanzo

En la figura 6.43 se puede observar cómo existe una entrada de casi un 50% de la masa original en agua, además de un incremento de un 14% en sólidos solubles. Estos sólidos solubles provienen del almidón que puede haber solubilizado y pasado a la fracción líquida.

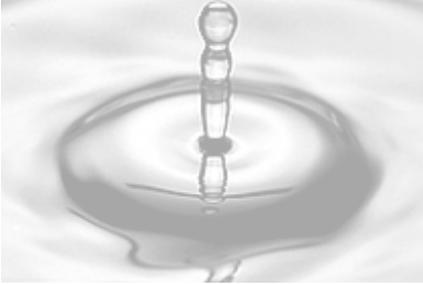
6.3 Conclusiones

1. En estudios de rehidratación en garbanzo, el análisis SAFES ha permitido detectar 2 puntos críticos (2 y 4 horas de remojo) y recomienda estudiar el proceso de rehidratación en 3 etapas de cambio.
2. La incorporación de agua a las capas más externas de la semilla de garbanzo, y la difusión de la misma hacia el interior del tejido en forma de frente húmedo de avance es el principal fenómeno responsable de los cambios que sufre el producto durante la operación de rehidratación.
3. El avance del frente húmedo induce transiciones de fase y cambios de forma y tamaño en las células del tejido y de los gránulos del almidón, que están íntimamente relacionados con las características texturales de la semilla rehidratada, así como con los cambios macroscópicos de forma y aspecto observados en la semilla.
4. El análisis de las propiedades mecánicas del garbanzo durante su rehidratación a partir de experimentos de punción, ha permitido establecer relaciones entre las propiedades mecánicas a bajas deformaciones y las características de la cubierta de la semilla.
5. El análisis microestructural (Cryo-SEM) realizado ha permitido establecer una relación entre el avance del frente húmedo observado microestructuralmente y el observado macroscópicamente mediante la diferenciación de aquellas células dentro y fuera del frente de avance de humedad.

6. Los experimentos de cocción de las semillas rehidratadas durante diferentes tiempos han permitido establecer que durante esta etapa persiste la humectación y lixiviación de agua y sólidos solubles iniciada durante el proceso de rehidratación. La cinética de ambos fenómenos se ve afectada por el tiempo que la semilla haya estado sometida al proceso de rehidratación y determina la posibilidad de que tengan lugar cambios que afecten la textura del producto obtenido al final del proceso.
7. El análisis de las propiedades mecánicas de las semillas rehidratadas y cocidas ha puesto de manifiesto que el ablandamiento máximo se consigue con 4 horas de rehidratación y 75 minutos de cocción, siendo ésta la combinación óptima de tiempos para ambos procesos.



7. ESTUDIO DE LAS RELACIONES AGUA-MATRIZ-
SOLUTO EN TEJIDO DE YUCA (*Manihot sculenta*)



7.1 Introducción

7.1.1 La yuca como alimento básico

La yuca (*Manihot esculenta* Crantz) junto con el maíz, la caña de azúcar y el arroz, constituyen las fuentes de energía más importantes en las regiones tropicales del mundo (Ceballos, 2002). Originaria de América del Sur (Olsen y Schaal, 2001), la yuca se extiende actualmente por África, Asia y América Latina, formando parte fundamental de la alimentación de más de mil millones de personas (FAO/FIDA, 2000).

Debido a su capacidad de adaptación a condiciones ambientales adversas, esta especie es de gran importancia socioeconómica para los agricultores con acceso a tierras marginales y pocas alternativas de producción, y consumidores de pocos recursos económicos. Esta raíz no solo representa un alimento básico para muchas familias de escasos recursos, sino que también ofrece muy buenas oportunidades para la alimentación animal, y además, es utilizada como materia prima para fines industriales, tanto en el sector alimentario como en otros.

En el ámbito internacional, la demanda de productos alternativos de yuca se encuentra en crecimiento dado que la población de origen latino y su capacidad de consumo han aumentado en los últimos años en los países desarrollados, y con ello, el interés de comerciantes por productos étnicos. La yuca puede convertirse en materia prima básica de una variedad de productos elaborados, contribuyendo eficazmente al crecimiento en la demanda de esta raíz.

Por otra parte, y dado que las raíces de yuca son altamente perecederas, su procesado y transformación es fundamental para su

futuro, puesto que permite obtener productos más estables y con un mayor valor añadido.

7.1.2. Descripción de la raíz de yuca

El principal valor económico del cultivo de yuca, sin duda alguna, depende de sus raíces. Esto es debido a su capacidad de reserva de almidones, lo que constituye a la raíz como el órgano de almacenamiento de energía de la planta. Externamente, las partes que se distinguen en las raíces tuberosas de una planta adulta de yuca son: la porción tuberosa propiamente dicha, y en su extremo superior, el cuello o pedúnculo, mediante el cual las raíces tuberosas permanecen unidas a tallo. Desde el cuello hasta el inicio de la raíz tuberosa, la raíz permanece fibrosa.

Los tejidos que componen una raíz tuberosa son, sucesivamente, de la parte externa hacia el interior, la cáscara, la pulpa y las fibras centrales (figura 7.1).

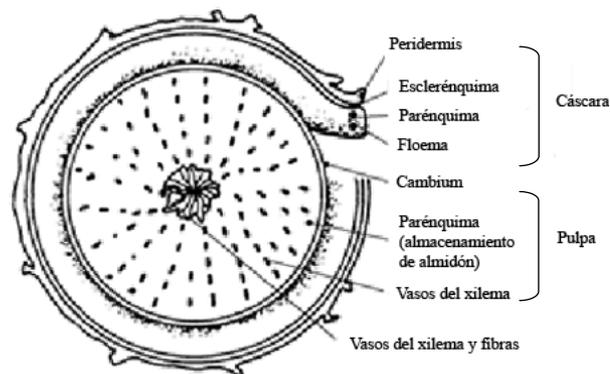


Figura 7.1 Corte transversal de una raíz tuberosa de yuca (Domínguez et al., 1983)

La cáscara está compuesta por la peridermis y la corteza. La primera la forman células de corcho (súber) muertas que envuelven la superficie de la raíz. Puede presentar una coloración que va desde el blanco o crema hasta el café claro y el marrón oscuro, característica que es utilizada en la identificación de cultivares. Por debajo de la peridermis se encuentra la corteza o capa cortical (felodermis). Este es un tejido de 1 a 2 mm de espesor, cuyo color varía desde el blanco, el crema, hasta el rosado, y donde se encuentran comprimidos los tejidos del floema, que contienen las más altas concentraciones del tejido cianogénico.

La pulpa constituye la parte utilizable de la raíz y, por lo tanto, es el tejido de mayor relevancia económica. Es una masa sólida compuesta principalmente por tejido secundario del xilema derivado del cambium, conformada por células parenquimáticas. El cambium del que se derivan los tejidos de la pulpa, se encuentra en su parte más externa separando la pulpa de la corteza. Las células del parénquima que conforma gran parte de la pulpa de la raíz de la yuca, contiene de uno a numerosos amiloplastos, dentro de los cuales se va acumulando el almidón en forma de gránulos más o menos esféricos y de tamaño variable, oscilando entre 2 y las 30 micras.

En el centro de la raíz hay filas de vasos duros de xilema y esclerénquima, los cuales forman las fibras centrales de la raíz, cuya dureza, longitud y anchura son características varietales de relevancia económica, pues afectan principalmente a la calidad culinaria y al aspecto de las raíces cuando son cocinadas para el consumo humano.

7.1.3 Composición química y valor nutritivo de la raíz de yuca.

Los resultados del análisis nutricional de la raíz de yuca son, por lo regular, muy constantes, habiendo cambios menores asociados a la variedad de yuca, la edad de la planta a la cosecha y las condiciones ambientales (Gil y Buitrago, 2002).

La raíz de yuca está compuesta básicamente por agua (60%-65%) y carbohidratos (32%-37%), constituídos principalmente por azúcares y almidón. Este último representa la mayor parte de estos carbohidratos, constituyendo el 80% del extracto no nitrogenado según Gil y Buitrago (2002), y el 96% según Ceballos y de la Cruz (2002), siendo, por tanto, el principal componente de la materia seca de la raíz.

Una de las principales características asociadas a la raíz de yuca es su bajo contenido en proteína cruda y aminoácidos. Se considera notable, por ejemplo, su deficiencia en los aminoácidos esenciales metionina, cistina y triptófano. En cambio, contienen en exceso, arginina, ácido aspártico y ácido glutámico en comparación con los aminoácidos restantes. Este bajo nivel de proteína puede tener un efecto indeseable en el sustento de millones de personas que dependen de la yuca, que pueden enfrentarse al riesgo de una deficiencia proteica crónica (Ceballos *et al.*, 2006). Aproximadamente, el 50% de la proteína de la raíz corresponde a proteína verdadera (nitrógeno proteico), mientras el otro 50% o más está constituido por aminoácidos en forma libre (ácidos aspártico y glutámico) y por componentes no proteicos, entre los cuales destacan los nitritos, nitratos y compuestos cianogénicos. Aunque la mayoría de las variedades comerciales muestran contenidos de proteína que fluctúan entre el 2% y el 4% (sobre una base seca) se han encontrado variedades con niveles mayores del 10% (Gil y Buitrago, 2002).

Los estudios realizados en cuanto al contenido en vitaminas de la raíz de yuca no resultan del todo claros. Mientras que según Gil y Buitrago (2002) el contenido en vitaminas de las raíces de yuca es mínimo, existiendo trazas de vitamina C y betacaroteno o provitamina A, para Chávez *et al.* (2005) la raíz de yuca es una valiosa fuente de caroteno. Según este autor, este caroteno contenido en la yuca puede ayudar a aliviar deficiencias crónicas en vitamina A en poblaciones humanas.

La yuca, al igual que la mayoría de los cultivos de raíz, contienen pequeñas cantidades de vitaminas del grupo B (tiamina y riboflavina), que son suficientes para complementar la ingesta alimentaria normal (Gil y Buitrago, 2002). Al igual que otras raíces y tubérculos, la yuca contiene cantidades considerables de fibra alimentaria que, aunque presenta pequeñas variaciones de acuerdo con la variedad de la planta y la edad de la raíz, sus valores no son superiores al 1,5% (Gil y Buitrago, 2002).

El contenido en minerales está entorno al 1,5% - 2,5% (Ceballos y de la Cruz, 2002). Chávez-Méndez *et al.*, en 1998 encontraron un contenido medio en sodio, para 600 genotipos en yuca, de 1230 mg/kg, 330 mg de Al/kg y 230 mg Fe/kg.

Todos los cultivos de raíz tienen un contenido muy bajo de lípidos, encontrándose en una concentración mínima en el caso de la raíz de yuca. Estos lípidos son, principalmente, lípidos estructurales de la membrana celular, que aumentan la integridad de las células, ofrecen resistencia a las contusiones, ayudan a reducir el pardeamiento enzimático y tienen escasa importancia nutricional (Mondy y Mueller, 1977).

Existen también varios compuestos secundarios en los tejidos de la raíz, como los polifenoles, involucrados en el deterioro fisiológico después de la cosecha, y los taninos.

Dentro de la raíz de yuca, el mayor porcentaje de proteína, grasa, fibra y minerales (ceniza) se registra en la corteza, mientras que los carbohidratos se localizan en la pulpa, existiendo pues diferencias nutricionales entre las distintas partes de la raíz (Gil y Buitrago, 2002).

7.1.4 Aspectos antinutricionales de la yuca: contenido en ácido cianhídrico (HCN)

Uno de los aspectos más relevantes en la utilización de la yuca es la presencia del glucósido cianogénico llamado linamarina. Este glucósido, en presencia de una enzima, principalmente la linamarasa, y de ácidos, se hidroliza produciendo ácido cianhídrico en dosis que pueden ser desde inocuas hasta mortales. Esta reacción ocurre de manera espontánea en los tejidos descompuestos de la planta o en el tracto digestivo de los animales (Ojo y Deane, 2002).

La concentración de glucósidos cianógenos aumenta desde el centro del tubérculo hacia fuera (Bruijn, 1973), siendo generalmente, el contenido de cianuro mayor en la cáscara (corteza) de la raíz. Se encuentra también, aunque en menor cantidad, en las hojas y en otros órganos de la planta sin que se conozca alguna variedad de yuca que carezca de cianógenos (Ceballos y de la Cruz, 2002).

Las diferentes variedades de yuca cultivadas se clasifican, normalmente entre aquellas variedades denominadas “amargas” y la denominadas “dulces”. Normalmente, esta denominación referida al sabor de la raíz cruda, tiene una relación con el contenido en ácido cianhídrico (HCN) de la raíz. Así, una variedad de yuca puede ser amarga y altamente tóxica si el contenido en HCN es elevado (más de

100 µg de HCN/100 g) o puede ser dulce si éste es bajo (menos de 50 µg de HCN/100 g).

Los métodos convencionales de preparación culinaria de la yuca son efectivos para reducir el contenido de los cianógenos hasta niveles inocuos. Sin embargo, el consumo de raíces de una variedad amarga sin cocinarlas adecuadamente y cuando la dieta es carente en proteínas y yodo (condiciones que se dan en las hambrunas y en las guerras) puede dar lugar a una intoxicación por cianuro que afectaría seriamente la salud de la población consumidora. Rosling, en 1987, consideraba que una ingesta superior a 20 mg por 100 g de yuca resulta tóxica.

7.1.5 El almidón de yuca

El almidón, una de las sustancias de reserva dominantes en la naturaleza, puede hallarse como pequeños gránulos depositados en semillas, tubérculos y raíces de distintas plantas. Los gránulos de almidón están compuestos por dos polisacáridos: amilosa y amilopectina, siendo éste último el mayor componente.

Las características típicas del almidón de yuca son diferentes a las del obtenido a partir del maíz o la patata, lo que crea un nicho en el que ciertos procesos industriales pueden preferir la utilización de un almidón u otro.

El almidón de yuca contiene un pequeño porcentaje de sustancias grasas, comparado con los almidones de los cereales (maíz y arroz), los cuales contienen respectivamente, 0,6% y 0,8% (Ceballos y de la Cruz, 2002). Esta composición favorece al almidón de yuca, ya que estos lípidos forman un complejo con la amilosa, la cual, tiende a reprimir el hinchamiento y la solubilización de los gránulos de almidón.

Además, la presencia de sustancias grasas puede crear problemas por la tendencia a enranciarse durante el almacenamiento.

El promedio del contenido de amilosa en almidón de yuca, al igual que en el de arroz, es de 17%, en el de maíz de 26%, en el de patata de 24% y en el maíz ceroso, de menos de un 1%. El contenido de amilosa de los almidones está relacionado muy fuertemente con algunas de sus propiedades, como la resistencia a la retrogradación (Ceballos y de la Cruz, 2002).

El almidón de yuca gelatiniza como el almidón de arroz o de maíz ceroso, a temperaturas relativamente bajas (60-67°C); el pico máximo es alcanzado rápidamente, lo que implica que es un almidón fácil de cocinar y requiere menor consumo de energía durante su cocción. Además, tiene una tendencia baja a la retrogradación y produce un gel muy claro y estable (Ceballos y de la Cruz, 2002). En exceso de agua, gelatiniza a temperaturas por encima de 69°C, aunque la viscosidad de la pasta es inicialmente alta, ésta decae bruscamente con solubilización continuada y agitación por encima de 90°C. Con un subsiguiente enfriamiento no hay formación de gel. Este comportamiento del almidón de yuca lo hace conveniente tecnológicamente como sustrato para procesos hidrolíticos, pero inapropiado como sustituto para los almidones de cereales en procesos que requieren retrogradación.

7.1.6 Comercio y usos de la yuca

El grueso de los intercambios comerciales de la raíz de yuca, consiste en gránulos y trozos para la alimentación animal y el resto en almidón y harina para el consumo humano y usos industriales. El comercio de yuca fresca es bastante limitado debido a la voluminosidad

y carácter perecedero de las raíces, por ello, se reduce casi exclusivamente a intercambios entre países limítrofes. La mayor parte de la producción se consume en el país que la produce, es decir, es autoconsumida localmente y escasamente se exporta o importa. El reciente aumento de las poblaciones originarias de América Latina y el Caribe y de África en algunos países desarrollados ha dado lugar a la intensificación de la exportación de yuca fresca de esas regiones hacia América del Norte y Europa. El comercio de raíces frescas de yuca podría expandirse en el futuro, aunque para ello será necesario mejorar los métodos de manipulación para asegurar que las raíces de calidad lleguen a su destino.

La yuca se caracteriza por su gran diversidad de usos. De esta planta se aprovechan todos sus órganos para la elaboración de infinidad de productos y subproductos para la alimentación y nutrición animal y humana. A su vez, los tubérculos de yuca, principalmente su almidón, son un recurso que puede ser utilizado con fines industriales, que van desde la industria textil o papelera hasta la generación de energía renovable. El 25% de la producción mundial de yuca es utilizada en la fabricación de piensos para animales (FAO, 2006), siendo éste el segundo uso más importante de esta raíz a escala mundial.

7.2 Resultados y discusión

7.2.1 Caracterización fisicoquímica de la materia prima

Para caracterizar la materia prima utilizada, se determinó la humedad, la a_w y el contenido en sólidos solubles del tejido de cada una de las diferentes partes que conforman la raíz de yuca, como del tejido de yuca en su conjunto, tal y como queda definido en el apartado 3.1 de Materiales y Métodos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.1.

Tabla 7.1 *Propiedades fisicoquímicas del tejido de yuca fresca*

	x^w (kg agua/kg)	x^{ss} (kg ss/kg)	a_w
Capa exterior	0,792±0,002	0,067±0,0003	0,994±0,002
Parte Central	0,658±0,015	0,056±0,002	0,988±0,002
Médula	0,685±0,006	0,058±0,0003	0,992±0,0006
Global	0,724±0,086	0,057±0,006	0,988±0,002

Estos resultados indican la existencia de diferencias en la composición de las distintas partes de tejido de yuca, posiblemente debidas a la diferente estructura de las mismas. La parte central, más rica en almidón, presenta una menor humedad y a_w en comparación con la médula y la parte exterior. Este hecho muestra un perfil de humedades y a_w de sentido opuesto al del contenido en almidón, manifiesta que las diferentes partes del tejido de yuca no están en equilibrio entre ellas, existiendo una cierta compartimentación que impide el flujo de agua entre las mismas.

7.2.2 Estudio de la metodología para la determinación de humedad en tejido de yuca

En el presente trabajo, se analizaron diferentes métodos de determinación de humedad en yuca, con la finalidad de seleccionar el más adecuado para esta materia prima.

Se ensayaron tres métodos diferentes, descritos en el apartado 3.2.1 del presente documento, para cada parte del tejido de yuca. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.2.

Tabla 7.2 Resultados de la aplicación de los distintos métodos de análisis de humedad (kg agua/kg) en tejido de yuca fresca

	Capa exterior	Parte central	Médula	Global
105°C Normal	0,728±0,0006	0,642±0,014	0,710±0,013	0,658±0,009
105°C Doble	0,725±0,004	0,632±0,009	0,680±0,0004	0,656±0,002
70°C	0,738±0,008	0,616±0,019	0,650±0,059	0,664±0,004

La realización de un análisis estadístico de los resultados obtenidos (análisis de varianza ANOVA) estableció la no existencia de diferencias significativas entre los métodos estudiados para un nivel de confianza de un 95%. La figura 7.3, muestra para un nivel de confianza de un 95%, las medias y los intervalos LSD para la variable humedad en función del método. La figura 7.4 muestra para un nivel de confianza del 95%, las medias y los intervalos LSD para la variable humedad en función de la zona estudiada. De nuevo, aparecen diferencias en cuanto a la composición de las diferentes partes del tejido.

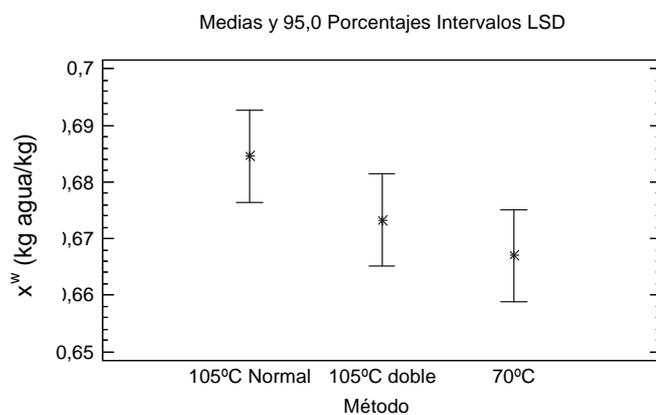


Figura 7.2 Medias e intervalos LSD para la variable humedad (kg agua/kg) según el método utilizado

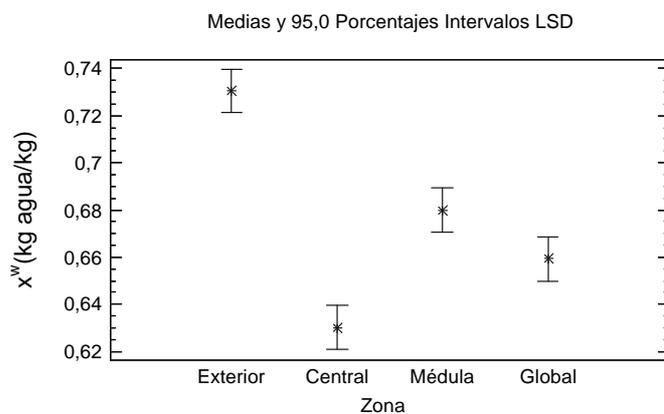


Figura 7.3 Medias e intervalos LSD para la variable humedad (kg agua/kg) para cada parte estudiada

7.2.3 Deshidratación por aire caliente a baja temperatura

Previo paso para el estudio de la adsorción de agua por el tejido de yuca, se realizó una deshidratación por aire caliente a baja temperatura (40°C) de láminas de yuca. Con la finalidad de evaluar el comportamiento del tejido durante la misma, se realizó un seguimiento en la evolución del peso, volumen y dimensiones de las muestras a lo largo del tiempo, hasta alcanzar peso constante.

El flujo de agua que tiene lugar durante el proceso de secado provoca variaciones de masa y de volumen en las muestras de yuca. Como se puede observar en la figura 7.4, todo incremento de volumen está asociado a un incremento de masa por lo que se puede considerar que la disminución de volumen durante el proceso está provocado, exclusivamente, por el flujo de agua entre la lámina de yuca y el aire. Estas variaciones de volumen pueden observarse en la figura 7.5, donde se aprecia una disminución más acusada del mismo al inicio del proceso, cuando las pérdidas de agua son mayores, y más lentamente después, a medida que disminuye también la velocidad de la pérdida de masa.

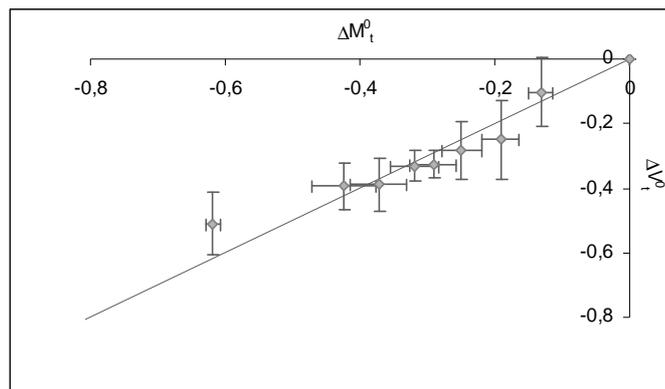


Figura 7.4 Relación incremento de masa-incremento de volumen durante el proceso de secado a 40°C de láminas de yuca

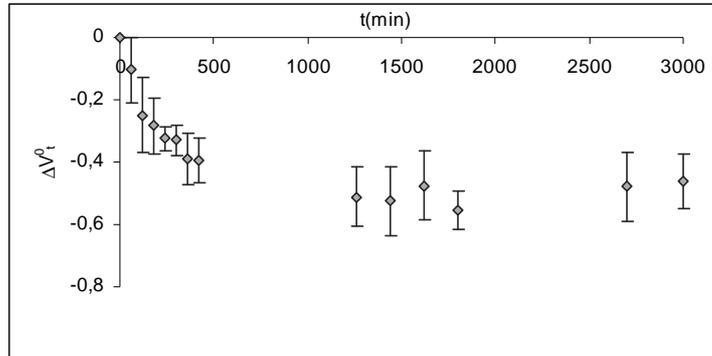


Figura 7.5 Variación de volumen de láminas de yuca durante el proceso de secado a 40°C

En la figura 7.6 se muestra el contenido relativo de humedad del sólido (kg agua/kg ms) en función del tiempo de secado. Dentro del secado de láminas de yuca, se puede observar una etapa inicial donde se produce una pérdida de agua de manera muy rápida (pendiente muy pronunciada), siendo este descenso más moderado (menor pendiente) en las horas posteriores hasta que finalmente se llega a la humedad de equilibrio con el ambiente ($X^w = 0,04$ kg agua/kg ms) a las 24 horas de deshidratación.

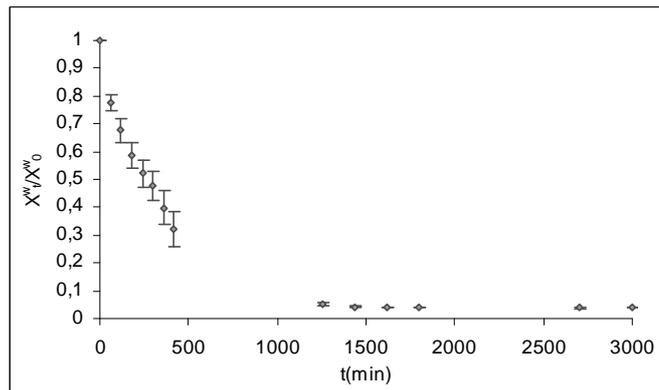


Figura 7.6 Variación de humedad de láminas de yuca (X^w/X_0) durante el proceso de secado a 40°C

7.2.4 Relaciones humedad-actividad de agua. Isotermas de sorción

7.2.4.1 Determinación de isotermas de adsorción y desorción de agua a 10°C, 30°C y 50°C

Las isotermas de sorción de agua, como se ha comentado anteriormente, representan la relación entre el contenido en agua de un alimento y su actividad de agua a una temperatura dada (Labuza y Hyman, 1998). El conocimiento de esta relación es esencial en la interpretación del comportamiento de un determinado tejido cuando es sometido a condiciones o procesos que impliquen un intercambio de agua con el ambiente.

En el presente estudio, se determinaron las isotermas de adsorción y desorción del tejido de yuca a 10°C, 30°C y 50°C. En la figura 7.7 se muestran las isotermas de desorción a 10°C, 30°C y 50°C, mientras que en la figura 7.9 se muestran las isotermas de adsorción de agua a 10°C, 30°C y 50°C.

Tal y como se ha comentando en apartados anteriores de la presente tesis doctoral, la grasa puede tener un efecto importante en cuanto a la forma de la isoterma de sorción de agua en alimentos. En el presente estudio, se representó la a_w frente al contenido en humedad de la matriz, es decir, del total sin el agua y sin grasa. Para este fin, se tomó como contenido en grasa de la yuca el promedio para 13 variedades dulces publicado por Padonou *et al.* (2005) (0,0056 kg lípidos/kg ms).

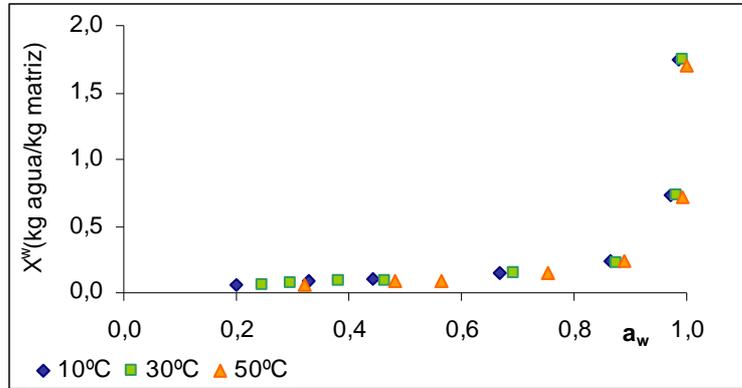


Figura 7.7 *Isotermas de desorción de agua en yuca a 10°C, 30°C y 50°C, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa*

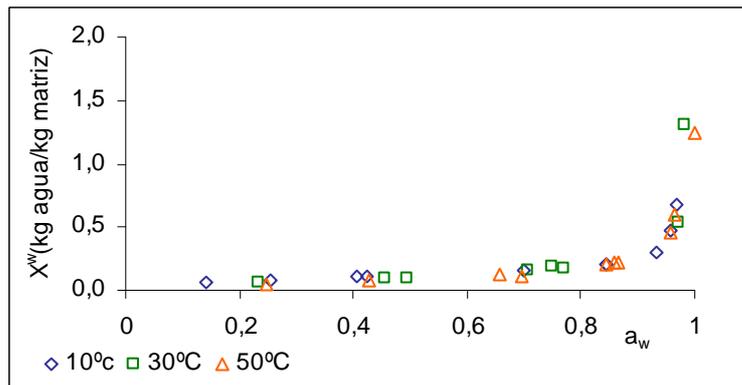


Figura 7.8 *Isotermas de adsorción de agua en yuca a 10°C, 30°C y 50°C, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa*

Las isotermas tanto de adsorción como de desorción obtenidas experimentalmente presentan la forma típica correspondiente al tipo III, dentro de la clasificación realizada en 1940 por Brunauer (Brunauer *et al.*, 1940). Este tipo de isotermas corresponde, normalmente, a productos que contienen algún tipo de sólido hidrosoluble (Rahman y Labuza, 2002).

Tanto en las isotermas de adsorción como en las de desorción, se pueden distinguir dos regiones claramente diferenciadas: una

primera región de baja humedad, que comprende un tramo de curva prácticamente horizontal desde $X^w=0,061$ kg agua/kg matriz hasta $X^w=0,210$ kg agua /kg matriz aproximadamente en el caso de las isotermas de adsorción de agua, y desde $X^w=0,066$ kg agua/kg matriz hasta $X^w=0,234$ kg agua/kg matriz para el caso de las isotermas de desorción, y que corresponde a a_w bajas, y un segundo tramo, prácticamente vertical, para a_w altas.

La forma casi horizontal de este primer tramo indica que en esta zona el agua está adsorbida en forma de monocapa, por lo que no tiene prácticamente movilidad, y su disponibilidad para las reacciones químicas está muy limitada. A medida que la humedad va incrementándose de manera muy sutil, la a_w sufre incrementos considerables, desde valores de 0,14 hasta 0,85 para el caso de las isotermas de adsorción y desde 0,20 hasta 0,89 para las isotermas de desorción de agua. Esta característica puede estar relacionada con la presencia de carbohidratos, principalmente almidón, en el tejido de yuca. Estos disponen de pocos puntos activos para retener agua, por lo que gran parte de la misma queda disponible para reaccionar, lo que explica el rápido deterioro de la raíz.

La segunda región que se distingue en las isotermas es aquella que abarca la zona de humedades desde 0,21 kg agua/kg matriz hasta 1,30 kg agua/kg matriz, que corresponden a a_w entre 0,85 y 0,98 para las isotermas de adsorción y la zona de humedad de entre 0,234 kg agua/kg matriz hasta 1,740 kg agua/kg matriz correspondiente a una a_w de entre 0,89 y 0,99, aproximadamente, para las isotermas de desorción. En esta zona, la movilidad del agua es cada vez mayor, por lo que al aumentar mínimamente la a_w en el producto, su humedad aumenta considerablemente, lo que aumenta el riesgo de contaminación en el producto, convirtiéndolo en fácilmente perecedero.

En general, hay que tener en cuenta que, debido al carácter exotérmico del fenómeno de adsorción, cabría esperar que un aumento de la temperatura se tradujera en una pérdida de humedad del producto en equilibrio con una humedad relativa dada, es decir en un acercamiento de la isoterma hacia el eje de la a_w o lo que es lo mismo, en un aumento de la a_w para el mismo contenido en humedad.

En la figura 7.7 se puede observar una mínima relación entre la temperatura de la isoterma y la forma de ésta en fenómenos de desorción de agua. Este mismo comportamiento se ha descrito para isotermas de otros productos con alto contenido en almidón como la patata dulce (Chen, 2002), para un intervalo de temperatura de entre 5°C y 50°C, o para productos derivados de la yuca, como el fufu y la tapioca (Sanni *et al.*, 1997), para un intervalo de 25°C a 45°C, donde se apreciaba que a mayor temperatura, la curva se acercaba al eje de abscisas.

El cambio que en una determinada isoterma se observa en la a_w a medida que varía el contenido en agua del alimento, es diferente si el agua se retira de éste (desorción) o se añade al mismo (adsorción). Este fenómeno, denominado histéresis, es un factor importante a tener en cuenta cuando se van a manejar productos con diferentes niveles de humedad. En las figuras 7.9, 7.10, y 7.11 se muestran las isotermas de adsorción y desorción para 10°C, 30°C y 50°C, respectivamente.

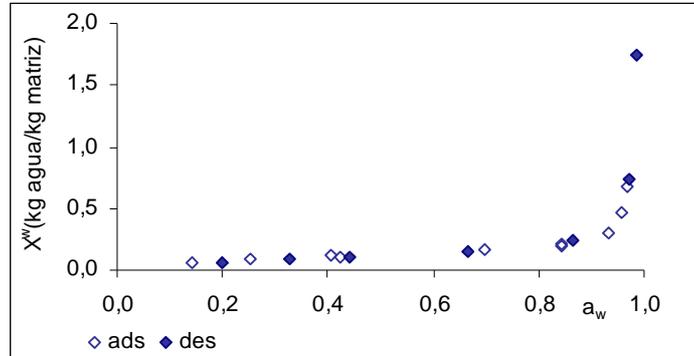


Figura 7.9 *Isoterma de adsorción (\diamond) y desorción de agua (\blacklozenge), a 10°C, en yuca, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa*

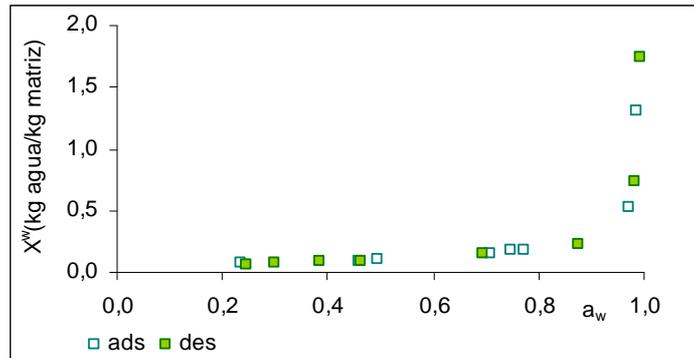


Figura 7.10 *Isoterma de adsorción (\square) y desorción de agua (\blacksquare), a 30°C, en yuca, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa*

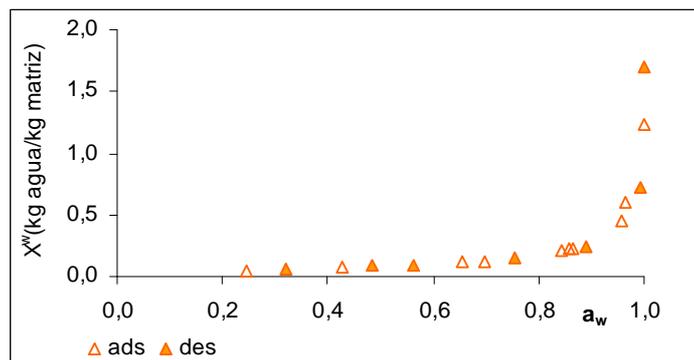


Figura 7.11 *Isoterma de adsorción (\triangle) y desorción de agua (\blacktriangle), a 50°C, en yuca, la humedad se representa como kg agua/kg ms sin grasa*

Se puede observar en los tres casos que ambas curvas prácticamente se superponen, quedando la de desorción ligeramente por encima de la de adsorción, formando un lóbulo de histéresis muy pequeño a 10°C, y prácticamente inexistente a 30°C y 50°C. Aunque los alimentos ricos en almidón han sido descritos como productos con una gran asa de histéresis hasta una $a_w=0,70$ (Rahman y Labuza, 2002), en este producto solo se da una cierta histéresis a una temperatura de 10°C, en consonancia con el hecho de que la histéresis total en un producto disminuye a medida que aumenta la temperatura de sorción (Rahman y Labuza, 2002). En la práctica, el fenómeno de histéresis puede tener importantes consecuencias, por ejemplo, en la producción de alimentos deshidratados que deben ser rehidratados antes de su comercialización es posible encontrarse con un producto cuya actividad de agua sea superior a la esperada, con el consiguiente peligro de deterioro.

7.2.4.2 Modelización de las isoterms de sorción de agua

Se realizó la modelización de las isoterms de adsorción y desorción de agua a 10, 30 y 50°C, mediante los modelos propuestos en el apartado 3.7.4 de Materiales y Métodos.

Con el objetivo de evaluar la bondad del ajuste de cada ecuación, se calculó el módulo medio de desviación en porcentaje, $p(\%)$, definido por la ecuación 7.1, donde X^w calc. representa la humedad (kg agua/kg matriz) obtenida de la aplicación del modelo para un determinado valor de a_w , X^w exp. representa el valor de humedad (kg agua/ kg ms) obtenida experimentalmente y n es el número de puntos de la isoterma tomados.

$$p = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{X^w \text{calc}_i - X^w \text{exp}_i}{X^w \text{exp}_i} \right|}{n} \cdot 100 \quad (7.1)$$

En la tabla 7.3 se muestran los parámetros definitorios de cada modelo obtenidos, así como la bondad del ajuste (R^2) y la desviación media del modelo respecto de los datos experimentales ($p(\%)$).

Tabla 7.3 Parámetros de los modelos aplicados, ajuste obtenido en la aplicación del modelo (R^2) y bondad del ajuste obtenido ($p(\%)$) para isotermas de adsorción y desorción de agua en yuca a 10, 30 y 50°C

B.E.T.	Desorción					Adsorción					
	X_{w0}	C	R^2	p(%)		X_{w0}	C	R^2	p(%)		
	10	0,051	-19,13	0,9759	50,25	0,050	-14,42	0,9457	65,58		
	30	0,044	-12,15	0,9802	71,14	0,043	-9,96	0,9757	39,79		
	50	0,032	-8,150	0,9821	22,10	0,031	-7,574	0,9818	21,95		
G.A.B.	X_{w0}	C	K	R^2	p(%)	X_{w0}	C	K	R^2	p(%)	
	10	0,055	-38,96	0,951	0,8882	16,14	0,052	-42,69	0,915	0,8041	16,54
	30	0,048	-20,87	0,953	0,9269	13,04	0,047	-11,199	0,960	0,9722	13,07
	50	0,041	-18,01	0,956	0,9679	12,98	0,037	-6,87	0,966	0,9597	12,93
Oswin	B	A	R^2	p(%)		B	A	R^2	p(%)		
	10	0,546	0,121	0,9597	18,42	0,373	0,121	0,979	9,91		
	30	0,513	0,107	0,9827	12,70	0,531	0,106	0,9652	13,32		
	50	0,432	0,090	0,9991	2,51	0,535	0,086	0,9857	6,62		
Henderson	A	k	R^2	p(%)		A	k	R^2	p(%)		
	10	1,751	27,208	0,9893	22,77	1,817	29,624	0,9735	14,55		
	30	1,634	25,264	0,9829	20,55	0,998	7,186	0,9729	19,77		
	50	1,139	16,371	0,9772	38,46	0,815	6,015	0,9579	19,04		
Iglesias	B	A	R^2	p(%)		B	A	R^2	p(%)		
	10	0,680	-1,080	0,961	27,66	0,561	-1,006	0,9906	16,68		
	30	0,707	-1,156	0,9463	26,30	0,641	-1,111	0,94	24,51		
	50	0,867	-1,338	0,91	32,03	0,897	-1,374	0,8919	24,68		
Caurie	A	r	R^2	p(%)		A	r	R^2	p(%)		
	10	20,979	1,816	0,9898	23,56	19,494	1,734	0,9706	16,33		
	30	23,649	1,868	0,986	21,97	23,301	1,847	0,9778	19,97		
	50	33,862	2,224	0,976	33,85	42,632	2,674	0,9152	18,17		
Halsey mod.	b	C	r	R^2	p(%)	b	C	r	R^2	p(%)	
	10	-0,034	5,6278	1,748	0,991	11,16	0,0166	-9,6077	2,0833	0,9788	10,32
	30	-0,034	5,6278	1,6974	0,9928	7,71	0,0166	-9,6077	1,8728	0,9943	7,95
	50	-0,034	5,6278	2,1563	0,995	6,68	0,0166	-9,6077	1,5662	0,9927	5,09

Como se puede apreciar a partir de los resultados presentados, los modelos de Oswin y Halsey modificada son los que mejor ajustan a los resultados experimentales de las isotermas de adsorción y de desorción, con pequeñas diferencias según la temperatura de la

isoterma. Por otro lado, los modelos de B.E.T. e Iglesias y Chirife dieron unos resultados muy pobres, probablemente (sobre todo en el caso del modelo de B.E.T.) debido a que es un modelo definido para describir la adsorción de agua en la zona de la monocapa, y en este caso ha sido aplicado a un rango de a_w muy amplio. Estos resultados concuerdan con los publicados para otro producto amiláceo como es la patata, donde se describen los modelos de B.E.T. (McLaughlin y Magee, 1998) y Henderson (Chen, 2002) como aquellos que daban un ajuste más pobre, mientras que los modelos de Oswin (Chen, 2002), G.A.B. (Wang y Brennan, 1991; McLaughlin y Magee, 1998) y Halsey (Chen, 2002) dan un mejor ajuste. Para productos derivados de la yuca como son el fufu y la tapioca, se ha hallado que, para un rango de temperaturas de entre 25°C y 45°C, el modelo de G.A.B. es el que mejor ajusta mientras que B.E.T. es el que peores resultados da (Sanni, *et al.*, 1997). En cambio, y contrariamente a lo publicado para patata y para derivados de la yuca, para un sistema almidón-agua, se ha encontrado que el modelo de G.A.B. no es un modelo adecuado para definir este tipo de sistemas (Viollaz y Rovedo, 1999).

Uno de los parámetros más importantes y con sentido físico que se pueden extraer a partir de la modelización de las isotermas de sorción de agua es el de humedad de monocapa, X_{w0} (kg agua/kg matriz), puesto que representa un agua fuertemente unida a lugares específicos, por lo que la cantidad de energía necesaria para eliminarla es muy elevada. Normalmente, se considera que la humedad de monocapa es el límite al cual puede llevarse a cabo un proceso de secado. Experimentalmente, esta humedad de monocapa se puede hallar a partir de varios modelos predictivos, tal y como se ha comentado en el capítulo 2 de la presente tesis doctoral. De entre todos estos modelos, los de B.E.T. y G.A.B. son los más utilizados y los que

permiten el cálculo de este parámetro de una forma más fiable. Experimentalmente, se ha encontrado que el valor de la humedad de monocapa de B.E.T. es siempre menor que el de G.A.B., mientras que la constante de energía de G.A.B. resulta siempre menor que la de B.E.T. (Timmermann, 2003), como se puede comprobar en el valor de los parámetro resultantes en el presente análisis.

En el presente estudio, se aprecia que los valores de monocapa difieren tanto para el modo de sorción de agua (adsorción o desorción) como para la temperatura de la isoterma, y el modelo empleado en su cálculo, estando entre 0,031 kg agua/kg matriz para la isoterma de adsorción a 50°C (B.E.T.) y los 0,055 kg agua/kg matriz para la isoterma de desorción a 10°C (G.A.B.). Así, se puede observar cómo a mayor temperatura menor es la humedad de monocapa de la isoterma, coincidiendo con los resultados obtenidos por otros autores para isothermas de patata (Wang y Brennan, 1991; McLaughlin y Magee, 1998; McMinn y Magee, 1999) y de derivados de yuca (Sanni *et al.*, 1997). Esto es, probablemente, debido a la disminución de adsorción de agua por parte de la matriz a temperaturas crecientes, lo que ya se ha comentado anteriormente en el presente documento. Además, considerando los cambios estructurales en los polímeros de almidón a temperaturas crecientes, se puede considerar que en estos polímeros, las interacciones por puentes de hidrógeno se reduce con un incremento en temperatura debido a una reducción de la disponibilidad de puntos activos para el enlace con agua, por lo que el contenido de agua en la monocapa disminuye (McLaughlin y Magee, 1998).

Además, los valores de humedad de monocapa son mínimamente mayores para la isoterma de desorción que para la de adsorción tanto si el cálculo se realiza mediante el modelo de B.E.T. como si se realiza mediante el modelo de G.A.B., siendo mucho mayor

la diferencia entre la humedad de monocapa para adsorción y desorción si se utiliza en su cálculo el modelo de G.A.B. Esto implica que, para un rango de a_w bajo, cercano a la monocapa, la yuca adsorberá una mayor cantidad de agua si proviene de yuca fresca, que si se trata de yuca previamente deshidratada. Este es un hecho que puede resultar de importancia en el procesado de la yuca, debido a que, en la mayoría de los casos, la yuca es un alimento que es deshidratado en origen para su conservación debido a su alta perecibilidad.

7.2.5 Análisis del efecto de la temperatura en el fenómeno de desorción de agua en yuca. Calor isostérico de desorción de agua

Tal y como se ha visto en anteriores apartados del presente capítulo de tesis doctoral, parece existir una relación entre la temperatura y ciertas características de las isothermas relacionadas con propiedades físicoquímicas y termodinámicas de la yuca. En el presente apartado se procederá a su análisis más pormenorizado, haciendo hincapié en las implicaciones que esta relación supone.

7.2.5.1 Humedad de monocapa

Como se ha podido observar en el apartado anterior del presente documento, parece existir una relación entre los valores de humedad de monocapa y la temperatura. Para corroborar este hecho, se representó, la humedad de monocapa calculada por B.E.T. y por G.A.B. frente a la inversa de la temperatura de la isoterma, para el proceso de adsorción y desorción de agua (figura 7.12).

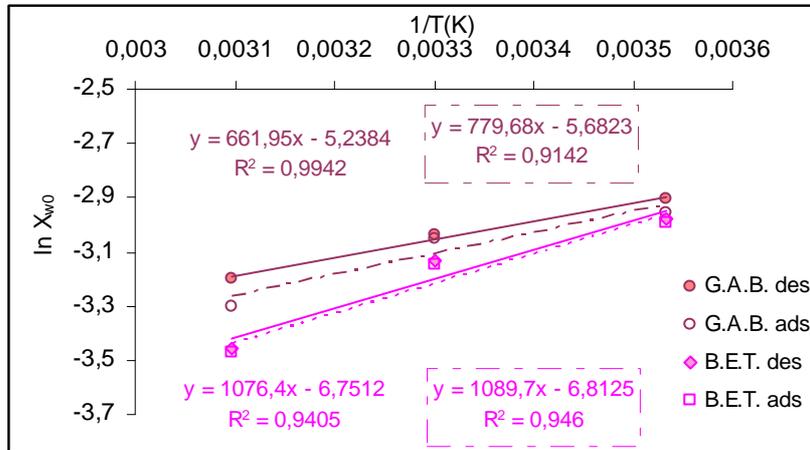


Figura 7.12 Logaritmo neperiano de la humedad de monocapa (kg agua/kg matriz) frente a la inversa de la temperatura (K), para el proceso de adsorción calculado por G.A.B. (○) y B.E.T. (◻) y para el proceso de desorción calculado por G.A.B. (●) y B.E.T. (◊), con sus respectivos ajustes lineales.

Se puede comprobar la clara relación existente entre la humedad de monocapa y la temperatura, hallándose en todos los casos un coeficiente de correlación (R) superior a 0,97. Además, queda patente que, mediante el modelo de B.E.T., prácticamente no existen diferencias en la humedad de monocapa obtenida de los procesos de adsorción y desorción y, por lo tanto, se podría decir que, según este criterio, no habría histéresis, al menos, a bajas a_w . Sin embargo, si para el cálculo de la humedad de monocapa se usa el modelo de G.A.B. sí se obtienen diferencias en cuanto a los valores para adsorción y desorción. Las mayores diferencias en cuanto a los valores de humedad de monocapa para adsorción y desorción se encuentran a mayor temperatura, en discrepancia con la primera aproximación realizada en el presente estudio.

Mediante una aproximación a la ecuación de Arrhenius (ecuación 7.2) es posible calcular la energía de activación del proceso (E_a kJ/mol).

$$\ln(X_{wo}) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7.2)$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales (8,314 kJ/kmol K).

La energía de activación del proceso calculada mediante la ecuación 7.2 para el modelo de B.E.T. resultó de -8949 kJ/kmol, mientras que la energía de activación para la humedad de monocapa calculada mediante la ecuación de G.A.B. fue de -5503 kJ/kmol.

7.2.5.2 Propiedades termodinámicas

La termodinámica es una de las aproximaciones usadas para entender las propiedades del agua y calcular los requerimientos de energía asociados con la transferencia de calor y masa en sistemas biológicos (Fasina, 2006).

Algunas propiedades termodinámicas pueden ser calculadas a partir de las isotermas de sorción. Algunas funciones termodinámicas usadas en el análisis del comportamiento respecto a la sorción de agua de sistemas biológicos incluyen el calor total de sorción, el calor de sorción, el diferencial de entropía, el diferencial de entalpía, la compensación entalpía-entropía, o la entalpía y entropía integrales (Fasina, 2006). Estas funciones son necesarias en el análisis de los requerimientos en energía en el proceso de deshidratación y para predecir los parámetros cinéticos en el fenómeno de sorción.

7.2.5.2.1 Calor de vaporización

El calor de vaporización es la energía requerida para transferir moléculas de agua del estado vapor a la superficie sólida y viceversa (Aviara y Ajibola, 2002). En procesos de adsorción y desorción es la energía necesaria para transferir moléculas entre la superficie sólida y el estado vapor, siendo, además, una medida del trabajo realizado por el sistema (Fasina *et al.*, 1999).

Este calor, puede ser estimado aplicando una modificación de la ecuación de Clasius-Clapeyron (ecuación 7.3) (Aviara y Ajibola, 2002).

$$\ln p^w = \frac{L}{h_{fg}} \ln p_0^w + C \quad (7.3)$$

Donde p^w es la presión de vapor de agua (N/m^2), p_0^w es la presión de vapor de saturación del agua (N/m^2), C es una constante, L/h_{fg} es la relación entre el calor de vaporización del agua en el material y el calor latente del vapor de agua.

En la figura 7.14 se muestra la representación del $\ln p^w$ frente a $\ln p_0^w$ para cada nivel de humedad en el proceso de desorción de agua en láminas de yuca. Mediante la ecuación 7.3 se calculó la relación $\frac{L}{h_{fg}}$ y la constante C para cada nivel de humedad.

El resultado obtenido y los ajustes de cada recta, se presentan en la tabla 7.4.

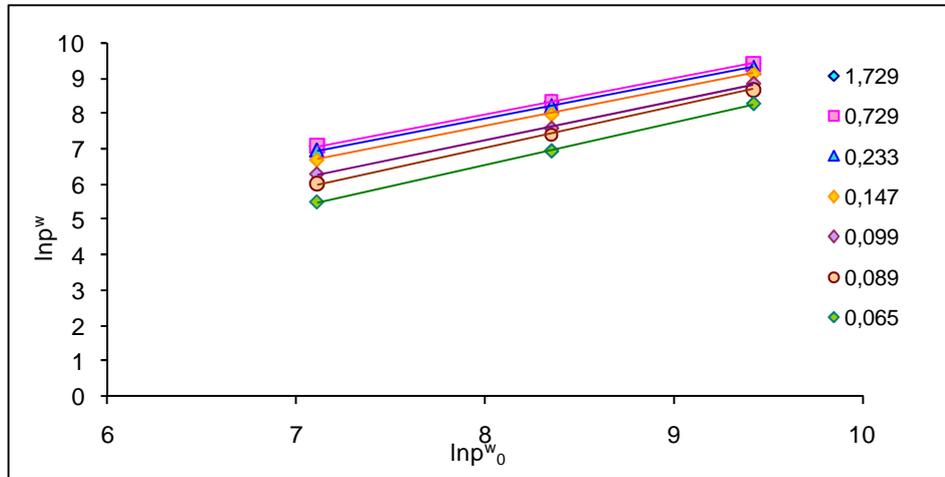


Figura 7.13 Representación del logaritmo neperiano de la presión de vapor de agua p^w (N/m^2) frente al logaritmo neperiano de la presión de vapor de agua saturada p^w_0 (N/m^2), correspondiente a cada temperatura, para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz) para el proceso de desorción de agua en yuca

Tabla 7.4 Ratio calor de vaporización del agua en el material frente al calor latente del vapor de agua saturado (L/h_{fg}), constante C y bondad de ajuste (R^2) para cada nivel de humedad en desorción de agua en yuca (kg agua/kg matriz)

X^w	L/h_{fg}	C	R^2
1,729	1,0058	-0,0558	1
0,729	1,0087	-0,0903	1
0,233	1,0120	-0,2319	1
0,147	1,0524	-0,7856	0,9998
0,099	1,1040	-1,5830	0,9986
0,089	1,1662	-2,3119	0,9995
0,065	1,2026	-3,6025	0,9995

En la figura 7.14 está representado el ratio entre el calor de vaporización del agua en el material y el calor latente del vapor de agua saturado (L/h_{fg}) frente a la humedad (kg agua/kg matriz).

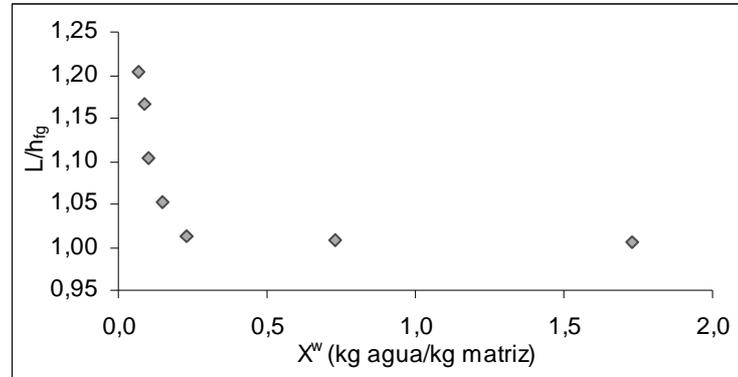


Figura 7.14 Ratio entre el calor de vaporización del agua en el material y el calor latente del vapor de agua saturado (L/h_{fg}) frente a la humedad (kg agua/kg matriz)

En la figura 7.14 se puede observar que el calor de vaporización del agua aumenta al disminuir la humedad. Esto puede confirmar el hecho de que a altos niveles de humedad, disminuye la fuerza de adsorción del agua con la matriz. Para una humedad del producto de 0,233 (bs) el calor de desorción del material se aproxima al del agua pura ($L/h_{fg} \approx 1$). Este valor se aproxima al publicado por Aviara y Ajibola, (2002) para isotermas de desorción en yuca, con un rango de temperaturas de entre 30°C y 60°C, que resulta de 0,36 (bs).

Para Iglesias y Chirife (1976) el contenido en humedad para el cual el calor de sorción se aproxima al calor de vaporización del agua puede ser un indicativo del punto a partir del cual el agua se encuentra en forma libre en el producto. En este caso, y a partir de los resultados obtenidos, se puede comprobar que en el caso de desorción de agua, el punto en el cual el calor de sorción se aproxima al calor de vaporización del agua coincide con el valor humedad- a_w descrito como inicio del segundo tramo de la isoterma o tramo vertical, en el que el agua se encontrará en su mayoría en forma libre.

7.2.5.2.2 Calor isostérico neto de sorción (q_{st})

El calor isostérico neto de sorción de agua (q_{st}) se define como la diferencia entre el calor total de sorción en el alimento y el calor de vaporización del agua a la temperatura del sistema (Tsami *et al.*, 1990).

Los calores de sorción están considerados indicativos de las fuerzas atractivas intermoleculares entre los puntos de sorción y el vapor de agua. Cuando el vapor de agua se adsorbe en una superficie, una cantidad de calor (calor de adsorción) se desprende (Wang y Brennan, 1991). Cuando el vapor de agua se desorbe, toma una cantidad de calor (el calor de desorción) siendo este calor una medida del calor o energía que debe ser añadido a las moléculas adsorbidas para romper las fuerzas moleculares (Chung y Pfof, 1967). Este calor isostérico de sorción está considerado como un término muy útil en tecnología de alimentos, particularmente en el diseño de un proceso de secado (McLaughlin y Magee, 1998).

En el presente trabajo, se ha determinado el calor isostérico neto (q_{st} , kJ/kmol) para procesos de desorción de agua en láminas de yuca, mediante la ecuación 7.4 derivada de la ecuación de Clasius-Clapeyron (Sanni *et al.*, 1997; McLaughlin y Magee, 1998; McMinn y Magee, 1999), donde R es la constante universal de los gases ideales (8,3145 kJ/kmol K).

$$q_{st} = -R \frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \quad (7.4)$$

Esta aproximación asume que el calor isostérico neto es invariable respecto a la temperatura (McLaughlin y Magee, 1998).

Usando la ecuación 7.4 se calculó el calor neto de desorción de agua (q_{st}) en tejido de yuca. Para ello, para cada nivel de humedad se calculó la presión de vapor del sólido (p^w) (N/m²) y se representó su

logaritmo neperiano frente a la inversa de la temperatura (K), tal y como se muestra en la figura 7.17.

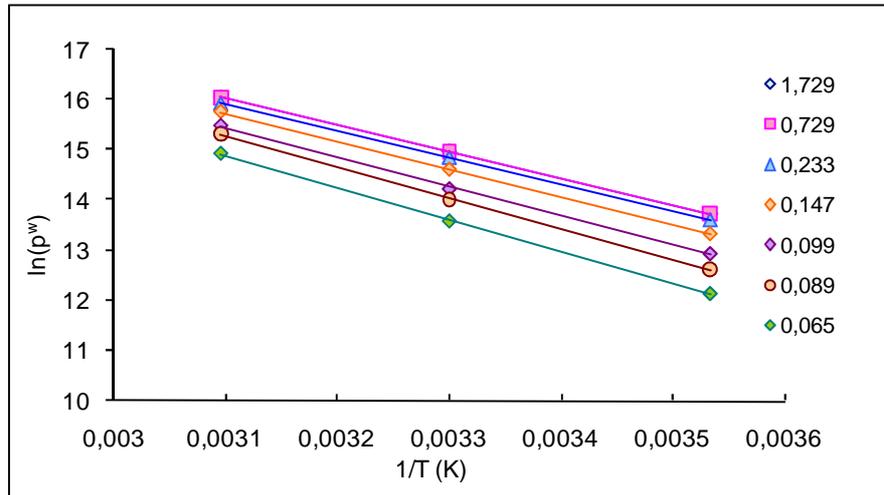


Figura 7.15 Logaritmo neperiano de la presión de vapor del sólido (p^w) (N/m^2) frente a la inversa de la temperatura del proceso de desorción (K) para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz)

En la tabla 7.6 se representa la ordenada en el origen (a) y la pendiente (b) obtenidas para cada nivel de humedad.

Tabla 7.5 Ordenada en el origen (a) y pendiente (b) obtenidas mediante el ajuste del logaritmo neperiano de presión de vapor del sólido frente a la inversa de la temperatura del proceso para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz)

X^w	a	b	R^2
1,729	32,48	-5304	1
0,729	32,52	-5319	1
0,233	32,55	-5337	0,9999
0,147	32,93	-5550	0,9999
0,099	33,48	-5823	0,9990
0,089	34,35	-6151	0,9997
0,065	34,54	-6343	0,9997

Mediante los ajustes presentados en la tabla 5.6, y a partir de la ecuación 7.4 se calculó el calor isostérico neto de desorción para cada nivel de humedad (figura 7.16).

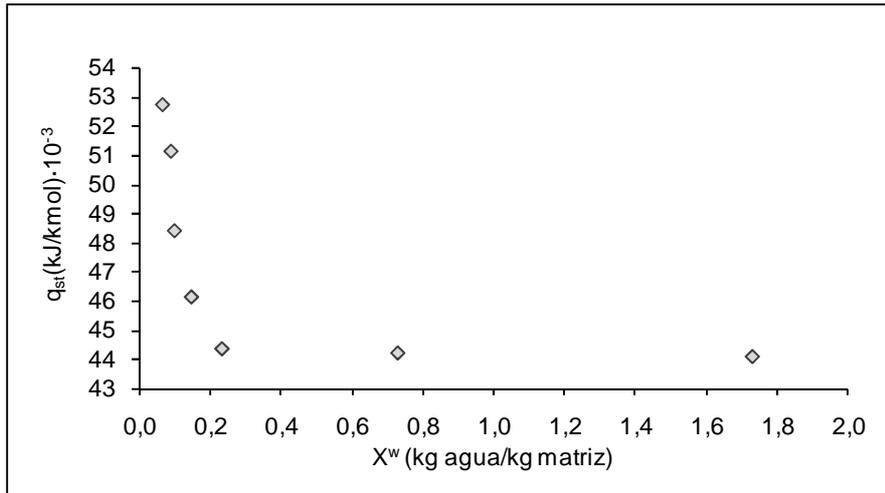


Figura 7.16 Calor isostérico neto de desorción de agua (kJ/kmol) frente al nivel de humedad (kg agua/kg matriz)

Como se puede apreciar en la figura 7.16, el calor isostérico neto de sorción aumenta con un descenso en el nivel de humedad de la yuca. Este calor isostérico resulta del mismo orden que el obtenido por Sanni *et al.* (1997) para productos derivados de la yuca como la tapioca, para un intervalo de temperatura de entre 25°C y 45°C . Esta disminución en el calor isostérico con un aumento en el agua adsorbida puede ser explicada, cualitativamente, considerando que, inicialmente, la sorción ocurre en los puntos de sorción disponibles más activos implicando una alta energía de interacción. Cuando esos puntos se ocupan, la sorción ocurre en puntos menos activos llevando a menores calores de sorción (Wang y Brennan, 1991).

7.2.5.2.3 Incremento en entalpía (ΔH) y entropía (ΔS). Teoría de la compensación entalpía-entropía

Según McMinn *et al.* (2005), para procesos de sorción de agua en materiales ricos en almidón, el cambio en entalpía (ΔH) proporciona una medida de las variaciones de energía que ocurren debido a cambios en las interacciones agua-sorbentes.

Por otra parte, la entropía (ΔS) caracteriza o define el grado de orden o aleatoriedad existente en el sistema agua-sorbente y ayuda a la interpretación de procesos como la disolución o cristalización.

La relación entre el incremento de entalpía y el incremento en entropía viene dado por la ecuación (7.5) (McMinn *et al.*, 2005).

$$\ln a_w = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7.5)$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales (8,314 kJ/kmol K) y T es la temperatura (K).

A partir de la representación del $\ln a_w$ frente a $1/T$ (figura 7.17) es posible calcular los valores de ΔH y ΔS a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen para cada nivel de humedad (tabla 7.6). En la figura 7.18 se muestran la dependencia del incremento de entalpía y entropía con la humedad durante el proceso de desorción de agua en yuca.

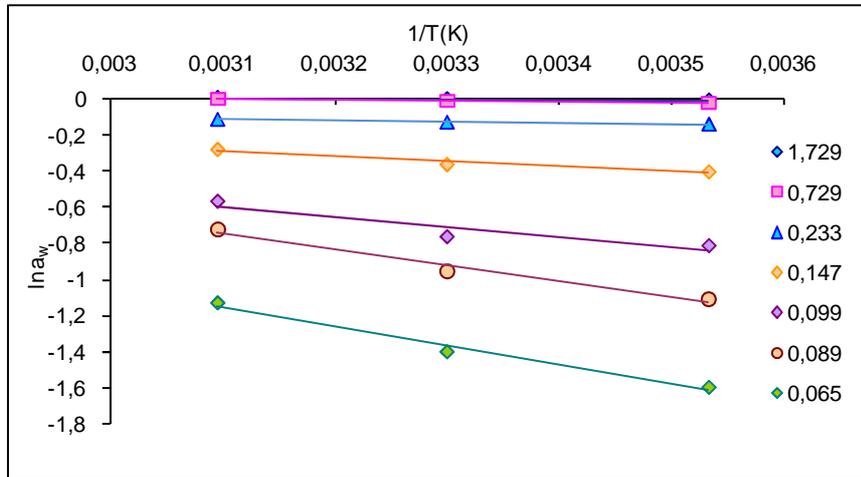


Figura 7.17 Logaritmo neperiano de a_w frente a inversa de la temperatura (K) para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz) en procesos de desorción de agua en yuca

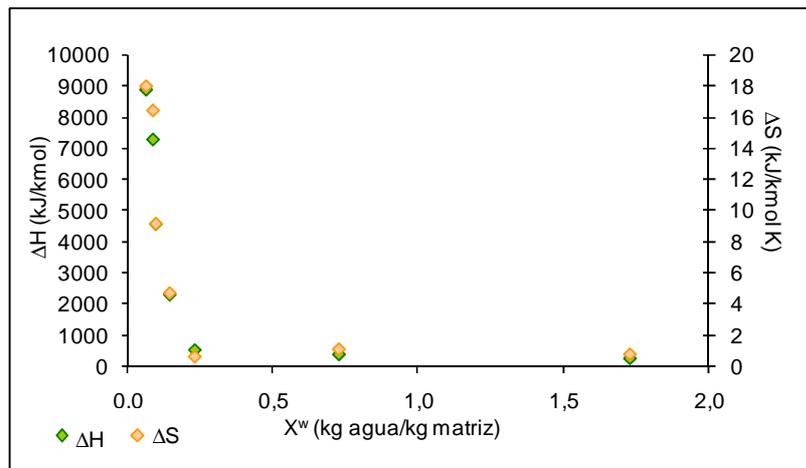


Figura 7.18 Incremento de entalpía, ΔH , kJ/kmol, (\blacklozenge) e incremento de entropía ΔS , kJ/kmol K, (\blacklozenge) para cada nivel de humedad (kg agua/kg matriz) en procesos de desorción de agua en yuca

Tabla 7.6 Incremento de entalpía, ΔH kJ/kmol, entropía, ΔS kJ/kmol-K, y bondad de ajuste (R^2) para cada nivel de humedad estudiado (kg agua/kg matriz)

X^w	ΔH	ΔS	R^2
1,729	255,4975	0,7832	0,9995
0,729	379,6422	1,1024	0,9958
0,233	524,7381	0,6335	0,9814
0,147	2299,7355	4,6933	0,9446
0,099	4569,7901	9,1387	0,8698
0,089	7294,0385	16,3852	0,9767
0,065	8889,3288	17,9366	0,9834

En la figura 7.18, se puede apreciar cómo el incremento de entropía y el de entalpía parecen seguir un comportamiento paralelo en relación al nivel de humedad en el producto, presentando valores mayores para niveles decrecientes en humedad.

Esto hace pensar que en este producto podría darse como cierta la teoría denominada de compensación entalpía-entropía.

Según esta teoría, normalmente se hallan cambios paralelos en entropía y entalpía para series de componentes relacionados estructuralmente, por ejemplo, cuanto más fuerte es la interacción o unión intermolecular (relacionado con la entalpía), mayor es la reducción en la libertad configuracional y, por tanto, existe un mayor orden en el sistema (relacionado con la entropía) (Liu y Guo, 2001; McMinn *et al.*, 2005).

La teoría de compensación propone una relación lineal entre el incremento en entalpía y el incremento en entropía (ecuación 7.6) (McMinn *et al.*, 2005).

$$\Delta H = T_{\beta} \Delta S + \Delta G \quad (7.6)$$

Siendo T_{β} la temperatura isocinética (K), que representa la temperatura a la cual todas las reacciones de sorción se darán en la

misma velocidad (Fasina, 2006) y ΔG (kJ/kmol) la energía libre para la temperatura T_β .

En la figura 7.19 se representa el incremento en entalpía ΔH frente al incremento en entropía, ΔS . Para una correlación $R^2=0,9932$, se obtiene un valor de T_β de 474 K, cercano a los publicados por McMinn *et al.* (2005) para almidón con alto contenido en amilosa, y un valor de ΔG de 22,78 kJ/kmol.

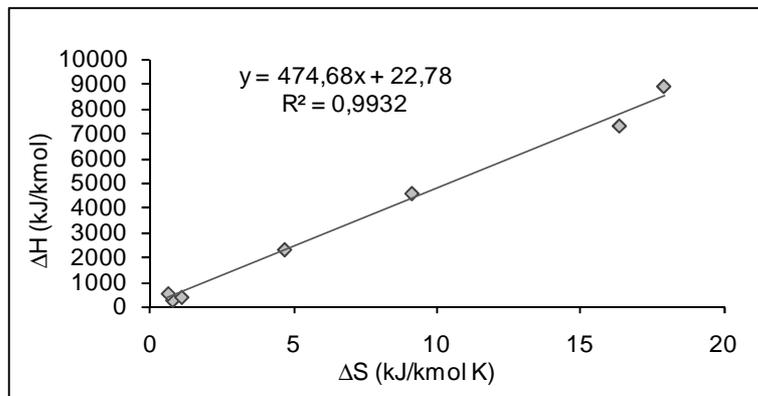


Figura 7.19 Relación entre la entalpía (ΔH , kJ/kmol) y la entropía (ΔS , kJ/kmol·K) para procesos de desorción de agua en yuca

Se calculó un intervalo de confianza aproximado de $(1-\alpha)$ 100% para T_β a partir de la ecuación 7.7, siendo α del 5% (McMinn *et al.*, 2005).

$$T_\beta = \hat{T}_\beta \pm t_{m-2, \frac{\alpha}{2}} \sqrt{\text{var}(T_\beta)} \quad (7.7)$$

Donde:

$$\hat{T}_\beta = \frac{\sum (\Delta H - \Delta \bar{H})(\Delta S - \Delta \bar{S})}{\sum (\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (7.8)$$

$$\text{var}(T_\beta) = \frac{\sum (\Delta H - \Delta G - \hat{T}_\beta \Delta S)^2}{(m-2) \sum (\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (7.9)$$

m es el número de pares de datos ($\Delta H, \Delta S$), t es el valor t Student a $(m-2)$ grados de libertad, $\overline{\Delta H}$ es el promedio del incremento de entalpía (kJ/kmol) y $\overline{\Delta S}$ es el promedio de incremento de entropía (kJ/kmol K). Aplicando las ecuaciones 7.8 y 7.9 se obtuvieron los valores de los parámetros correspondientes a la ecuación 7.7, quedando esta como sigue en la expresión 7.10.

$$T_{\beta} = 474,7 \pm 45,34 \quad (7.10)$$

Según Krug *et al.* (1976) solo existe una pauta de compensación lineal si $T_{\beta} \neq T_{hm}$, siendo esta la temperatura harmónica media (K), calculada mediante la expresión (7.11) (McMinn *et al.*, 2005).

$$T_{hm} = \frac{n_i}{\sum_1^{n_i} \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (7.11)$$

Siendo n_i el número de isothermas empleadas.

Si T_{hm} estuviera dentro del rango de T_{β} (ecuación 7.10), implicaría que la distribución de datos en el plano ($\Delta H, -\Delta S$) reflejaría solamente la propagación del error experimental, no factores químicos (Beristain *et al.*, 1996).

En este caso, se obtuvo un valor para T_{hm} de 302 K, que resulta menor al valor de T_{β} calculado. De acuerdo con Leffler (1955) el hecho de que T_{β} sea mayor que T_{hm} implica que, para procesos de sorción de agua, este proceso de desorción de agua está controlado por la entalpía, lo que sugiere que, a estas temperaturas, la yuca no sufre cambios en los mecanismos de desorción de agua, mientras que si fuera al contrario, el proceso estaría dominado por la entropía, por lo que interacción entre las moléculas de agua y el alimento estaría restringida principalmente por factores estructurales externos, independientes de la afinidad entre las moléculas de agua y la matriz

del alimento. Beristain *et al.* (1996) también obtuvieron que para productos amiláceos los mecanismos de sorción estaban controlados por la entalpía.

Desde un punto de vista termodinámico, el cambio en energía libre (ΔG) proporciona un criterio entre si la desorción de agua es un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$), o no espontáneo ($\Delta G > 0$) y, además, puede ser usado como un indicativo de la afinidad del sorbente por el agua, y además (McMinn *et al.*, 2005). En este caso, al ser el valor del incremento de la energía libre positivo, implica que el fenómeno de desorción de agua no es espontáneo.

7.2.6 Estudio de la deshidratación osmótica de yuca

7.2.7.1 Comprobación de balances

Se llevaron a cabo experimentos de deshidratación osmótica de muestras de yuca fresca con disoluciones osmóticas de sacarosa con una concentración del 50% y a una temperatura de 25°C, tal y como se indica en el apartado 3.8 de Materiales y Métodos del presente capítulo de tesis doctoral.

En primer lugar, se procedió a comprobar los balances de masa total y de cada componente individual en las muestras de yuca para cada tiempo de deshidratación. A partir de las determinaciones de masa total, humedad y contenido en sólidos solubles realizadas para cada uno de los tiempos de tratamiento, se calcularon las variaciones netas de masa (ΔM_0^0), agua (ΔM_0^w) y sólidos solubles (ΔM_0^{ss}) de acuerdo con las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3 (Fito *et al.*, 1996).

En la figura 7.20 se muestra la representación del balance de masa total y de masa de solutos y agua para el proceso de deshidratación osmótica de yuca con disolución de sacarosa.

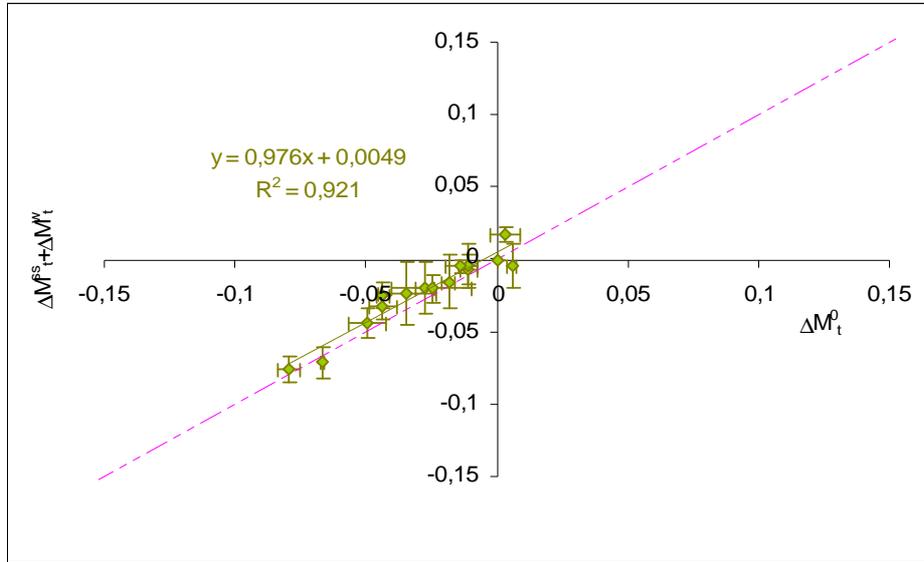


Figura 7.20 Balance de masa total frente a masa de agua y sólidos solubles para yuca en deshidratación osmótica con sacarosa

El tejido de yuca es un tejido parenquimático de reserva que podemos considerar constituido por tres componentes fundamentales: agua, sólidos solubles y matriz sólida insoluble. El balance de materia total junto con el de dos de los componentes por separado debe reflejar todas las variaciones de masa experimentadas por el sistema a lo largo de la operación.

En este caso, se obtuvo una recta con una pendiente cercana a la unidad (0,976) y un coeficiente de correlación (R) de 0,959. Esto implica que todo el incremento de masa observado durante el periodo de deshidratación osmótica se puede asociar con los incrementos de masa en agua y solutos.

7.2.7.2 Evolución de la composición de la yuca durante la deshidratación osmótica con sacarosa

Los flujos de agua y sólidos solubles que se originan durante la operación de deshidratación osmótica ocasionan cambios en la masa total y en la composición del tejido. Las determinaciones de masa total, humedad y contenido en sólidos solubles realizadas para cada uno de los tiempos de tratamiento, permiten calcular las variaciones netas de masa (ΔM_t^0), agua (ΔM_t^w) y sólidos solubles (ΔM_t^{ss}) de acuerdo con las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3 (Fito *et al.*, 1996).

En la figura 7.21, se han representado los valores de variación de masa total, de masa de agua y de sólidos solubles en función del tiempo de tratamiento.

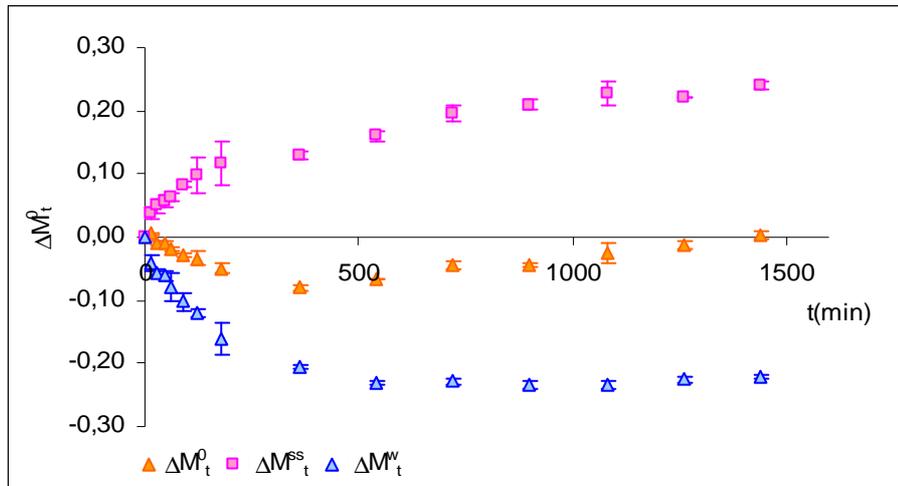


Figura 7.21 Variaciones de masa total (\blacktriangle), masa de agua (\blacktriangle) y sólidos solubles (\blacksquare) en deshidratación osmótica de yuca con disolución de sacarosa

En la figura 7.22 se muestran las láminas de yuca fresca antes de ser sometidas a la operación de deshidratación osmótica (figuras 7.22 a) y b)) y después de ser sometidas a la operación de

deshidratación con sacarosa durante 6 (figuras 7.22 c) y d)) y 24 horas (figuras 7.22 e) y f)).

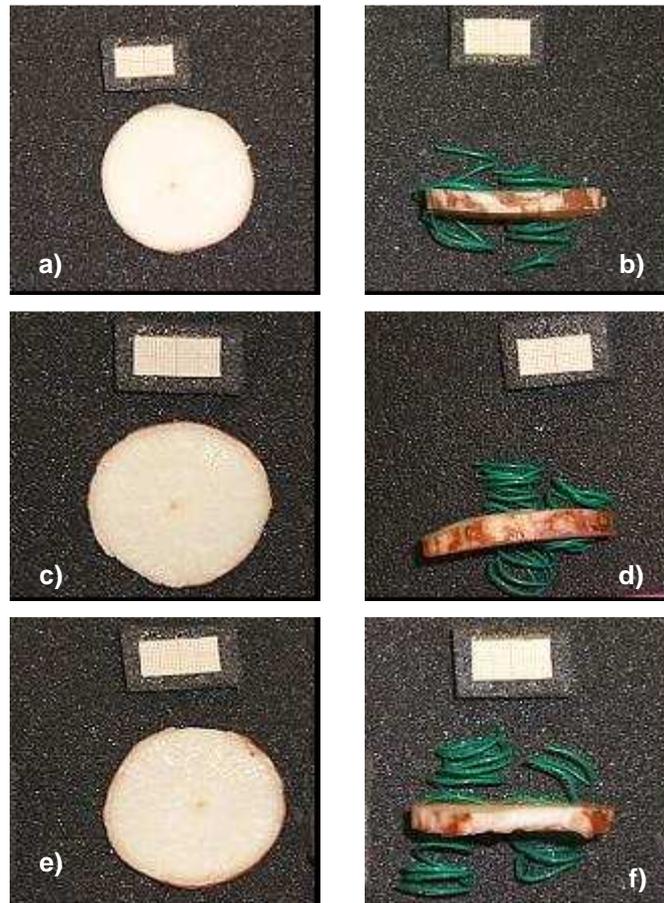


Figura 7.22 Láminas de yuca a) y b) fresca; c y d) deshidratada con sacarosa durante 6 horas; e) y f) deshidratada con sacarosa durante 24 horas

En la figura 7.21 se puede observar una evolución en la variación de masa total de las muestras de yuca, con una pérdida inicial de masa durante las 6 primeras horas de tratamiento, debida a la salida de agua del interior de las células, hasta alcanzar un valor mínimo, tras el cual la masa empieza a incrementar hasta llegar incluso a superar el valor de masa inicial a las 24 horas de tratamiento. Este

comportamiento ha sido también observado por otros autores en patata (Mauro y Menegalli, 2003) y podría ser debido al denominado “fenómeno de relajación estructural” (Fito *et al.*, 1996). En la figura 7.23 se muestran las variaciones en el volumen de las muestras durante el proceso de deshidratación osmótica.

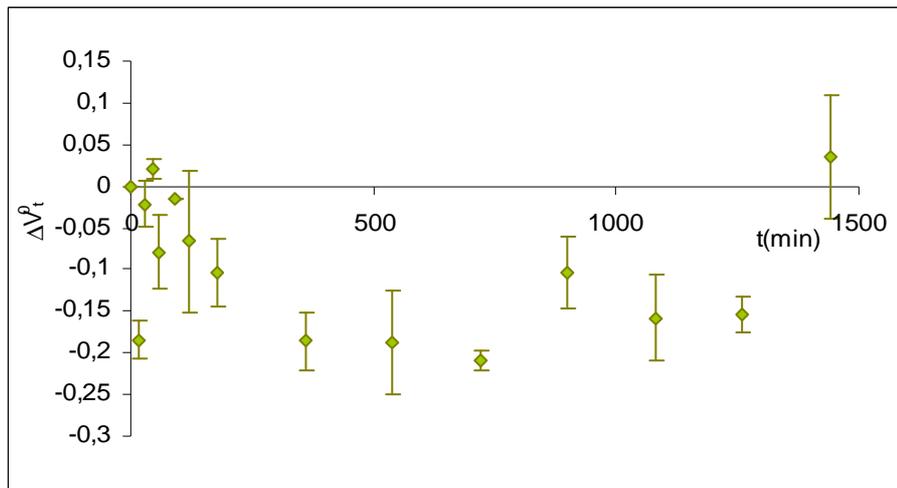


Figura 7.23 Variación en volumen de láminas de yuca durante el proceso de deshidratación osmótica con sacarosa

Se puede observar cómo, al igual que sucede con la masa, existe una pérdida de volumen hasta las 6-9 horas de proceso, disminuyendo después esta pérdida de volumen hasta las 24 horas de deshidratación, donde el incremento en volumen se torna positivo. La pérdida de volumen de la muestra debida a la salida de agua durante la operación conlleva una acumulación de energía en las paredes celulares y al mismo tiempo una deformación de las mismas. La energía acumulada se libera una vez alcanzado el equilibrio composicional entre la fase líquida del alimento y la fase líquida de la disolución osmótica. La relajación estructural que produce la liberación de la energía acumulada va acompañada de la entrada masiva de

líquido exterior, así como de la sustitución del gas por solución osmótica, lo cual produce un aumento de volumen de las muestras, y con ello, un aumento de la masa de las mismas (Barat, 1997).

En lo referente al contenido de agua, las muestras sufren una disminución hasta las 9 horas de tratamiento. A partir de ese punto, la humedad permanece prácticamente constante. Cabe destacar los valores tan bajos de pérdida de agua que sufre la yuca, comparados con los observados en otros tejidos celulares sometidos a condiciones similares. Por ejemplo, Kowalska y Lenart publicaron en 2001 que en los primeros 30 minutos de deshidratación osmótica en una solución del 61,5% de azúcar a 30°C, el contenido en agua en muestras de manzana se redujo en un 48%, en un 50% en muestras de calabaza y en un 47% en zanahorias. Asimismo, se han publicado pérdidas de agua del 45% para mango en tratamientos a 30°C con disoluciones de sacarosa de 35 °Brix (Giraldo *et al.*, 2003). Estas diferencias en el comportamiento del tejido de yuca pueden ser debidas a la existencia de algún mecanismo de defensa frente a las condiciones de estrés hídrico a las que es sometido. Recordemos que la planta de yuca es una raíz y por tanto un tejido de reserva, cuya misión es regular el equilibrio hídrico de la planta, y que además posee la capacidad de adaptarse fácilmente a condiciones de sequía extrema (Serrano y Montesinos, 2003).

Por otra parte, se observa un aumento en el contenido de sólidos solubles de la muestra, debido a la incorporación de los mismos desde la disolución osmótica y probablemente debido también a una posible hidrólisis del almidón. Este incremento en sólidos solubles en la yuca se produce hasta casi el final del proceso, coincidiendo con el incremento en masa de la yuca. Este hecho se puede observar en la figura 7.24, en la cual se muestra la evolución de la composición de la yuca durante la

deshidratación, en cuanto a agua, solutos e insolubles, tomando como insolubles toda aquella materia que no son ni agua ni solutos. Se puede observar cómo la no variación en el contenido en inertes implica que la matriz de yuca no se ve alterada durante la deshidratación. La composición en cuanto a agua se torna constante a partir de los 540 minutos de proceso, mientras que hasta los 1080 minutos de proceso aún existen variaciones en la composición en solutos.

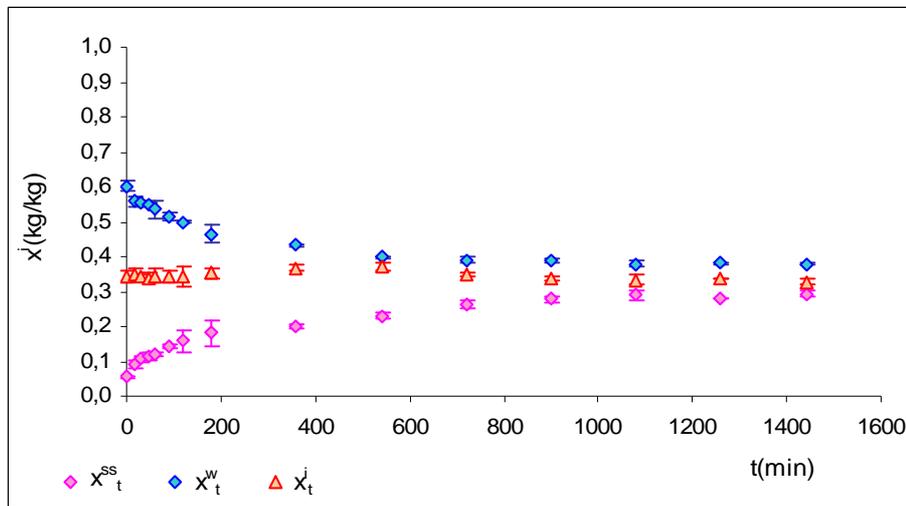


Figura 7.24 Evolución en la composición en agua (\diamond), sólidos solubles (\blacklozenge) e inertes (\blacktriangle) en láminas de yuca durante la deshidratación osmótica en disolución de sacarosa, expresada como kg componente/kg

Como se ha mencionado anteriormente, se estudió la composición de la solución de sacarosa tras la deshidratación en cada experimento. A partir de la isoterma publicada por Starzak y Mathlouthi (2006), (figura 7.25) se calculó la a_w de la disolución agua-sacarosa tras cada tiempo de deshidratación.

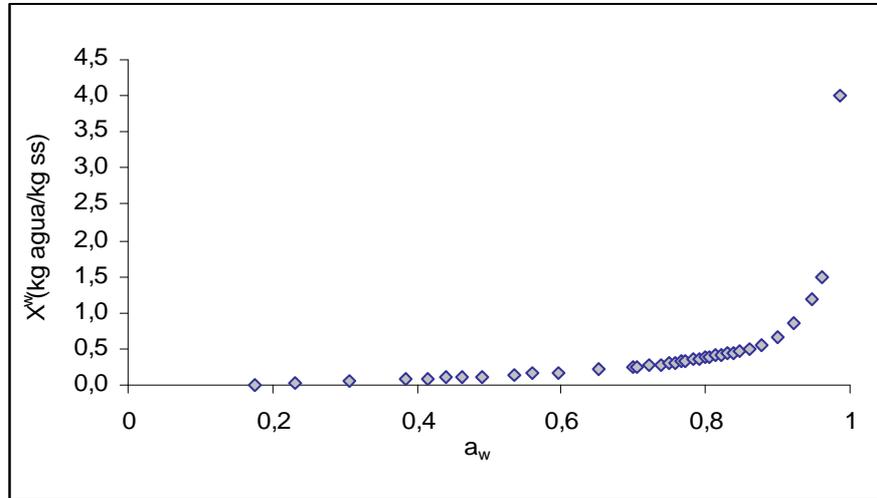


Figura 7.25 Isoterma de un disolución agua-sacarosa (Starzak y Mathlouthi, 2006)

En la figura 7.26 se muestra la a_w de la disolución junto con la a_w de las muestras para cada tiempo de deshidratación.

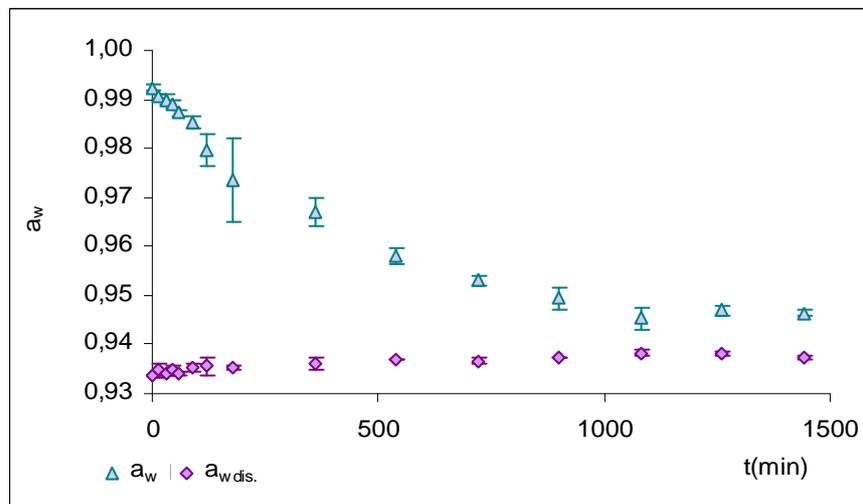


Figura 7.26 Evolución de la a_w de la disolución (\diamond) y de la a_w de las muestras de yuca (Δ) durante la deshidratación osmótica en disolución de sacarosa

Se puede observar cómo la muestra va disminuyendo su a_w desde el valor inicial de 0,992 hasta valores de 0,95, valor al que se llega a los 1080 minutos de proceso (figura 7.24). Además, se observa cómo las muestras no llegan a alcanzar la a_w de la disolución.

Con todo lo dicho anteriormente, se puede considerar, desde el punto de vista de la metodología SAFES, que dentro de este proceso de deshidratación de láminas de yuca con disolución de sacarosa se pueden detectar varios puntos críticos. Un primer punto crítico a las 6 horas de proceso, punto a partir del cual la lámina de yuca pasa de padecer una pérdida en su masa y volumen a ganar masa; un segundo punto crítico a los 540 minutos de proceso, punto a partir del cual la muestra deja de perder agua, pero continúa ganando solutos, y un tercer punto crítico, a los 1080 minutos de proceso, a partir del cual la muestra permanece con la composición constante, pero continúa incrementando tanto su masa como su volumen debido, seguramente, a la entrada de disolución desde el exterior.

7.2.7 Estudio de la deshidratación osmótica con disolución de sacarosa en tejido de yuca mediante la metodología SAFES

Tal y como se ha referido en apartados anteriores del presente documento, dentro del proceso de deshidratación osmótica en láminas de yuca mediante una disolución acuosa de sacarosa al 50%, se pueden distinguir, básicamente, tres puntos críticos, correspondientes a los tiempos de rehidratación de 360, 540 y 1080 minutos.

Para ello, se construyeron las matrices descriptivas de la yuca fresca, yuca después de 360, 540 y 1080 minutos de deshidratación, siguiendo el diagrama de flujo SAFES que se muestra en la figura 7.27. Posteriormente, y tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, se

calcularon las matrices transformadas y las matrices de cambio para cada una de las etapas estudiadas.

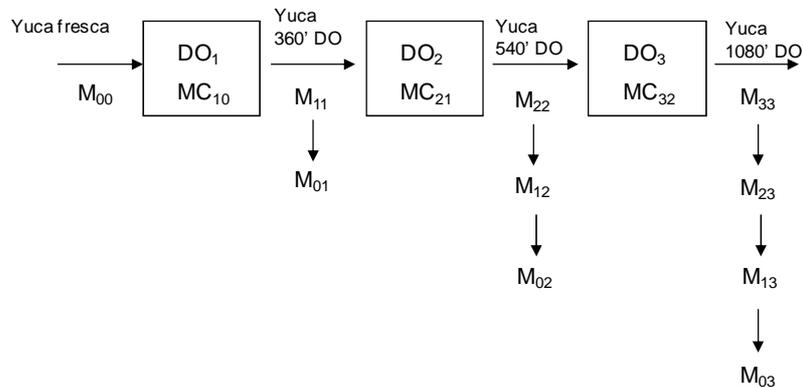


Figura 7.27 Diagrama de flujo SAFES para la deshidratación osmótica de yuca en solución acuosa de sacarosa

Se describieron las fases y componentes que caracterizan a la yuca durante un proceso de deshidratación osmótica. Como componentes principales del tejido de yuca se tomaron el agua, los sólidos solubles nativos, sólidos solubles añadidos, la grasa, la proteína y las fibras, distribuidos en seis fases: la fase líquida, la fase de matriz sólida, la fase almidón, la fase de sólidos solubles en fase sólida y la fase gas.

7.2.7.1 Construcción de la matriz descriptiva $M_{0,0}$.

Para la construcción de la matriz descriptiva de la yuca fresca ($M_{0,0}$) se partió de los datos de composición obtenidos a partir de bibliografía (Vitrac *et al.*, 2002).

Tabla 7.7 Composición de la raíz de yuca (Vitrac *et al.*, 2002).

Componente	Concentración (g/kg ms)
almidón	863
fibra	73
azúcares solubles	14
azúcares reducidos	0,2
proteína	4,15

Experimentalmente, se determinó la humedad, el contenido en sólidos solubles y la a_w .

Cálculos realizados:

A partir de los datos de composición obtenidos, y el contenido en grasa (0,0056 kg lípidos/kg ms (Padonou *et al.*, 2005)), se determinó la composición media de la yuca fresca, suponiendo todos los sólidos solubles presentes como nativos de la yuca, en fase líquida.

La cantidad de agua retenida por la matriz sólida se obtuvo de la suma entre el agua retenida por la proteína (ecuación 7.12) (Crapiste *et al.*, 1982) y la retenida por la fibra (ecuación 7.13) (Papadakis *et al.*, 1993).

$$\text{Ln}a_w = -0,0065932 \cdot x_{\text{prot}}^{w-2,10189} \quad (7.12)$$

$$X_{\text{cel}}^w = 2,48 \left[\frac{1}{T} \text{Ln} \left(\frac{1}{1-a_w} \right) \right]^{0,573} \quad (7.13)$$

Se asume que la cantidad de agua retenida por el almidón de yuca fresca representa el 20% del peso total de la fracción de almidón-agua.

La cantidad total de almidón se obtuvo restando del total de materia seca la correspondiente a grasa, fibra, proteína y azúcares.

La matriz descriptiva de yuca fresca obtenida se muestra en la figura 7.28.

M _{0,0}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		0,573					0,573
	Adsorbido	0,007		0,078	0,000			0,085
	Gomoso							
	Vitreo							
	Cristal							
	Gas						0,000	0,000
	TOTAL	0,007	0,573	0,078	0,000		0,000	0,658
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		0,056					0,056
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vitreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,056	0,000	0,000			0,056
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vitreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,000	0,000			0,000
Almidón	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso			0,313	0,000			0,313
	Vitreo			0,000	0,000			0,000
	Cristal			0,000	0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,313	0,000			0,313
Proteína	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,001			0,000			0,233
	Vitreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,001	0,000		0,000			0,233
Grasa	Líquido					0,000		0,000
	Adsorbido							
	Gomoso					0,002		0,002
	Vitreo					0,000		0,000
	Cristal					0,000		0,000
	Gas							
	TOTAL					0,002		0,054
Fibra	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,025			0,000			0,025
	Vitreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,025	0,000		0,000			0,025
GAS								
TOTAL		0,033	0,629	0,392	0,000	0,002	0,000	1,055
VOLUMEN								
PRESIÓN					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.28 Matriz descriptiva de la yuca fresca (M_{0,0})

7.2.7.2 Construcción de la matriz descriptiva $M_{1,1}$.

Para la construcción de la matriz descriptiva de la yuca deshidratada osmóticamente durante 360 minutos ($M_{1,1}$) se partió de datos obtenidos experimentalmente (x^w , x^{ss} , a_w , ΔM_0^0) y mediante bibliografía.

Hipótesis realizadas:

1. Para este punto del remojo, no habrá pérdida de proteínas ni grasas.
2. Se considera que durante la deshidratación osmótica no habrá cambios en la composición de la matriz sólida de la yuca.
3. Durante los primeros minutos del proceso de deshidratación osmótica todos los sólidos solubles nativos de la yuca se pierden hacia la solución osmótica. Por lo tanto, todos los sólidos solubles presentes en el sistema estarán en la fase líquida como sólidos solubles añadidos.

Cálculos realizados:

Según las hipótesis 1 y 2, no existe pérdida de proteínas, fibras o grasas, por lo que se obtendrá la concentración de estos tres componentes mediante la aplicación de la ecuación 7.14 a cada componente.

$$[x_{i,j}^k]^1 = [x_{i,j}^k]^0 \cdot \frac{M_0^0}{M_1^0} \quad (7.14)$$

El reparto del agua se realiza de forma semejante a la matriz $M_{0,0}$, a partir de la composición de la yuca y de la a_w media del sistema, mediante las ecuaciones 7.12 y 7.13.

La matriz descriptiva de yuca deshidratada osmóticamente 360 minutos se muestra en la figura 7.29.

M _{1,1}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		0,342					0,342
	Adsorbido	0,006		0,084	0,000			0,090
	Gomoso							
	Vitreo							
	Cristal							
	Gas						0,000	0,000
	TOTAL	0,006	0,342	0,084	0,000		0,000	0,432
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vitreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
		TOTAL		0,000	0,000	0,000		
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0,200					0,200
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vitreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
		TOTAL		0,200	0,000	0,000		
Almidón	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso			0,337	0,000			0,337
	Vitreo			0,000	0,000			0,000
	Cristal			0,000	0,000			0,000
	Gas							
		TOTAL		0,000	0,337	0,000		
Proteína	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,002			0,000			0,002
	Vitreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,002	0,000		0,000			0,002
Grasa	Líquido					0,000		0,000
	Adsorbido							
	Gomoso					0,002		0,002
	Vitreo					0,000		0,000
	Cristal					0,000		0,000
	Gas							
	TOTAL					0,002		0,002
Fibra	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,027			0,000			0,027
	Vitreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,027	0,000		0,000			0,027
GAS								
TOTAL		0,034	0,542	0,422	0,000	0,002	0,000	1,000
VOLUMEN								
PRESIÓN					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.29 Matriz descriptiva de la yuca deshidratada 360 minutos (M_{1,1})

7.2.7.3 Construcción de la matriz descriptiva $M_{2,2}$.

Para la construcción de la matriz descriptiva de la yuca deshidratada osmóticamente durante 540 minutos ($M_{2,2}$) se partió de datos obtenidos experimentalmente (x^w , x^{ss} , a_w , ΔM^0_0) y mediante bibliografía.

Hipótesis realizadas:

1. Para este punto del remojo, no habrá pérdida de proteínas ni grasas.
2. Se considera que durante la deshidratación osmótica no habrá cambios en la composición de la matriz sólida de la yuca.

Cálculos realizados:

Según las hipótesis 1 y 2, no existe pérdida de proteínas, fibras o grasas, por lo que se obtendrá la concentración de estos tres componentes mediante la aplicación de la ecuación 7.14 a cada componente. El reparto del agua se realiza de forma semejante a la matriz $M_{1,1}$ y $M_{0,0}$ a partir de la composición de la yuca y de la a_w media del sistema, mediante las ecuaciones 7.12 y 7.13.

La matriz descriptiva de yuca deshidratada osmóticamente 540 minutos se muestra en la figura 7.30.

Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios

M _{2,2}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		0,311					0,311
	Adsorbido	0,006		0,084	0,000			0,089
	Gomoso							
	Vítreo							
	Cristal							
	Gas						0,000	0,000
	TOTAL	0,006	0,311	0,084	0,000		0,000	0,400
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vítreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,000	0,000			0,000
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0,234					0,234
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vítreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,234	0,000	0,000			0,234
Almidón	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso			0,336	0,000			0,336
	Vítreo			0,000	0,000			0,000
	Cristal			0,000	0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,336	0,000			0,336
Proteína	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,002			0,000			0,002
	Vítreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,002	0,000		0,000			0,002
Grasa	Líquido					0,000		0,000
	Adsorbido							
	Gomoso					0,002		0,002
	Vítreo					0,000		0,000
	Cristal					0,000		0,000
	Gas							
	TOTAL					0,002		0,002
Fibra	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,027			0,000			0,027
	Vítreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,027	0,000		0,000			0,027
GAS								
TOTAL		0,034	0,545	0,419	0,000	0,002	0,000	1,000
VOLUMEN								
PRESION					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.30 Matriz descriptiva de la yuca deshidratada 540 minutos (M_{2,2})

7.2.7.4 Construcción de la matriz descriptiva $M_{3,3}$.

Para la construcción de la matriz descriptiva de la yuca deshidratada osmóticamente durante 1080 minutos ($M_{3,3}$) se partió de datos obtenidos experimentalmente (x^w , x^{ss} , a_w , ΔM^0_0) y mediante bibliografía.

Hipótesis realizadas:

1. Para este punto del remojo, no habrá pérdida de proteínas ni grasas.
2. Se considera que durante la deshidratación osmótica no habrá cambios en la composición de la matriz sólida de la yuca.

Cálculos realizados:

Según las hipótesis 1 y 2, no existe pérdida de proteínas, fibras o grasas, por lo que se obtendrá la concentración de estos tres componentes mediante la aplicación de la ecuación 7.14 a cada componente. El reparto del agua se realiza de forma semejante a la matriz $M_{1,1}$ y $M_{0,0}$ a partir de la composición de la yuca y de la a_w media del sistema, mediante las ecuaciones 7.12 y 7.13.

La matriz descriptiva de yuca deshidratada osmóticamente 1080 minutos se muestra en la figura 7.31.

M _{3,3}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		0,290					0,290
	Adsorbido	0,005		0,079	0,000			0,084
	Gomoso							
	Vítreo							
	Cristal							
	Gas						0,000	0,000
	TOTAL	0,005	0,290	0,079	0,000		0,000	0,374
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vítreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,000	0,000			0,000
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0,281					0,281
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vítreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,281	0,000	0,000			0,281
Almidón	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso			0,316	0,000			0,316
	Vítreo			0,000	0,000			0,000
	Cristal			0,000	0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,316	0,000			0,316
Proteína	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,001			0,000			0,001
	Vítreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,001	0,000		0,000			0,001
Grasa	Líquido					0,000		0,000
	Adsorbido							
	Gomoso					0,002		0,002
	Vítreo					0,000		0,000
	Cristal					0,000		0,000
	Gas							
	TOTAL					0,002		0,002
Fibra	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,026			0,000			0,026
	Vítreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,026	0,000		0,000			0,026
GAS								
TOTAL		0,032	0,571	0,395	0,000	0,002	0,000	1,000
VOLUMEN								
PRESION					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.31 Matriz descriptiva de la yuca deshidratada 1080 minutos (M_{3,3})

Las matrices transformadas se calcularon a partir de la relación entre la masa en el punto crítico estudiado y la masa en el punto anterior.

En las figuras 7.32, 7.33 y 7.34 se presentan las matrices de la primera, segunda y tercera etapa de cambio, respectivamente.

MC _{1,0}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		-0.259					-0.259
	Adsorbido	-0.001		-0.001	0.000			-0.002
	Gomoso							
	Vitreo							
	Cristal							
	Gas						0.000	0.000
	TOTAL	-0.001	-0.259	-0.001	0.000		0.000	-0.261
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		-0.056					-0.056
	Adsorbido			0.000				0.000
	Gomoso				0.000			0.000
	Vitreo				0.000			0.000
	Cristal				0.000			0.000
	Gas							
	TOTAL		-0.056	0.000	0.000			-0.056
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0.184					0.184
	Adsorbido			0.000				0.000
	Gomoso				0.000			0.000
	Vitreo				0.000			0.000
	Cristal				0.000			0.000
	Gas							
	TOTAL		0.184	0.000	0.000			0.184
Almidón	Líquido		0.000					0.000
	Adsorbido							
	Gomoso			-0.003	0.000			-0.003
	Vitreo			0.000	0.000			0.000
	Cristal			0.000	0.000			0.000
	Gas							
	TOTAL		0.000	-0.003	0.000			-0.003
Proteína	Líquido		0.000					0.000
	Adsorbido							
	Gomoso	0.000			0.000			0.000
	Vitreo	0.000			0.000			0.000
	Cristal	0.000			0.000			0.000
	Gas							
	TOTAL	0.000	0.000		0.000			0.000
Grasa	Líquido					0.000		0.000
	Adsorbido							
	Gomoso					0.000		0.000
	Vitreo					0.000		0.000
	Cristal					0.000		0.000
	Gas							
	TOTAL					0.000		0.000
Fibra	Líquido		0.000					0.000
	Adsorbido							
	Gomoso	0.000			0.000			0.000
	Vitreo	0.000			0.000			0.000
	Cristal	0.000			0.000			0.000
	Gas							
	TOTAL	0.000	0.000		0.000			0.000
GAS								
TOTAL		-0.001	-0.130	-0.004	0.000	0.002	0.000	-0.135
VOLUMEN								
PRESION					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.32 Matriz de cambios de la primera etapa de cambio en deshidratación osmótica de yuca (MC_{1,0})

Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios

MC _{2,1}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		-0,028					-0,028
	Adsorbido	0,000		0,000	0,000			0,000
	Gomoso							
	Vítreo							
	Cristal							
	Gas						0,000	0,000
	TOTAL	0,000	-0,028	0,000	0,000		0,000	-0,028
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vítreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
		TOTAL		0,000	0,000	0,000		
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0,036					0,036
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vítreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
		TOTAL		0,036	0,000	0,000		
Almidón	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso			0,001	0,000			0,001
	Vítreo			0,000	0,000			0,000
	Cristal			0,000	0,000			0,000
	Gas							
		TOTAL		0,000	0,001	0,000		
Proteína	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,000			0,000			0,000
	Vítreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,000	0,000		0,000			0,000
Grasa	Líquido					0,000		0,000
	Adsorbido							
	Gomoso					0,000		0,000
	Vítreo					0,000		0,000
	Cristal					0,000		0,000
	Gas							
	TOTAL					0,000		0,000
Fibra	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,000			0,000			0,000
	Vítreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,000	0,000		0,000			0,000
GAS								
TOTAL		0,000	0,008	0,002	0,000	0,002	0,000	0,009
VOLUMEN								
PRESIÓN					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.33 Matriz de cambios de la segunda etapa de cambio en deshidratación osmótica de yuca (MC_{2,1})

MC _{2,1}		FASES						
COMPONENTS	E. AGREGACIÓN	MS	FL	Almidón	SS(S)	Grasa	Gas	Total
Agua	Líquido		-0,008					-0,008
	Adsorbido	0,000		-0,002	0,000			-0,002
	Gomoso							
	Vitreo							
	Cristal							
	Gas						0,000	0,000
	TOTAL	0,000	-0,008	-0,002	0,000		0,000	-0,010
Sólidos Solubles (nativos)	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vitreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	0,000	0,000			0,000
Sólidos Solubles (añadidos)	Líquido		0,059					0,059
	Adsorbido			0,000				0,000
	Gomoso				0,000			0,000
	Vitreo				0,000			0,000
	Cristal				0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,059	0,000	0,000			0,059
Almidón	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso			-0,006	0,000			-0,006
	Vitreo			0,000	0,000			0,000
	Cristal			0,000	0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL		0,000	-0,006	0,000			-0,006
Proteína	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,000			0,000			0,000
	Vitreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,000	0,000		0,000			0,000
Grasa	Líquido					0,000		0,000
	Adsorbido							
	Gomoso					0,000		0,000
	Vitreo					0,000		0,000
	Cristal					0,000		0,000
	Gas							
	TOTAL					0,000		0,000
Fibra	Líquido		0,000					0,000
	Adsorbido							
	Gomoso	0,000			0,000			0,000
	Vitreo	0,000			0,000			0,000
	Cristal	0,000			0,000			0,000
	Gas							
	TOTAL	0,000	0,000		0,000			0,000
GAS								
TOTAL		0,000	0,051	-0,008	0,000	0,002	0,000	0,043
VOLUMEN								
PRESIÓN					101300			
TEMPERATURA					298			

Figura 7.34 Matriz de cambios de la tercera etapa de cambio en deshidratación osmótica de yuca (MC_{3,2})

Se puede observar cómo, en la primera etapa de cambio, los sólidos solubles nativos pasan a la disolución exterior, mientras que entra sacarosa. En esta primera etapa, se pierde un 26% de masa de

agua, prácticamente toda procedente de la fase líquida. En la segunda etapa de cambio, se observa una pérdida de agua mucho menor que en la primera (tan solo un 3% aprox.), y una entrada de sacarosa desde la disolución exterior. En la tercera etapa de cambio, entre 540 y 1080 minutos de deshidratación osmótica, la pérdida de agua es mínima, por parte de la fase líquida y la fase almidón. Además, se observa una pérdida en almidón, debida, probablemente, a la hidrólisis y disolución de una pequeña parte de éste durante la deshidratación.

7.2.8 Evolución de la composición de la yuca durante la deshidratación osmótica con disolución acuosa de NaCl

De una forma semejante a como se realizaron las experiencias de deshidratación osmótica con sacarosa anteriormente descritas, se llevaron a cabo experiencias de deshidratación osmótica con una disolución de cloruro sódico (25% m/m), tal y como se describe en Materiales y Métodos.

Cuando un tejido celular es sometido a condiciones de estrés osmótico por contacto con una disolución concentrada, se producen variaciones de masa, como resultado de la salida de agua, la entrada de solutos y posibles intercambios de disolución, cuya magnitud dependerá de la concentración de la disolución externa y la respuesta estructural del tejido.

A partir de las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3 se calcularon los incrementos en masa total, de agua y de sólidos solubles para cada tiempo del proceso. En la figura 7.35 se presenta el balance de masas del sistema durante la deshidratación osmótica con NaCl.

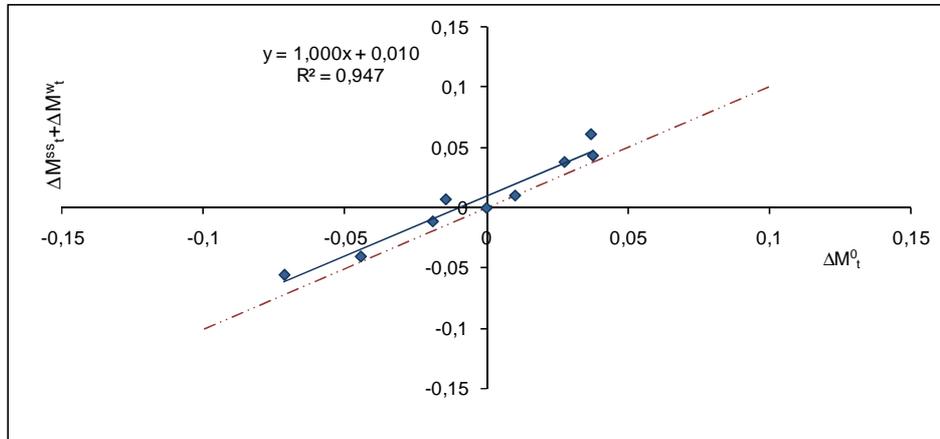


Figura 7.35 Balance de masa total frente a masa de agua y sólidos solubles para yuca en deshidratación osmótica con NaCl

Se puede observar que los puntos se ajustan a una recta de pendiente 1, quedando los puntos experimentales ligeramente por encima de una línea con pendiente 1 y que pasa por el origen.

La evolución de la masa total, agua y sólidos solubles de las muestras de yuca durante la deshidratación osmótica en salmuera de NaCl, queda reflejada en la figura 7.36.

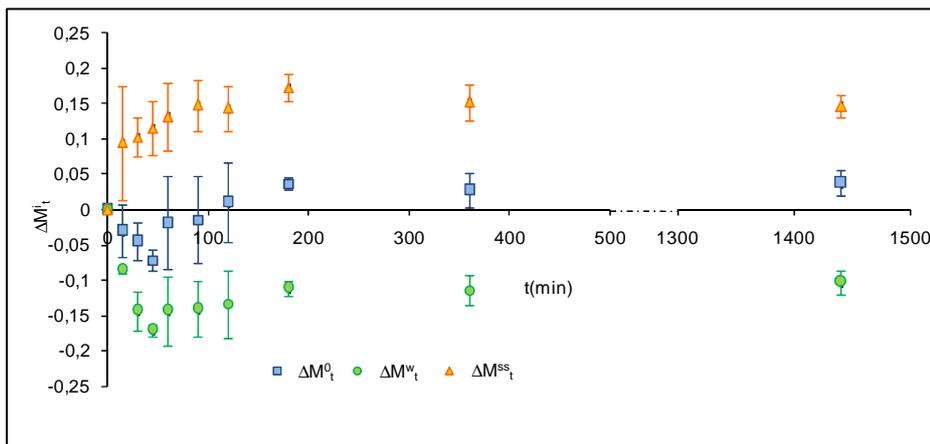


Figura 7.36 Variaciones de masa total (□), masa de agua (●) y sólidos solubles (▲) en para deshidratación osmótica en disolución acuosa de NaCl

Puede observarse, en el caso de la masa total, una tendencia similar a la observada en otros tejidos vegetales (Fito y Chiralt, 2003). El descenso en la masa total se produce en los primeros 45 minutos de tratamiento, tiempo bastante inferior al observado en la deshidratación osmótica con sacarosa (la masa total desciende durante las primeras seis horas de tratamiento), y tiempo inferior al correspondiente al máximo incremento en masa de sólidos solubles. Una mayor fuerza impulsora explicaría la mayor velocidad de pérdida de peso. Pasado este tiempo, la masa total aumenta de la misma manera a lo comentado anteriormente para el proceso de deshidratación osmótica con sacarosa. El mismo fenómeno de deformación y relajación estructural explicado para el caso de la deshidratación con sacarosa explicaría esta evolución de la masa total. Además, se observa la misma tendencia para la variación de masa de agua que la observada para la variación de la masa total.

Por su parte, el contenido en sólidos solubles sufre un incremento debido a la incorporación de éstos desde la disolución osmótica externa durante las tres primeras horas del proceso. A partir de este momento, ya no penetran más sólidos solubles dentro de la fase líquida del tejido de yuca, permaneciendo su masa constante.

Todo esto nos lleva a pensar que hasta los primeros 45 minutos se produce una pérdida de agua que se traduce en una pérdida de masa total, a la vez que una entrada de sólidos solubles desde la disolución externa. Durante este tiempo, el tejido está sufriendo fenómenos de contracción. A partir de los 45 minutos de deshidratación, el tejido se relaja, habiendo un flujo positivo hacia éste tanto de agua como de sólidos solubles hasta $t=180$ minutos. A los 180 minutos parece alcanzarse un equilibrio composicional en la muestra, lo que lleva a que no haya flujos de componentes.

Si estudiamos el proceso de deshidratación osmótica en láminas de yuca mediante la metodología SAFES, obtendremos dos puntos críticos, a 45 y 180 minutos de proceso, que dividirán el proceso en tres etapas de cambio. Una primera etapa en la que existe pérdida de agua y entrada de sólidos solubles, una segunda etapa en la que entrarán en el tejido tanto agua como sólidos solubles, y una tercera etapa donde el sistema ha llegado al equilibrio composicional.

7.2.9 Estudio calorimétrico de tejido de yuca a diferentes niveles de humedad

Una técnica utilizada para determinar los cambios de fase en alimentos es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En este trabajo, se ha utilizado esta técnica con la finalidad de estudiar las transiciones de fase inducidas por el calor en el sistema matriz de almidón-agua del tejido de yuca. Se han analizado además, los efectos de la humedad y presencia de sacarosa y NaCl sobre las transiciones de fase que tienen lugar en el mismo. Mediante este análisis se obtiene una “huella térmica” del producto que es característica del mismo.

La figura 7.37 muestra un termograma tipo para muestra de tejido de yuca donde se identifican las temperaturas y parámetros que se recogieron de cada uno de los análisis realizados: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura inicial de la gelatinización (T_0) y la temperatura de fusión (T_m) para cada endotermo, así como el incremento de calor específico asociado a la transición vítrea (ΔC_p) y la entalpía (Δh) asociada a la gelatinización.

Los sistemas almidón-agua generalmente se representan por una única temperatura de gelatinización asociada a un pico principal. Sin embargo, en muchos sistemas de este tipo con un contenido en agua restringido, como es el caso que nos ocupa, se han hallado varias

transiciones endotérmicas adicionales (aparición de picos adicionales en el termograma) mediante la técnica del DSC (Evans y Haisman, 1982; Seow y Teo, 1993) cuya naturaleza en algunos casos aún no está clara (García *et al.*, 1996).

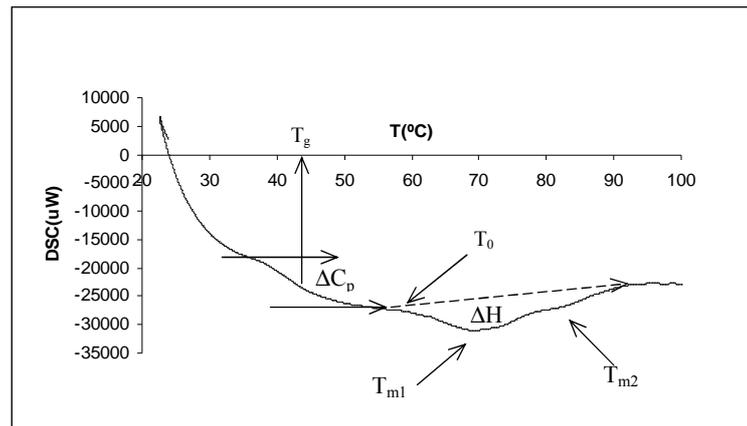


Figura 7.37 Termograma tipo en tejido de yuca, se muestra la T_g , T_0 , T_{m1} y T_{m2}

Según Evans y Haisman (1982), los sucesivos picos endotermos corresponden a gelatinizaciones de materiales cristalinos estables a diferentes niveles de humedad. En una primera etapa, los gránulos menos estables gelatinizan conjuntamente (representando el pico de menor temperatura), y consecuentemente, la concentración efectiva de agua en los gránulos que quedan sin gelatinizar se reduce, en relación con la adsorción de agua por las cadenas desordenadas de polisacáridos. Finalmente, los gránulos que quedan gelatinizan a temperaturas mayores (representando el segundo pico de gelatinización) (García *et al.*, 1996). Otra teoría asigna al primer pico de endotermo a la desorganización estructural de las amilopectinas, mientras que el segundo pico endotermo (el de mayores temperaturas) representaría la gelatinización del complejo lípido-amilosa (Chiotelli *et*

al., 2002). Según esta teoría, aquellos productos cuyo almidón no presenta lípidos internos, no tendrían este segundo pico de endotermo.

Algunos autores (Slade y Levine, 1988; Seow y Teo, 1993) consideran que el almidón exhibe un carácter metaestable. Estos mismos autores sugieren que la gelatinización del almidón es un proceso de no equilibrio controlado por una transición vítrea localizada en el borde anterior al primer endotermo.

En la tabla 7.8 se muestran los valores de los parámetros obtenidos para cada una de las muestras analizadas, el ΔC_p se expresa en kJ/K kg ms, el incremento en entalpía Δh se expresa en kJ/kg ms. Todas las temperaturas se expresan en °C. La humedad se expresa en kg agua/kg ms, los sólidos solubles se expresan en kg ss/kg ms. En el Anexo A5 se presentan todos los termogramas obtenidos para cada una de las muestras.

Se puede observar cómo, para tejido de yuca sin solutos añadidos, un descenso en la humedad supone un incremento de la temperatura del segundo pico de gelatinización, mientras que en el primero no se observan diferencias significativas. Esta particularidad ya ha sido estudiada para sistemas almidón de yuca-agua a diferentes niveles de humedad (García *et al.*, 1996), donde, para valores intermedios de humedad, una disminución de la misma provoca un aumento en la diferencia entre el primer y el segundo pico de gelatinización, tal y como se puede observar en la figura 7.38.

Tabla 7.8 Valores de los parámetros obtenidos a partir de la técnica de DSC para muestras a diferentes niveles de humedad (kg agua/kg ms) y sólidos solubles (kg ss/kg ms). T_g , T_o , T_{m1} , T_{m2} y T_{m3} se muestran en °C, ΔC_p se presenta en kJ/°C kg ms y Δh en kJ/kg ms

	X^w	X^{ss}	T_g	ΔC_p	T_o	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}	Δh
Exterior	3,808		45,75±13,51	1,27±0,07	54,1±5,37	67,45±1,5	74,65±1,2		203,83±3,32
Central	1,924		48,6±4,61	1,95±2,16	62,2±6	73,4±4	82,4±1,87		36,09±16,35
Médula	2,175		48,9±0	2,95±2,43	62,5±0,85	67,85±0,92	73,3±2,26		44,143±13,9
Deshidratado	0,050		55±012						
Rehidratado	0,548		50,1±2,83	0,62±0,34	70,15±9,12	76,1±11,9	98,5±19,8		2,15±2,1
NaCl 6h	1,174	0,415	53,8±1,69	0,064±0,007	63,35±0,5	71,45±0,21	77,8±0	92±10,32	27,40±2,22
NaCl 24h	1,208	0,426	50,3±5,27	0,058±0,03	105,9±3,34	111,13±3,51	114,17±3,73	118,87±5,3	7,51±5,02
sacarosa 6h	0,783	0,460	44,87±5,87	0,420±0,127	68,37±6,49	74,27±8,47	80,07±7,05	99,63±0,47	14,09±3,39
sacarosa 24h	0,653	0,580	63,47±4,55	0,106±0,02	76,93±3,24	86,03±7,93	93,83±3,71	110,07±11,74	12,92±0,7

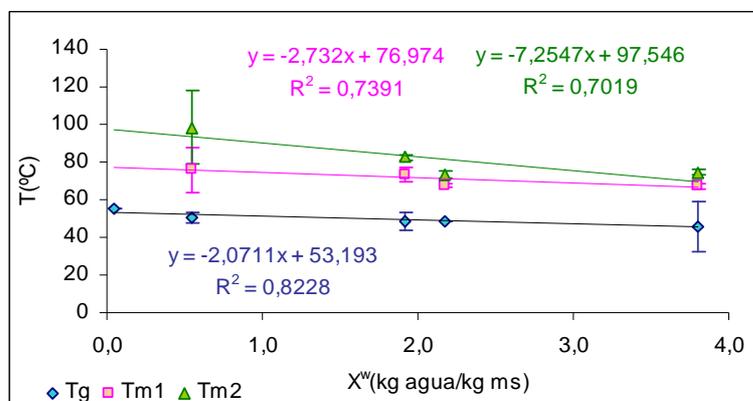


Figura 7.38 Temperaturas de transición vítrea (T_g) (\blacklozenge) y de gelatinización del primer (T_{m1}) (\blacksquare) y segundo (T_{m2}) (\blacktriangle) picos del endotermino para muestra de yuca no tratada osmóticamente en función de su humedad (kg agua/kg ms).

El intervalo de temperatura de transición vítrea (T_g) para todas las muestras estudiadas varía desde los 45°C a los 65°C, lo que indica que, a temperatura ambiente, todo el tejido de yuca de estas características se encontrará en estado vítreo. Tal y como se ha comentado en apartados anteriores del presente documento, existen teorías que vinculan la estabilidad del producto con su T_g en lugar de con la a_w (Rahman, 2002). En este caso, para el tejido de yuca sin tratar, se ha obtenido una $T_g=48^\circ\text{C}$, esto indicaría, como se ha mencionado anteriormente, que el producto por debajo de esta temperatura es un producto estable. Sin embargo, el tejido de yuca sin tratar tiene una humedad y a_w tan altas que lo hacen altamente perecedero por lo que su estabilidad estaría más relacionada con su a_w que con la T_g . Cabe destacar que la muestra deshidratada y posteriormente rehidratada no presenta casi diferencias en cuanto a sus parámetros calorimétricos de T_g , T_0 , T_{m1} y T_{m2} con respecto a la muestra fresca, lo cual parece de nuevo indicar que durante el proceso de deshidratación por aire a temperatura de 40°C y la posterior

rehidratación, no se producen cambios significativos en la matriz de yuca, tal y como sugería la no presencia de histéresis en las isotermas de las temperaturas estudiadas.

El peso molecular del sustrato influye en la temperatura a la que se produce la transición vítrea (Martínez *et al.*, 1998), siendo ésta temperatura mayor para un menor contenido en agua y un mayor peso molecular del sustrato, tal y como se puede observar en los resultados obtenidos en este trabajo. El hecho de que la sacarosa tenga un peso molecular mucho mayor que el NaCl, podría ser la causa de que se observen mayores variaciones en cuanto a la T_g para productos deshidratados osmóticamente con sacarosa, observándose un aumento de ésta T_g a las 24 horas de deshidratación. En la figura 7.39 se muestra la relación entre la temperatura de transición vítrea obtenida y la humedad del producto, tanto para yuca sin tratar osmóticamente, como para yuca deshidratada con sacarosa y con NaCl.

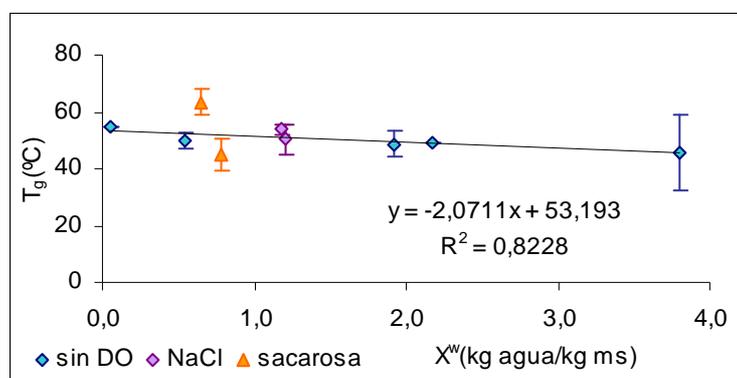


Figura 7.39 Relación entre la humedad del producto de yuca sin tratar osmóticamente (\blacklozenge), deshidratado osmóticamente con sacarosa (\blacktriangle) y deshidratado osmóticamente con NaCl (\blacklozenge) y la T_g (°C).

Las muestras deshidratadas osmóticamente con NaCl parecen seguir la misma tendencia en cuanto a la relación T_g -humedad que las muestras de tejido de yuca que no han sido tratadas osmóticamente. En cambio, las muestras deshidratadas en disolución saturada de sacarosa presentan una tendencia diferente al resto, alejándose de la línea de tendencia, y presentando, como se ha comentado anteriormente, mayores diferencias en su T_g para pequeñas variaciones en la humedad.

En estudios referentes a la temperatura de gelatinización de almidón de patata cuando se almacenaba durante 24 horas en una disolución saturada de sacarosa, Sikora *et al.*, (1999) obtuvieron una temperatura de gelatinización de 118,3°C, temperatura en el rango de las obtenidas en este trabajo para el tercer pico de gelatinización en deshidratación osmótica con sacarosa durante 24 horas. En dicho estudio, se vio cómo la adición de sacarosa provocaba en la temperatura de gelatinización, en todos los casos, un incremento proporcional a la cantidad de sacarosa añadida. Otros estudios para otros tipos de almidón como puede ser el almidón de sagú (Ahmad y Williams, 1999) muestran esta misma tendencia lineal entre la temperatura de gelatinización del almidón y la concentración de azúcar. En este mismo estudio, se comparaba el efecto de varios azúcares en la temperatura de gelatinización del sistema almidón-agua-azúcar, siendo la sacarosa la que tenía un mayor efecto. En cambio, el efecto de la concentración de azúcar en la entalpía de gelatinización no es tan evidente. Existen autores que afirman que los azúcares no tienen efecto en la entalpía (Evans y Haisman, 1982; Eliasson, 1992), otros que afirman que disminuye con el aumento en la concentración de azúcares (Wooton y Bamunuarachchi, 1980; Chungcharoen y Lund, 1987) y otros que afirman que se produce un aumento (Kohyama y Nishinari, 1991).

En los resultados del presente trabajo de investigación se mostró un ligero aumento en la entalpía de gelatinización para un incremento en la concentración de azúcar, resultando, tanto la temperatura de gelatinización como la entalpía, del mismo orden que las obtenidas para almidón de sagú con sacarosa a la misma concentración (Ahmad y Williams, 1999).

Para muestras con sólidos solubles añadidos, apareció un tercer pico (T_{m3}) para temperaturas de entre 70 y 120°C. Este tercer pico, no varía en su temperatura característica para muestra deshidratada con sacarosa durante 6 y 24 horas, pero sí que varía en la muestra deshidratada con NaCl 6 horas con respecto a la deshidratada 24 horas. En ambos casos, aparece un aumento en la T_{m3} relacionado con un descenso en la humedad.

Existen discrepancias en la literatura sobre el efecto del NaCl en la gelatinización del almidón. En función de su naturaleza y concentración, las sales pueden causar desde un aumento a una disminución de la temperatura de gelatinización y entalpía (Chiotelli *et al.*, 2002). De hecho, Wooton y Bamunuarachchi, (1980) encontraron que, para almidón de maíz, una concentración de NaCl de hasta el 9% causaba un incremento en la temperatura de gelatinización, tanto en la de inicio como en la del pico, pero con un incremento mayor del nivel de NaCl, la temperatura de inicio disminuía mientras que la temperatura del pico de gelatinización permanecía relativamente constante. En este mismo estudio se encontró que tanto para almidón de patata como para almidón de maíz, hasta una concentración crítica de NaCl (7%) la temperatura de gelatinización aumentaba ligeramente con el incremento en concentración de sal, pero que a partir de ese valor crítico la tendencia variaba su sentido, disminuyendo la temperatura de gelatinización con la concentración, llegando incluso a valores menores

que en el almidón sin sal para el caso de la patata. Esto concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo para yuca deshidratada osmóticamente 6 horas con NaCl, donde se puede observar una pequeña variación de la temperatura de gelatinización con respecto a la de la yuca fresca para una concentración de sal de alrededor del 20%. En cambio, para yuca deshidratada osmóticamente con disolución de NaCl durante 24 horas, con la misma composición en agua y sólidos solubles que la deshidratada 6 horas se observa un comportamiento diferente, con un incremento notable en la temperatura de gelatinización del primer y segundo endotermo. Este comportamiento, por tanto, no es debido a cambios en la composición, lo que hace pensar que ha habido cambios en la matriz del tejido entre las 6 y 24 horas de deshidratación. La entalpía de gelatinización para las 6 horas de tratamiento en NaCl disminuyó en concordancia con lo observado por Chiotelli *et al.* (2002) para almidón de patata, según estos autores este hecho sugiere una desestabilización de las regiones ordenadas en presencia de la sal. El NaCl impediría las interacciones polímero-polímero en beneficio de las interacciones polímero-agua, lo que resulta en una menor entalpía de gelatinización en las regiones ordenadas. El efecto del NaCl en la estructura del agua y en el almidón pueden estar en conflicto entre ellos, lo que se traduce en complejas pautas de efectos que dependen de la concentración de la sal (Chiotelli *et al.*,2002).

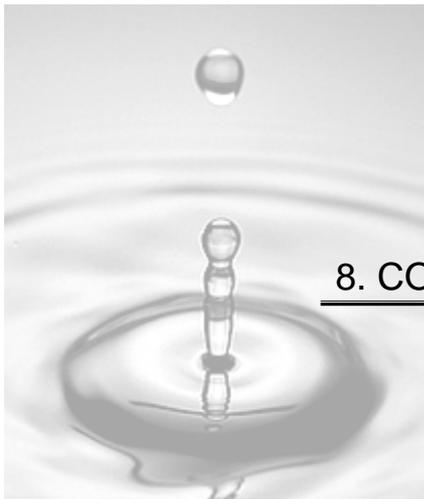
7.3 Conclusiones

1. La temperatura únicamente afecta las interacciones del agua con la matriz sólida en el tramo de bajas actividades de agua. La ausencia de un lóbulo de histéresis entre las isotermas de adsorción y de desorción pone de manifiesto que cualquier cambio bioquímico que puedan sufrir los gránulos de almidón durante el secado a 40°C es reversible, y no afecta a las interacciones del agua con la matriz sólida.

2. La capacidad del tejido para adaptarse a condiciones extremas de sequía y salinidad, afecta las variaciones totales en la masa de agua y sólidos solubles durante la deshidratación osmótica de láminas de yuca. El incremento en solutos y la pérdida de agua son inferiores a las que se dan en otro tipo de alimentos vegetales sometidos a un proceso semejante.

3. Los experimentos de DSC con tejido deshidratado de yuca a temperatura ambiente, demuestran que éste permanece en estado vítreo para todos los procesos de deshidratación estudiados en este trabajo. Todas las diferencias en cuanto a temperaturas de transición de fase de primer y segundo orden parecen debidas a diferencias en cuanto a composición del tejido deshidratado.

4. En los ensayos de DSC tejido de yuca deshidratado osmóticamente con NaCl durante 24 horas, se observan variaciones en su comportamiento no explicadas por diferencias composicionales. Esto puede poner de manifiesto cambios en la estructura de la matriz de almidón durante la operación de deshidratación osmótica con disoluciones de NaCl.



8. CONCLUSIONES GENERALES

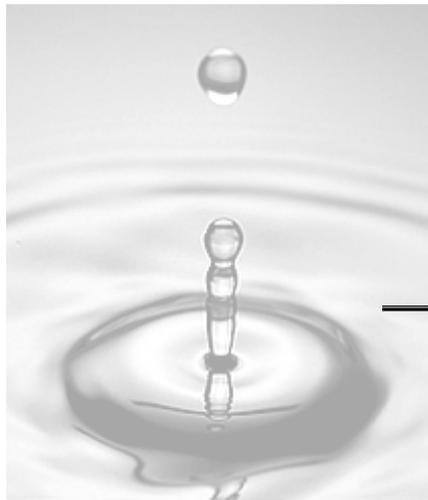
CONCLUSIONES GENERALES

1. La búsqueda bibliográfica realizada para modelos de predicción de isotermas de alimentos, no ha permitido encontrar ningún modelo válido para todo tipo de productos y rango de a_w , ni que determine el estado termodinámico de las principales fases y componentes en un determinado producto.
2. Mediante el modelo termodinámico presentado por Fito *et al.*, en 2001 y desarrollado por Argüelles en su tesis doctoral (2005) es posible describir no solo sistemas proteicos formados por proteína cárnica y sal, sino también sistemas proteicos formados por proteína láctea y NaCl, como el queso. Para estos, se ha definido un sistema de ecuaciones que predice el estado de los componentes principales del mismo, agua, proteína y NaCl, en las diferentes fases del sistema, y permite estimar, con un error menor al de muchos equipos de medida, la a_w de quesos. Además, se ha abierto el camino para el posible empleo de dicho modelo en sistemas sacarosa-almidón-agua.
3. Se ha estudiado el sistema almidón-agua y almidón-sacarosa-agua, para un producto con un importante consumo mundial, como es la yuca. Para la raíz de yuca, se halló que el agua interacciona de manera peculiar con la matriz de almidón en el rango de temperatura estudiado, en respuesta, seguramente, a mecanismos de defensa al estrés hídrico, puesto que esta raíz se cultiva en zonas con escasez de agua. Este comportamiento se

observa en la forma de sus isothermas tanto de adsorción como de desorción de agua; en la no presencia de histéresis en ninguna de las temperaturas estudiadas y en el comportamiento termodinámico durante la desorción de agua.

4. En el estudio del sistema almidón-agua-sacarosa en tejido de yuca, se halló una menor pérdida de agua y ganancia de solutos en la deshidratación osmótica con respecto a otros alimentos. Además, durante la deshidratación osmótica se apreció la presencia de importantes fenómenos de compresión-relajación en el tejido de yuca, visible por un cambio de tendencia en los incrementos tanto de masa total como de volumen.
5. Pese a que mediante el tratamiento de deshidratación osmótica, la yuca resulta estable si se observa su temperatura de transición vítrea, el hecho de que su a_w permanezca superior a 0,94 durante todo el proceso, aconseja un tratamiento posterior de deshidratación, bien con aire caliente, microondas o una combinación de ambos, para su total estabilización.
6. En el estudio de la interacción entre una matriz amilácea y agua en tejido de garbanzo en procesos de rehidratación y cocción, se halló que la interacción a nivel microscópico entre el agua y la matriz de almidón dentro del proceso de rehidratación permite predecir la interacción agua-matriz a nivel macroscópico, pudiéndose definir un "frente de avance de humedad" que dividirá la semilla en dos zonas con características físico-químicas diferentes.

7. Un estudio detallado de las propiedades físicoquímicas, incluyendo textura, en rehidratación y cocción de garbanzo han permitido definir un tiempo de rehidratación-cocción óptimo, que permite acortar los tiempos característicos de operación dentro de la metodología tradicional (4 horas de remojo y 75 minutos de cocción).



9.BIBLIOGRAFÍA

Abu-Ghannam, N. y 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, (4), 391-401.

Aguerre, R.J., Viollaz, P.E. y Suarez, C., (1996), A fractal isotherm for multilayer adsorption in foods, *Journal of Food Engineering*, 30, (1-2), 227-238.

Ahmad, F.B. y Williams, P.A., (1999), Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch, *Biopolymers*, 50, (4), 401-412.

Aktas, N. y Gurses, A., (2005), Moisture adsorption properties and adsorption isosteric heat of dehydrated slices of Pastirma (Turkish dry meat product), *Meat Science*, 71, (3), 571-576.

Alajaji, S.A. y El-Adawy, T.A., (2006), Nutritional composition of chickpea (*Cicer arietinum* L.) as affected by microwave cooking and other traditional cooking methods, *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, (8), 806-812.

Albors, A., Salvatori, D., Andrés, A., Chiralt, A. y Fito, P., (1998), Influence of the osmotic solution concentration in the structural and compositional profiles in dehydrated apple tissue, En: *Drying'98*, Ed: A.S. Mujumdar, Ziti Editions, Grecia

Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. y Magee, T.R.A., (2004), Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics, *Journal of Food Engineering*, 62, (2), 135-142.

Anderson, R.B., (1946), Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation, *Journal of the American Chemical Society*, 68, (4), 686-691.

Anderson, R.B. y Hall, W.K., (1948), Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation .2. *Journal of the American Chemical Society*, 70, (5), 1727-1734.

Andújar, G. (1999), Mejoramiento de la Tecnología tradicional de elaboración del Tasajo, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, La Habana, Cuba

AOAC, (1990) Official methods of analysis of AOAC: Food Composition; additives; natural contaminants, Ed: W. Horwitz, AOAC International, Maryland, USA

AOAC, (2000) Official methods of analysis of AOAC: Food Composition; additives;natural contaminants, Ed:W. Horwitz, AOAC International, Maryland, USA

Arakawa, T. y Timasheff, S.N., (1984), Mechanism of protein salting in and salting out by divalent-cation salts - balance between hydration and salt binding, *Biochemistry*, 23, (25), 5912-5923.

Argüelles, A., (2005), Análisis termodinámico de alimentos salados de origen animal. Desarrollo de un nuevo equipo de determinación de la actividad de agua, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España.

Argüelles, A., Castelló, M., Sanz, J. y Fito, P., (2007), Application of SAFES methodology in Manchego-type cheese manufacture, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 229-237.

Ariahu, C.C., Kaze, S.A. y Achem, C.D., (2006), Moisture sorption characteristics of tropical fresh water crayfish (*Procambarus clarkii*), *Journal of food engineering*, 75, (3), 355-363.

Arslan, N. y Togrul, H., (2005), Moisture sorption isotherms for crushed chillies, *Biosystems Engineering*, 90, (1), 47-61.

Asbi, B.A. y Baianu, I.C., (1986), An equation for fitting moisture sorption isotherms of food proteins, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34, (3), 494-496.

Aviara, N.A. y Ajibola, O.O., (2002), Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava, *Journal of Food Engineering*, 55, (2), 107-113.

Bakk, A., Høye, J.S., Hansen, A. y Sneppen, K., (2001), Thermodynamical implications of a protein model with water interactions, *Journal of theoretical biology*, 210, (3), 367-373.

Barat, J.M. (1997), Desarrollo de un modelo de la deshidratación osmótica como operación básica, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia

Barat, J.M., Andrés, A. y Fito, P., (1998), Deshidratación osmótica de alimentos, Ed: Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España

Barrera, C., Chenoll, C., Andres, A. y Fito, P., (2007), Application of SAFES (systematic approach to food engineering systems) methodology to French fries manufacture, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 201-210.

Bell, L.N. y Hageman, M.J., (1994), Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid-state chemical-reaction, aspartame degradation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, (11), 2398-2401.

Beristain, C.I., Garcia, H.S. y Azuara, E., (1996), Enthalpy-Entropy compensation in food vapor adsorption, *Journal of Food Engineering*, 30, (3-4), 405-415.

Beuchat, L.R., (1974), Combined effects of water activity, solute, and temperature on the growth of vibrio parahaemolyticus, *Applied microbiology*, 27, (6), 1075-1084.

Biliaderis, C.G., (1992), Structures and phase transitions of starch in food system, *Food Technology*, 46, 98-109,145.

Bizot, H., (1983), Using "GAB" model to construct sorption isotherms, *En: Physical properties of foods*, Ed: R. Jowitt, F. Escher, B. Hallström, H. Meffert, Spies, W. E. L. y G. Vos. , Applied Science Publishers, Londres.

Blahovec, J. y Yanniotis, S. (2008), GAB generalized equation for sorption phenomena, *Food Bioprocess Technology*, 1, 82-90.

Boente, G., Gonzalez, H.H.L., Martinez, E., Pollio, M.L. y Resnik, S.L., (1996), Sorption isotherms of corn - Study of mathematical models, *Journal of Food Engineering*, 29, (1), 115-128.

Boischot, C., Moraru, C.I. y Kokini, J.L., (2003), Factors that influence the microwave expansion of glassy amylopectin extrudates, *Cereal Chemistry*, 80, (1), 56-61.

Boquet, R., Chirife, J. y Iglesias, H.A., (1978), Equations for fitting water sorption isotherms of foods II. Evaluation of various two-parameter models, *International journal of food science technology*, 13, 319-327.

Boquet, R., Chirife, J. e Iglesias, H.A., (1980), Technical note - on the equivalence of isotherm equations, *Journal of Food Technology*, 15, (3), 345-349.

Bradley, R.S., (1936), Polymolecular adsorbed films. Part II. The general theory of the condensation of vapors on finely divided solids, *Journal of the American Chemical Society*, 16, 1799-1804.

Bruijn, G.H., (1973), The cyanogenic character of cassava (*Manihot esculenta*), *En: Chronic cassava toxicity: proceeding of an interdisciplinary workshop*, London. *International Development Center*, CIID, Ottawa, Canadá.

Brunauer, S., Emmet, P.H. y Teller, E., (1938), Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, (2), 309-319.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. y Teller, E., (1940), On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62, (7), 1723-1732.

Brunauer, S., (1945), The adsorption of gases and vapours, Ed: Princeton University Press, Princeton N.J.

Caballero, C. y Valverde, E., (1983), Evaluación de métodos para el almacenamiento y conservación posterior a la cosecha de raíces de yuca, *Revista Agronomía Costarricense*, 7, (1), 55-61.

Cabezas, L., Palop, M.L., Briones, A. y García, A., (1994), Estudio de la flora microbiana y su relación con la actividad del agua de diversos quesos comerciales acogidos a la denominación de origen manchego, *Alimentaria*, Marzo, 43-45.

Camire, M.E., Camire, A. y Krumhar, K., (1990), Chemical and nutritional changes in foods during extrusion, *Critical reviews in food science and nutrition*, 29, (1), 35-57.

Carmona, M.A., Sanjuan, E., Gomez, R. y Fernandez-Salguero, J., (1999), Effect of starter cultures on the physico-chemical and biochemical features in ewe cheese made with extracts from flowers of *Cynara cardunculus* L., *Journal of the science of food and agriculture*, 79, (5), 737-744.

Castillo, M.D., Martinez, E.J., Gonzalez, H.H.L., Pacin, A.M. y Resnik, S.L., (2003), Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties, *Journal of Food Engineering*, 60, (4), 343-348.

Caurie, M., (1981), Derivation of full range moisture sorption isotherms, *En: Water Activity: Influence on Food Quality*, Ed: L.B. Rockland y G.F. Stewart, Academic Press, New York.

Caurie, M., (1985), A new treatment of multimolecular adsorption, *En: Moisture and humidity: Its measurement and control in science and industry*, Ed: F.C. Quinn, Instrument Society of America, Washington DC, USA.

Caurie, M., (1970), A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods, *International journal of food science technology*, 5, 301-307.

Caurie, M., (1986), A general-method for predicting the water activity of simple and multicomponent mixtures of solutes and non-solutes, *Journal of Food Technology*, 21, (2), 221-228.

Caurie, M., (2005a), The unimolecular character of the classical Brunauer, Emmett and Teller adsorption equation and moisture adsorption, *International Journal of Food Science and Technology*, 40, (3), 283-293.

Caurie, M., (2005b), Water activity of multicomponent mixture of solutes and non-solutes, *International Journal of Food Science and Technology*, 40, (3), 295-303.

Caurie, M., (2006), The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, (2), 173-179.

Caurie, M., (2007), Hysteresis phenomenon in foods, *International journal of food science technology*, 42, (1), 45-49.

Ceballos, H. y De la Cruz, G.A., (2002), Taxonomía y Morfología de la yuca, *En: La yuca en el tercer milenio: sistemas modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización*, Ed: Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Consorcio Latinoamericano y del Caribe de apoyo a la investigación y desarrollo de la yuca (Clayuca), Proyecto IP-3 Mejoramiento de yuca, Cali, Colombia

Ceballos, H., (2002), La yuca en Colombia y en el mundo: perspectivas para un cultivo milenario, *En: La yuca en el tercer milenio: sistemas modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización*, Ed: Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Consorcio Latinoamericano y del Caribe de apoyo a la investigación y desarrollo de la yuca (Clayuca), Proyecto IP-3 Mejoramiento de yuca, Cali, Colombia.

Ceballos, H., Sánchez, T., Chávez, A.L., Iglesias, C., Debouck, D., Mafla, G. y Tohme, J., (2006), Variation in crude protein content in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) roots, *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, (6-7), 589-593.

Cichoscki, A.J., Valduga, E., Valduga, A.T., Tornadijo, M.E. y Fresno, J.M., (2002), Characterization of Prato cheese, a Brazilian semi-hard cow variety: evolution of physico-chemical parameters and mineral composition during ripening, *Food control*, 13, (4-5), 329-336.

Clegg, J.S., (1984), Intracellular water and the cytomatrix. Some methods of study and current views, *Journal of Cell Biology*, 99, (1), 167-171.

Comaposada, J., (1999), Sorption isotherms and water diffusivity in muscles of pork ham at different NaCl contents, Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

Comaposada, J., Gou, P. y Arnau, J., (2000), The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms, *Meat Science*, 55, (3), 291-295.

Conway, J., Castaigne, F., Picard, G. y Vovan, X., (1983), Mass-transfer considerations in the osmotic dehydration of apples, *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal-Journal De L'Institut Canadien De Science Et Technologie Alimentaires*, 16, (1), 25-29.

Coskuner, Y. y Karababa, K., (2003), Effect of location and soaking treatments on the cooking quality of some chickpea breeding lines, *International Journal of Food Science and Technology*, 38, (7), 751-757.

Crapiste, G.H. y Rotstein, E., (1982), Prediction of sorptional equilibrium data for starch-containing foodstuffs, *Journal of Food Science*, 47, (5), 1501-1507.

Cunningham, S.E.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. y Richardson, P.S. (2008), Experimental study of rehydration kinetics of potato cylinders, *Food and Bioproducts Processing*, 86, 15-24.

Chau, C.F., Cheung, P.C. y Wong, Y.S., (1997), Effects of cooking on content of amino acids and antinutrients in three Chinese indigenous legume seeds, *Journal of the science of food and agriculture*, 75, (4), 447-452.

Chavan, J.K., Kadam, S.S. y Salunkhe, D.K., (1986), Biochemistry and technology of chickpea (*Cicer arietinum* L.) seeds, *Critical reviews in food science nutrition*, 25, (2), 107-158.

Chávez, A.L., Sánchez, T., Jaramillo, G., Bedoya, J.M., Echeverry, J., Bolaños, E.A., Ceballos, H. y Iglesias, C.A., (2005), Variation of quality traits in cassava roots evaluated in landraces and improved clones, *Euphytica*, 143, (1), 125-133.

Chávez-Méndez, C., Salgado-Cervantes, M.A., Waliszewski-Kubiak, K.N. y Garcia-Alvarado, M.A., (1998), Fitting cassava drying kinetic with a high order equation, *Drying Technology*, 16, (1-2), 323-331.

Chen, C., (2002), Sorption isotherms of sweet potato slices, *Biosystems Engineering*, 83, (1), 85-95.

Chen, C.S., (1971), Equilibrium moisture curves for biological-materials, *Transactions of the ASAE*, 14, (5), 924-926.

Chen, C.S. y Clayton, J.T., (1971), The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials, *Transactions of the ASAE*, 14, (5), 927-930.

Chen, X.D., (1997), A new water sorption equilibrium isotherm model, *Food Research International*, 30, (10), 755-759.

Chen, X.D., (1998), A temperature dependence function of equilibrium sorption isotherms established by a reaction engineering approach, *Journal of food engineering*, 37, (3), 259-269.

Chenoll, C., Betoret, N., Fito, P.J. y Fito, P., (2007), Application of the SAFES (systematic approach to food engineering systems) methodology to the sorption of water by salted proteins, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 250-257.

Chiotelli, E., Pilosio, G. y Le Meste, M., (2002), Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: A multi measurement study, *Biopolymers*, 63, (1), 41-58.

Chirife, J., (1980), A study of the water activity lowering behaviour of some amino acids, *Journal of Food Technology*, 15, (4), 383-387.

Chirife, J., (1994), Specific solute effects with special reference to *Staphylococcus aureus*, *Journal of Food Engineering*, 22, (1-4), 409-419.

Chirife, J. e Iglesias, H.A., (1978), Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1-a review, *International journal of food science technology*, 13, (2), 159-174.

Chirife, J. y Resnik, S.L., (1984), Unsaturated solutions of sodium-chloride as reference sources of water activity at various temperatures, *Journal of Food Science*, 49, (6), 1486-1488.

Chirife, J., Favetto, G., Fontan, C.F. y Resnik, S.L., (1983), The water activity of standard saturated salt-solutions in the range of intermediate moisture foods, *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 16, (1), 36-38.

Chung, D.S. y Pfost, H.B., (1967), Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part I. Heat and free energy changes of adsorption and desorption, *Transactions of the ASAE*, 10, (4), 549-551.

Chungcharoen, A. y Lund, D.B., (1987), Influence of solutes and water on rice starch gelatinization, *Cereal Chemistry*, 64, (4), 240-243.

D'Arcy, R.L. y Watt, I.C., (1970), Analysis of sorption isotherms of nonhomogeneous sorbents, *Transactions of the Faraday Society*, 66, 1236-1240.

Dai, Q., Hu, J. y Salmeron, M., (1997), Adsorption of water on NaCl (100) surfaces: Role of atomic steps, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, (11), 1994-1998.

Day, D.L. y Nelson, G.L., (1965), Desorption isotherms for wheat, *Transactions of the ASAE*, 8, 293-297.

De Boer, J.H. y Zwikker, C., (1926), Adsorption als folge von polarization – die adsorptions isotherm (adsorption as a consequence of polarization – adsorption isotherm), *Zeitschrift Physikal Chemistry Abt*, 3, 407-418.

Delgado, A.E. y Sun, D.W., (2002), Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork, *Journal of Food Engineering*, 51, (2), 163-170.

Demirel, Y. (2007), Nonequilibrium thermodynamics, transport and rate processes in physical, chemical and biological systems, 2nd Edition, Editorial: Elsevier Science & Technology Books.

Dent, R.W., (1977), A multilayer theory for gas sorption. I. Sorption of a single gas, *Textile research journal*, 47, 145-152.

Doe, P.E., Hashmi, R., Poulter, R.G. y Olley, J., (1982), Isohalic sorption isotherms. I. Determination for dried salted cod (*Gadus morrhua*), *Journal of food technology*, 17, (1), 125-134.

Dole, M., (1948), Statistical thermodynamics of the sorption of vapors by solids, *Journal of Chemical Physics*, 16, (1), 25-30.

Domínguez, C.E., Ceballos, L.F. y Fuentes, C., (1983), Morfología de la planta de yuca, *En: Yuca: investigación, producción y utilización*, Ed: Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Consorcio Latinoamericano y del Caribe de apoyo a la investigación y desarrollo de la yuca (Clayuca), Proyecto IP-3 Mejoramiento de yuca, Cali, Colombia.

Dubinin, M.M., (1989), Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures, *Carbon*, 27, (3), 457-467.

Durakova, A.G. y Menkov, N.D., (2005), Moisture sorption characteristics of chickpea flour, *Journal of Food Engineering*, 68, (4), 535-539.

Eliasson, A.C., (1992), A calorimetric investigation of the influence of sucrose on the gelatinization of starch, *Carbohydrate Polymers*, 18, (2), 131-138.

Enderby, J.A., (1955), Water absorption by polymers, *Transactions of the Faraday Society*, 51, (1), 106-116.

Esteban, M.A., Marcos, A. y Fernández-Salguero, J., (1987), Cryoscopic approach to water activity measurement of non-liquid foods: Application to cheese, *Food chemistry*, 25, (1), 31-39.

Esteban, M.A., Marcos, A., Alcalá, M. y Gómez, R., (1991), Calculation of water activity in surface mold-ripened soft cheeses from their chemical-composition, *Food Chemistry*, 40, (2), 147-157.

Evans, I.D. y Haisman, D.R., (1982), The effect of solutes on the gelatinization temperature-range of potato starch, *Starke*, 34, (7), 224-231.

FAO, (2006), Bases de datos estadísticos, FAOSTAT. <http://faostat.fao.org/> (Consulta realizada en Septiembre, 2007).

FAO/FIDA (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación/Fondo Internacional de Desarrollo Agrícola), (2000), La economía mundial de la yuca: hechos, tendencias y perspectivas, Ed: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, Italia.

Farzana, W. y Khalil, I.A., (1999), Protein quality of tropical food legumes, *Journal of Science and Technology*, 23, 13-19.

Fasina, O.O., (2006), Thermodynamic properties of sweet potato, *Journal of Food Engineering*, 75, (2), 149-155.

Fasina, O.O., Ajibola, O.O. y Tyler, R.T., (1999), Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari, *Journal of food process engineering*, 22, (6), 405-418.

Fellows, P., (1988), Food processing technology. Principles and practice, Ed:Ellis Horwood, Chichester, United Kingdom.

Fennema, O., Donhowe, I.G. y Kester, J.J., (1994), Lipid type and location of the relative-humidity gradient influence on the barrier properties of lipids to water-vapor, *Journal of Food Engineering*, 22, (1-4), 225-239.

Fernández-Salguero, J. y Llinares, M., (1985), Water activity (a_w) in cooked spanish meat-products as a function of moisture and salt contents, *Fleischwirtschaft*, 65, (4), 477-479.

Ferro-Fontan, C.F., Chirife, J. y Bouquet, R., (1981), Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions, *Journal of Food Technology*, 16, (5), 553-559.

Ferro-Fontan, C.F., Chirife, J., Sancho, E. e Iglesias, H.A., (1982), Analysis of a model for water sorption phenomena in foods, *Journal of Food Science*, 47, (5), 1590-1594.

Figueira, G.M., Park, K.J., Brod, F.P.R. y Honorio, S.L., (2004), Evaluation of desorption isotherms, drying rates and inulin concentration of chicory roots (*Cichorium intybus* L.) with and without enzymatic inactivation, *Journal of food engineering*, 63, (3), 273-280.

Fito, P. y Chiralt, A., (2003), Food matrix engineering: The use of the water-structure-functionality ensemble in dried food product development, *Food science and technology international*, 9, (3), 151-156.

Fito, P., Andrés, A., Chiralt, A. y Pardo, P., (1996), Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation-relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems, *Journal of food engineering*, 27, (3), 229.

Fito, P., Chiralt, A., Sanz, J., Fito, P.J., Betoret, N. y Argüelles, A., (2001), Análisis termodinámico del equilibrio en alimentos estructurados salados. Influencia sobre la estabilidad y la calidad, Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, Valencia (España).

Fito, P., LeMaguer, M., Betoret, N. y Fito, P.J., (2007a), Advanced food process engineering to model real foods and processes: The "SAFES" methodology, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 173-185.

Fito, P.J., Castelló, M.L., Argüelles, A. y Fito, P., (2007b), Application of the SAFES (systematic approach to food engineering systems) methodology to roasted coffee process, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 211-218.

Flory, P.J., (1941), Thermodynamics of high-polymer solutions, *Journal of Chemical Physics*, 9, 660-661.

Frau, M., Simal, S. y Femenia, A., (2000), Ecuaciones para predecir la actividad de agua de queso de Mahón, *Alimentación, equipos y tecnología*, 19, (6), 73-76.

Freundlich, H., (1926), Colloid and capillary chemistry, Ed: Methuen & Co., Londres.

Frias, J., Vidal-Valverde, C., Sotomayor, S., Diaz-Pollan, C. y Urbano, G., (2000), Influence of processing on available carbohydrate content and antinutritional factors of chickpeas, *European Food Research and Technology*, 210, (5), 340-345.

Furmaniak, S., Terzyk, A.P., Gauden, P.A. y Rychlicki, G., (2005), Parameterization of the corrected Dubinin-Serpinsky adsorption isotherm equation, *Journal of colloid and interface science*, 291, (2), 600-605.

Garcia, V., Colonna, P., Lourdin, D., Buleon, A., Bizot, H. y Ollivon, M., (1996), Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents, *Journal of Thermal Analysis*, 47, (5), 1213-1228.

Gascoyne, P.R.C. y Pethig, R., (1977), Experimental and theoretical aspects of hydration isotherms for biomolecules, *Journal Chemical Society Faraday Trans*, 73, 171-180.

Gershon, N.D., Porter, K.R. y Trus, B.L., (1985), The cytoplasmic matrix. Its volume and surface area and the diffusion of molecules through it, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 82, (15), 5030-5034.

Gil, A. y Grange, P., (1996), Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids, *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, 113, (1-2), 39-50.

Gil, J.L. y Buitrago, J.A., (2002), La yuca en la alimentación animal, *En: La yuca en el tercer milenio: sistemas modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización*, Ed: Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Consorcio Latinoamericano y del Caribe de apoyo a la investigación y desarrollo de la yuca (Clayuca), Proyecto IP-3 Mejoramiento de yuca, Cali, Colombia.

Giraldo, G., Talens, P., Fito, P. y Chiralt, A., (2003), Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango, *Journal of Food Engineering*, 58, (1), 33-43.

Gombau, J.B. y Chiralt, A. (1994), Evolución de los perfiles de humedad y actividad de agua durante la maduración de queso manchego, *En: Anales de investigación del master en ciencia e ingeniería de alimentos. Vol IV*, Ed: P. Fito, J. Serra, E. Hernández y D. Vidal, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España

Gowen, A., Abu-Ghannam, N., Frias, J. y Oliveira, J., (2007), Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.) - The effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics, *Journal of Food Engineering*, 78, (3), 810-819.

Graiver, N., Pinotti, A., Califano, A. y Zaritzky, N., (2006), Diffusion of sodium chloride in pork tissue, *Journal of Food Engineering*, 77, (4), 910-918.

Greenspan, L., (1977), Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-a Physics and Chemistry*, 81, (1), 89-96.

Bibliografía

Guerreo, L. y Núñez, M.J., (1991), El proceso de secado en los alimentos, *Alimentación, equipos y tecnología*, 10, (10), 111-117.

Gunaratne, A. y Hoover, R., (2002), Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches, *Carbohydrate Polymers*, 49, (4), 425-437.

Hailwood, A.J. y Horrobin, S., (1946), Absorption of water by polymers: Analysis in terms of a simple model, *Transactions of the Faraday Society*, 42, 84-89.

Halsey, G., (1948), Physical adsorption on non-uniform surfaces, *The Journal of chemical physics*, 16, (10), 931-937.

Hardy, J.J y Steinberg, M.P., (1984a), Salt and water binding by drained cheese curd, En: *Engineering and Food*, Vol I, Ed: McKenna, B., Applied Science Pub., Essex, England.

Hardy, J.J. y Steinberg, M.P., (1984b), Interaction between sodium chloride and paracasein as determined by water sorption, *Journal of Food Science*, 49, (1), 127-131.

Harkins, W.D. y Jura, G., (1944), Surfaces of solids. XIII. A vapour adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid, *Journal of the American Chemical Society*, 66, (8), 1362-1366.

Haynes, B.C., (1961), Vapor pressure determination of seed hygroscopicity, Ed: U.S. Dept. of Agric. Technical Bull. N° 1229.

Henderson, S.M., (1952), A basic concept of equilibrium moisture, *Agricultural engineering*, 33, (1), 29-32.

Heredia, A., Andres, A., Betoret, N. y Fito, P., (2007), Application of the SAFES (systematic approach of food engineering systems) methodology to salting, drying and desalting of cod, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 267-276.

Hoover, R. y Zhou, Y., (2003), In vitro and in vivo hydrolysis of legume starches by alpha-amylase and resistant starch formation in legumes - a review, *Carbohydrate Polymers*, 54, (4), 401-417.

Hoover, S.R. y Mellon, E.F., (1950), Application of polarization theory to sorption of water vapour by high polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 72, (6), 2562-2566.

Hopewell, R., Yeaster, R. y Ullrich, I., (1993), Soluble fiber: effect on carbohydrate and lipid metabolism, *Progress in food nutrition science*, 17, (2), 159-182.

Huttig, G.F., (1948), Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen, *Monatshefte fur Chemie*, 78, 177-184.

Ibarz, A., González, C. y Barbosa-Cánovas, G.V., (2004), Kinetic models for water adsorption and cooking time in chickpea soaked and treated by high pressure, *Journal of Food Engineering*, 63, (4), 467-472.

Iglesias, H.A. y Chirife, J., (1976), Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material, *Journal of Food Technology*, 11, 109-116.

Iglesias, H.A. y Chirife, J., (1978), Empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products, *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal-Journal De L'Institut Canadien De Science Et Technologie Alimentaires*, 11, (1), 12-15.

Iglesias, H.A. y Chirife, J., (1995), An alternative to the Guggenheim, Anderson and de Boer model for the mathematical-description of moisture sorption isotherms of foods, *Food Research International*, 28, (3), 317-321.

Israelachvili, J., (1987), Solvation forces and liquid structure, as probed by direct force measurements, *Accounts of Chemical Research*, 20, (11), 415-421.

Israelachvili, J., (1992) Intermolecular and surface forces, Ed: Academic Press, Nueva York.

Isse, M.G., Schuchmann, H. y Schubert, H., (1993), Divided sorption isotherm concept: an alternative way to describe sorption isotherm data, *Journal of food process engineering*, 16, (2), 147-157.

Jacobs, H. y Delcour, J.A., (1998), Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, (8), 2895-2905.

Kaleemullah, S. y Kailappan, R., (2004), Moisture sorption isotherms of red chillies, *Biosystems Engineering*, 88, (1), 95-104.

Kaminski, W. y Albezweni, M., (1994), Calculation of water sorption isotherms for multicomponent protein-containing mixtures, *International Journal of Food Science and Technology*, 29, (2), 129-136.

Kapsalis, J.G., (1987), Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms, *En: Water activity: Theory and applications to food*, Ed: L.B. Rockland y L.R. Beuchat, Marcel Dekker, Inc., Nueva York.

Karel, M.A. y Proctor, B.E., (1955), New approach to humidity equilibrium data, *Modern Packaging*, 29, (2), 153-156.

Kaur, M., Singh, N. y Sodhi, N.S., (2005), Physicochemical, cooking, textural and roasting characteristics of chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars, *Journal of Food Engineering*, 69, (4), 511-517.

Kay, D.E., (1979) Food legumes. *Crop and product digest.*, Ed:Tropical Products Institute, Londres.

Khalloufi, S., Giasson, J. y Ratti, C., (2000), Water activity of freeze dried mushrooms and berries, *Canadian agricultural engineering*, 42, (1), 51-56.

Klamczynska, B., Czuchajowska, Z. y Baik, B.K., (2001), Composition, soaking, cooking properties and thermal characteristics of starch of chickpeas, wrinkled peas and smooth peas, *International Journal of Food Science and Technology*, 36, (5), 563-572.

Kohyama, K. y Nishinari, K., (1991), Effect of Soluble Sugars on Gelatinization and Retrogradation of Sweet-Potato Starch, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, (8), 1406-1410.

Kou, Y., Molitor, P.F. y Schmidt, S.J., (1999), Mobility and stability characterization of model food systems using NMR, DSC, and conidia germination techniques, *Journal of food science*, 64, (6), 950-958.

Kowalska, H. y Lenart, A., (2001), Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables, *Journal of Food Engineering*, 49, (2-3), 137-140.

Krokida, M.K. y Marinos-Kouris, D. (2003), Rehydration kinetics of dehydrated products, *Journal of Food Engineering*, 57, 1-7.

Krug, R.R., Hunterlib, W.G. y Grlegerl, R.A., (1976), Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect, *The Journal of physical chemistry*, 80, (21), 2341-2351.

Kuhn, I., (1964), A new theoretical analysis of adsorption phenomena: Introductory part: The characteristic expression of the main regular types of adsorption isotherms by a simple equation, *Journal of Colloid Science*, 19, 685-698.

Labuza, T.P., (1980), The effect of water activity on reaction-kinetics of food deterioration, *Food Technology*, 34, (4), 36-41.

Labuza, T.P. y Hyman, C.R., (1998), Moisture migration and control in multi-domain foods, *Trends in Food Science & Technology*, 9, (2), 47-55.

Labuza, T.P., Mizrahi, S. y Karel, M., (1972), Mathematical models for optimization of flexible film packaging of foods for storage, *Transactions of the ASAE*, 15, 150-155.

Lang, K.W. y Steinberg, M.P., (1980), Calculation of moisture-content of a formulated food system to any given water activity, *Journal of Food Science*, 45, (5), 1228-1230.

Langmuir, I., (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, (9), 1361-1403.

Lawrie, R.A., (1998), Chemical and Biochemical constitution of muscle, *En: Lawrie's Meat Science*, Ed: R.A. Lawrie, London, UK

Lazarides, H.N., (1991), Application of the transformed GAB equation to delineate moisture sorption behaviour of an intermediate moisture meat product, *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 24, (4), 310-314.

Lees, R., (1982) Análisis de los alimentos. Métodos analíticos y de control de calidad, Ed: Acribia, Zaragoza.

Leffler, J.E., (1955), The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry, *Journal of organic chemistry*, 20, (9), 1202-1231.

LeMaguer, M. (1987), Mechanics and influence of water binding on water activity, *En: Water activity: Theory and applications to food*, Ed: L. Rockland y L.R. Beuchat, Marcel Dekker, Nueva York.

Lewicki, P.P. y Wolf, W.R., (1995), Rheological properties of raisins .2. Effect of water activity, *Journal of Food Engineering*, 26, (1), 29-43.

Lewicki, P.P., (1998), A three parameter equation for food moisture sorption isotherms, *Journal of Food Process Engineering*, 21, (2), 127-144.

Lewicki, P.P., (2000), Raoult's law based food water sorption isotherm, *Journal of Food Engineering*, 43, (1), 31-40.

Lilley, T.H., (1994), Basic physical-chemistry and links between hydration and solute interactions, *Journal of Food Engineering*, 22, (1-4), 13-25.

Liu, L. y Guo, Q.X., (2001), Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation, *Chemical reviews*, 101, (3), 673-695.

- López, L. y Fuentes, M., (1990), Cooking quality of chickpea, *Options Méditerranéennes - Série Séminaires*, 9, 113-115.
- López, P., Marcos, A. y Esteban, M.A., (1990), New equation for prediction of water activity in unripe cheese, *Journal of Dairy Research*, 57, (4), 587-592.
- Luna, M., Rieutord, F., Melman, N.A., Dai, Q. y Salmeron, M., (1998), Adsorption of water on alkali halide surfaces studied by scanning polarization force microscopy, *Journal of Physical Chemistry a*, 102, (34), 6793-6800.
- Lupin, H.M., Boeri, R.L. y Moschiar, S.M., (1981), Water activity and salt content relationship in moist salted fish products, *Journal of food technology*, 16, (1), 31-38.
- Mannheim, C.H., Liu, J.X. y Gilbert, S.G., (1994), Control of water in foods during storage, *Journal of Food Engineering*, 22, (1-4), 509-532.
- Marcos, A., (1987), Spanish and portuguese cheese varieties, *En: Cheese: Chemistry, physics and microbiology. Vol 2. Major cheese groups*, Ed: Elsevier Applied Science, Londres.
- Marcos, A. y Esteban, M.A., (1982), Nomograph for predicting water activity of soft cheese, *Journal of dairy science*, 65, (9), 1795-1797.
- Marcos, A., Alcalá, M., León, F. y Fernandez-Salguero, J., (1981), Water activity and chemical composition of cheese, *Journal of dairy science*, 64, (4), 622-626.
- Maroulis, Z.B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D. y Saravacos, G.D., (1988), Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits, *Journal of Food Engineering*, 7, (1), 63-78.
- Martínez, N., Andrés, A., Chiralt, A. y Fito, P., (1998) *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*, Ed: Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Mauro, M.A. y Menegalli, F.C., (2003), Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients in potato tissue during osmotic concentration, *Journal of Food Engineering*, 57, (4), 367-374.
- McGavak, J. y Patrick, W.A., (1920), The adsorption of sulfur dioxide by the gel of silicic acid, *Journal of the American Chemical Society*, 42, 946-978.
- McLaren, D. y Rowen, J.W., (1951), Sorption of water vapour by proteins and polymers: A review, *Journal of Polymer Science*, 7, 289-234.

McLaughlin, C.P. y Magee, T.R.A., (1998), The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes, *Journal of Food Engineering*, 35, (3), 267-280.

McMinn, W.A.M. y Magee, T.R.A., (1999), Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes, *Journal of Food Process Engineering*, 22, (2), 113-128.

McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H. y Magee, T.R.A., (2005), Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials, *Food Research International*, 38, (5), 505-510.

Menkov, N.D., (2000), Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures, *Journal of Food Engineering*, 45, (4), 189-194.

MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación). Anuario de Estadística Agroalimentaria 2006. <http://www.mapa.es/> (Consulta realizada en Noviembre 2007)

Mistry, A., Steinberg, M.P. y Schmidt, S.J.R., (1990), Comparison of vapor and liquid isotherms for casein and casein-sucrose mixture, *Journal of food science*, 55, (2), 434-436.

Mizrahi, S. y Karel, M., (1977), Moisture transfer in a packaged product in isothermal storage: extrapolating the data to any package-humidity combination and evaluating water sorption isotherms, *Journal of Food Processing and Preservation*, 1, 225-234.

Mizrahi, S., Ramon, O., Silberberg-Bouhnik, M., Eichler, S. y Cohen, Y., (1997), Scaling approach to water sorption isotherms of hydrogels and foods, *International Journal of Food Science and Technology*, 32, (2), 95-105.

Mondy, N.I. y Mueller, T.O., (1977), Potato discoloration in relation to anatomy and lipid-composition, *Journal of Food Science*, 42, (1), 14-18.

Moreira, R., Vazquez, G. y Chenlo, F., (2002), Influence of the temperature on sorption isotherms of chickpea: evaluation of isosteric heat of sorption, *Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry*, 1, (1), 1.

Moreira, R.; Chenol, F.; Chaguri, L. y Fernandes, C. (2008), Water absorption, texture, and color kinetics of air-dried chestnuts during rehydration, *Journal of Food Engineering*, 86, 584–594.

Mújica, F.J., Martínez, E.J., Bercovich, F.C., Bonino, N.B. y Alzamora, S.M., (1989), Sorption properties of dry cured ham, *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 22, (3), 89-92.

Nelson, R.M., (1983), A model for sorption of water-vapor by cellulosic materials, *Wood and Fiber Science*, 15, (1), 8-22.

Nelson, K.A. y Labuza, T.P., (1994), Water activity and food polymer science - implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf-life, *Journal of Food Engineering*, 22, (1-4), 271-289.

Nestares, T., Urbano, G., LopezFrias, M. y Barrionuevo, M., (1997), Nutritional assessment of magnesium from raw and processed chickpea (*Cicer arietinum* L.) in growing rats, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, (8), 3138-3142.

Nguyen, C.D. y Haard, N.F., (1987), Evaluation of methods for determination of moisture-content of heavy salted cod, gadus-morhua, *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal-Journal De L'Institut Canadien De Science Et Technologie Alimentaires*, 20, (2), 65-69.

Norrish, R.S., (1966), An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups, *International journal of food science technology*, 1, 25-39.

Nussinovitch, A. y Peleg, M., (1990), An empirical model for describing weight changes in swelling and shrinking gels, *Food hydrocolloids*, 4, (1), 69-76.

Ochoa, M.R., Kessler, A.G., Pirone, B.N., Márquez, C.A. y DeMichelis, A., (2007), Analysis of shrinkage phenomenon of whole sweet cherry fruits (*Prunus avium*) during convective dehydration with very simple models, *Journal of Food Engineering*, 79, (2), 657-661.

Ojo, O. y Deane, R., (2002), Effects of cassava processing methods on antinutritional components and health status of children, *Journal of the science of food and agriculture*, 82, (3), 252-257.

Olsen, K.M. y Schaal, B.A., (2001), Microsatellite variation in cassava (*Manihot esculenta*, *Euphorbiaceae*) and its wild relatives: Further evidence for a southern Amazonian origin of domestication, *American Journal of Botany*, 88, (1), 131-142.

Oswin, G.R., (1946), The kinetics of package life, *International Chemistry Industry*, 65, 419-421.

Padonou, W., Mestres, C. y Nago, M.C., (2005), The quality of boiled cassava roots: instrumental characterization and relationship with physicochemical properties and sensorial properties, *Food Chemistry*, 89, (2), 261-270.

Papadakis, S.E.; Bahu, R.E.; Mckenzie, K.A. y Kemp, I.C. (1993), Correlations for the equilibrium moisture content of solids, *Drying Technology*, 11, (3), 543-553.

Papadopoulos, A.N., Avramidis, S. y Elustondo, D., (2005), The sorption of water vapour by chemically modified softwood: analysis using various sorption models, *Wood science and technology*, 39, (2), 99-112.

Peirce, F.T., (1929), A two-phase theory of the absorption of water vapour by cotton cellulose, *Journal of Textile Institute*, 20, 133-150.

Peleg, M., (1993), Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms, *Journal of food process engineering*, 16, (1), 21-37.

Peppas, N.A. y Brannon-Peppas, L. (1994), Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods, En: *Water in foods: fundamental aspects and their significance in relation to processing of foods*, Ed: Elsevier Applied Science, Londres.

Pezzutti, A. y Crapiste, G.H., (1997), Sorptional equilibrium and drying characteristics of garlic, *Journal of Food Engineering*, 31, (1), 113-123.

Pfost, H.B., Mourer, S.G., Chung, D.S. y Milliken, G.A., (1976), Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains, *ASAE Paper*, 76, 3520.

Pickett, G., (1945), Modification of the Brunauer–Emmett–Teller theory of multimolecular adsorption, *Journal of the American Chemical Society*, 67, (11), 1958-1962.

Popovski, D. y Mitrevski, V., (2004), A method for extension of the water sorption isotherm models, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 3, (6), 799-803.

Popovski, D. y Mitrevski, V., (2005), A method for generating water sorption isotherm models, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 4, (3), 945-948.

Prodanov, M., Sierra, I. y Vidal-Valverde, C., (2004), Influence of soaking and cooking on the thiamin, riboflavin and niacin contents of legumes, *Food Chemistry*, 84, (2), 271-277.

Quirijns, E.J., Boxtel, A.J.B.v., Loon, W.K.P.v. y Straten, G.Y., (2005), An improved experimental and regression methodology for sorption isotherms, *Journal of the science of food and agriculture*, 85, (2), 175.

Bibliografía

Rahman, S., (1995) Food Properties Handbook, Ed:S. Rahman, CRC Press, Boca Ratón (Florida).

Rahman, M.S., (2002), Transición vítrea y otros cambios estructurales en alimentos, *En: Manual de conservación de los alimentos*, Ed: M.S. Rahman, Acribia, Zaragoza.

Rahman, M.S. y Labuza, T.P., (2002), Actividad del agua y conservación de alimentos, *En: Manual de conservación de los alimentos*, Ed: M.S. Rahman, Acribia, Zaragoza.

Rahman, M.S. y Perera, C.O., (2002), Secado y conservación de alimentos, *En: Manual de conservación de los alimentos*, Ed: M.S. Rahman, Acribia, Zaragoza.

Redlich, O. y Peterson, D.L., (1959), A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1026.

Rehinan, Z.U., Rashid, M. y Shah, W.H., (2004), Insoluble dietary fibre components of food legumes as affected by soaking and cooking processes, *Food Chemistry*, 85, (2), 245-249.

Resio, A.C.; Aguerre, R.J. y Suárez, C. (2006), Hydration kinetics of amaranth grain, *Journal of Food Engineering*, 72, 247-253

Reyes-Moreno, C., Okamura-Esparza, J., Armienta-Rodelo, E., Gomez-Garza, R.M. y Milan-Carrillo, J., (2000), Hard-to-cook phenomenon in chickpeas (*Cicer arietinum* L): effect of accelerated storage on quality, *Plant foods for human nutrition*, 55, (3), 229-241.

Ringe, D. y Mattos, C., (1999), Analysis of the binding surfaces of proteins, *Medicinal research reviews*, 19, (4), 321-331.

Rooney, L.W. y Huang, D.P. (2001), Starches for snack foods, *En: Snack foods processing*, Ed: E.W. Lusas y L.W. Rooney, Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, USA.

Rosling, H., (1987) Cassava toxicity and food security, Ed: Tryck Kontakt, Uppsala, Suecia.

Ross, K.D., (1975), Estimation of water activity in intermediate moisture foods, *Food Technology*, 29, (3), 26-34.

Sablani, S.S., Kasapis, S. y Rahman, M.S., (2007), Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability, *Journal of Food Engineering*, 78, (1), 266-271.

Salvatori, D.M., (1997), Deshidratación osmótica de frutas, cambios composicionales a temperaturas moderadas, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Salwyn, H. y Slawson, V., (1959), Moisture transfer in combination of dehydrated foods, *Food Technology*, 13, 815-818.

Samaniego-Esguerra, C., Boag, I. y Robertson, G., (1991), Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables, *Journal of Food Engineering*, 13, (2), 115-133.

Sánchez-Mata, M.C., Hurtado, M.M.C. y Díez-Marques, C., (1999), Effect of domestic processes and water hardness on soluble sugars content of chickpeas (*Cicer arietinum* L.), *Food Chemistry*, 65, (3), 331-338.

Sandoval, A., Rodríguez, E. y Fernández, A., (2005), Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón, *Dyna*, 72, (146), 45-53.

Sanjuan, E., Millan, R., Saavedra, P., Carmona, M.A., Gómez, R. y Fernández-Salguero, J., (2002), Influence of animal and vegetable rennet on the physicochemical characteristics of Los Pedroches cheese during ripening, *Food chemistry*, 78, 3, 281-289.

Sanni, L.O., Atere, C. y Kuye, A., (1997), Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures, *Journal of Food Engineering*, 34, (2), 203-212.

Saurel, R., Pajonk, A. y Andrieu, J., (2004), Modelling of French Emmental cheese water activity during salting and ripening periods, *Journal of Food Engineering*, 63, (2), 163-170.

Sayar, S., Turhan, M. y Gunasekaran, S., (2001), Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water-starch reaction, *Journal of Food Engineering*, 50, (2), 91-98.

Sayar, S., Turhan, M. y Korseel, H., (2003), Application of unreacted-core model to in situ gelatinization of chickpea starch, *Journal of Food Engineering*, 60, (4), 349-356.

Schmidt-Hebbel, H., Pennacchiotti, I. y Masson, L., (1992), Tabla de composición química de los alimentos chilenos, Ed: Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química, Santiago de Chile.

Schuchmann, H., Roy, I. y Peleg, M., (1990), Empirical models for moisture sorption isotherms at very high water activities, *Journal of Food Science*, 55, (3), 759-762.

Schwartzberg, H., (1976), Effective heat capacities for the freezing and thawing of food, *Journal of Food Science*, 41, (1), 152-156.

Seguí, L., Barrera, C., Oliver, L. y Fito, P., (2007), Practical application of the SAFES (systematic approach to food engineering systems) methodology to the breadmaking process, *Journal of Food Engineering*, 83, (2), 219-228.

Seow, C.C. y Teo, C.H., (1993), Annealing of granular rice starches - Interpretation of the effect on phase-transitions associated with gelatinization, *Starch-Starke*, 45, (10), 345-351.

Serrano, M.C.T., (1994), Aportación al conocimiento de garbanzos precocidos deshidratados de rápida elaboración doméstica, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Serrano, R. y Montesinos, C., (2003), Molecular bases of desiccation tolerance in plant cells and potential applications in food dehydration, *Food Science and Technology International*, 9, (3), 157-161.

Shimelis, E.A. y Rakshit, S.K., (2007), Effect of processing on antinutrients and in vitro protein digestibility of kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties grown in East Africa, *Food Chemistry*, 103, (1), 161-172.

Sikora, M., Mazurkiewicz, J., Tomasiak, P. y Pielichowski, K., (1999), Rheological properties of some starch-water-sugar systems, *International Journal of Food Science and Technology*, 34, (4), 371-383.

Singh, B.P.N. y Kulshrestha, S.P., (1987), Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains, *Journal of Food Science*, 52, (6), 1538-1541.

Singh, N., Sekhon, K.S., Bajwa, U. y Goyal, S., (1992), Cooking and parching characteristics of chickpea (*Cicer arietinum* L), *Journal of food science and technology*, 29, (6), 347-350.

Singh, R.R.B., Rao, K.H., Anjaneyulu, A.S.R. y Patil, G.R., (2006), Water desorption characteristics of raw goat meat: Effect of temperature, *Journal of Food Engineering*, 75, (2), 228-236.

Sivan, P., (1979), Post-harvest durability of fresh roots of cassava varieties in Fiji and storage of roots in moist sawdust, *Fiji Agricultural Journal*, 41, (2), 95-102.

Slade, L. y Levine, H., (1988), Non-Equilibrium melting of native granular starch .1. Temperature location of the glass-transition associated with gelatinization of A-type cereal starches, *Carbohydrate Polymers*, 8, (3), 183-208.

Smith, S.E., (1947), The sorption of water vapor by high polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 69, (3), 646-651.

Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M., (1996), Introducción a la termodinámica en ingeniería química, Editorial McGraw-Hill.

Spiess, W.E.L. y Wolf, W.R. (1983), The results of the COST 90 Project on water activity, *En: Physical Properties of Foods*, Ed: Applied Science Publishers, Londres.

Spiess, W.E.L. y Wolf, W. (1987), Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms, *En: Water activity: Theory and applications to food*, Ed: L.B. Rockland y L.R. Beuchat, Marcel Dekker, Inc., Nueva York.

Sriroth, K., Santisopasri, V., Petchalanuwat, C., Kurotjanawong, K., Piyachomkwan, K. y Oates, C.G., (1999), Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 38, (2), 161-170.

Stanett, V. y Haider, M., (1980), Sorption and transport of water vapor in glassy poly(acrylonitrile), *Polymer engineering and science*, 20, (4), 300-304.

Starzak, M. y Mathlouthi, M., (2006), Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose, *Food Chemistry*, 96, (3), 346-370.

Strohman, R.D. y Yoerger, R.R., (1967), A new equilibrium moisture content equation, *Transactions of the ASAE*, 10, (5), 675-677.

Tejada, L., Sanchez, E., Gomez, R., Vioque, M. y Fernandez-Salguero, J., (2002), Effect of freezing and frozen storage on chemical and microbiological characteristics in sheep milk cheese, *Journal of food science*, 67, 1, 126-129.

Tester, D.A., (1956), The sorption of water by rubber, *Journal of Polymer Science*, 19, (93), 535-546.

Tester, R.F. y Debon, S.J.J., (2000), Annealing of starch. A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 27, (1), 1-12.

Thiewes, H.J.; y Steeneken, P.A.M., (1996), The glass transition and the sub-T_g endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content, *Carbohydrate Polymers*, 32, 123-130

Thompson, T.L., Peart, R.M. y Foster, G.H., (1968), Mathematical simulation of corn drying – A new model, *Transactions of the ASAE*, 1, (4), 582-586.

Timmermann, E.O., (2003), Multilayer sorption parameters: BET or GAB values?, *Colloids and surfaces, A. Physicochemical and engineering aspects*, 220, (1-3), 235-260.

Timmermann, E.O. y Chirife, J., (1991), The physical state of water sorbed at high activities in starch in terms of the GAB sorption equation, *Journal of food engineering*, 13, (3), 171-179.

Tomczak, E., (2004), Prediction of sorption isotherms of biodegradable polymers and their mixtures. *Drying 2004 – Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)*, A, 209-216.

Torreggiani, D., (1993), Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing, *Food Research International*, 26, (1), 59-68.

Truong, V; Bhandari, B.R.; Howes, T.; Adhikari, B. (2004) Glass transition behaviour of fructose, *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 569–578.

Tsami, E., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D. y Saravacos, G.D., (1990), Heat of sorption of water in dried fruits, *International journal of food science technology*, 25, (3), 350-363.

Turhan, M., Sayar, S. y Gunasekaran, S., (2002), Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking, *Journal of Food Engineering*, 53, (2), 153-159.

van den Berg, C. y Bruin, S., (1981), Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects, *En: Water activity: Influences on food quality*, Ed: L.B. Rockland y G.F. Stewart, Academic Press, Nueva York.

Veltchev, Z.N. y Menkov, N.D., (2000), Desorption isotherms of apples at several temperatures, *Drying Technology*, 18, (4-5), 1127-1137.

Vidal-Valverde, C., Sotomayor, S., Diaz-Pollan, C., Urbano, G. y Frias, J., (2000), Influence of processing on available carbohydrate content and antinutritional factors of chickpeas, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung. A, European food research and technology*, 210, (5), 340-345.

Viollaz, P.E. y Rovedo, C.O., (1999), Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten, *Journal of Food Engineering*, 40, (4), 287-292.

Vitrac O.; Dufour D.; Trystam G. y Raoult-Wack A.L., (2002), Characterization of heat and mass transfer during deep-fat frying and its effect on cassava chip quality, *Journal of Food Engineering*, 53, 161-176.

Vullioud, M., Márquez, C.A. y Michelis, A.D., (2004), Desorption isotherms for sweet and sour cherry, *Journal of Food Engineering*, 63, 15-19.

Wang, N. y Brennan, J.G., (1991), Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures, *Journal of food engineering*, 14, (4), 269-287.

White, H.J. y Eyring, H., (1947), The adsorption of water by swelling high polymeric materials, *Textile research journal*, 17, (10), 523-553.

Wolf, M., Walker, J.E. y Kapsalis, J.G., (1972), Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food, *Journal of agricultural and food chemistry*, 20, (5), 1073-1077.

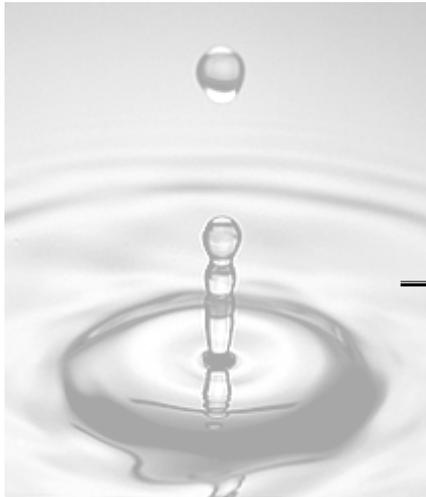
Wolf, W.R., Spiess, W.E.L. y Jung, G., (1985), Sorption isotherms and water activity of food materials, ED: Elsevier Sciences Publishing, Nueva York.

Wooton, M. y Bamuniarachchi, A., (1980), Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization III. Effect of sucrose and sodium chloride, *Starch*, 32, 126-129.

Xiong, Y.L.L., (2005), Role of myofibrillar proteins in water-binding in brine-enhanced meats, *Food Research International*, 38, (3), 281-287.

Young, J.H. y Nelson, G.L., (1967), Theory of hysteresis between sorption and desorption isotherms in biological materials, *Transactions of the ASAE*, 10, 260-263.

Zia-ur-Rehman y Shah, W.H., (2004), Domestic processing effects on some insoluble dietary fibre components of various food legumes, *Food Chemistry*, 87, (4), 613-617.



10.ANEXOS

ANEXO A1. APLICACIÓN DEL MODELO
TERMODINÁMICO DE Fito *et al.*

A1.1 Aplicación del modelo de Fito *et al.* a sistemas cárnicos salados. Modelización de isotermas

El modelo termodinámico propuesto por Fito *et al.* (2001) y más tarde desarrollado por Argüelles en su tesis doctoral (2005), permite, a partir de una serie de hipótesis simplificadoras sobre la estructura y composición del músculo de carne salada en función de su nivel de hidratación, calcular la cantidad de agua que resulta retenida por la matriz sólida del producto y que se encuentra en fase líquida disolviendo el NaCl presente para todo el rango de a_w . Estas simplificaciones y el modelo matemático desarrollado se basa en el análisis termodinámico del producto ya descrito en el apartado 5.1.1 del presente documento.

A continuación, se describe el desarrollo matemático empleado en la aplicación del modelo propuesto por Fito *et al.* a partir del desarrollo matemático presentado por Argüelles para el modelo y la descripción del modelo termodinámico realizada en el apartado 5.1.1 del presente documento.

Partiendo de una isoterma de sorción de agua de un producto cárnico salado, se asume que el total de agua presente es la suma del agua que está retenida por la matriz sólida (carente de NaCl), y el agua que está en disolución con el NaCl agregado al sistema (ecuación A1.1). Para esto, se asume que la grasa no es capaz de adsorber agua por sí misma y que el NaCl, siempre que no se encuentre en disolución ($a_w \geq 0,75$) tampoco será capaz de adsorber agua.

$$x_{01}^0 = x_{21}^0 + x_{11}^2 \quad (A1.1)$$

El agua presente en fase líquida (x_{21}^1), a $a_w > 0,75$ estará disolviendo todo el NaCl presente, por lo que se supondrá que a partir de este a_w , no habrá NaCl agregado a la proteína. Para una $a_w < 0,75$,

todo el agua presente se encontrará adsorbida por la matriz sólida, no existiendo una fase líquida. Para $a_w \geq 0,75$ el agua se podrá presentar en las dos vertientes anteriormente comentadas (ecuación A1.1). Por tanto, el agua adsorbida a la matriz sólida (x_{11}^2) seguirá una tendencia para todo el rango de a_w , independiente del agua presente en la fase líquida. Este agua adsorbida para todo el rango de a_w fue denominado por Fito *et al.* como “isoterma de matriz sólida”, y representa la cantidad de agua adsorbida por la matriz sólida (kg agua/kg ms sin grasa sin sal). La cantidad de NaCl agregada al sistema, se define como %NaCl, que es la cantidad de NaCl presente en 100 kg de matriz sólida insoluble. Se calcula a partir de la ecuación (A1.2).

$$\%NaCl = \frac{x_{04}^0}{1 - x_{01}^0 - x_{04}^0 - x_{05}^0} 100 \quad (A1.2)$$

Para el cálculo de la isoterma de matriz sólida del producto, se divide este en dos tramos principales, el tramo de $a_w > 0,75$ y el tramo de $a_w < 0,75$.

Para el tramo de $a_w < 0,75$, todo el agua presente está retenida por la matriz, por lo que se calculará el agua retenida (kg agua/kg ms sin grasa sin sal) mediante la ecuación A1.3.

$$x_{11}^2 = \frac{x_{01}^0}{1 - x_{01}^0 - x_{05}^0 - x_{04}^0} \quad (A1.3)$$

Para el tramo $a_w > 0,75$, para obtener el agua retenida por la matriz, se restará del agua total el agua que esté en disolución con el NaCl. Para ello, se supone la fase líquida como compuesta por una disolución agua-NaCl. La cantidad de agua en la fase líquida se calcula mediante la ecuación (A1.4) para cada nivel de a_w presente en la isoterma. Siendo $Z^w =$ kg agua/kg fase líquida

$$Z^w = 2,3303a_w^2 - 3,0521a_w + 1,7180 \quad (R^2 = 0,99) \quad (A1.4)$$

La cantidad de agua en disolución en forma de kg agua/ kg sólido soluble se presenta en la ecuación A1.5.

$$\frac{x_{21}^0}{x_{04}^0} = \frac{Z^w}{1-Z^w} \quad (A1.5)$$

La cantidad de agua retenida por la matriz, para $a_w > 0,75$ se calculará restándole a la cantidad de agua total, el agua que se encuentra en la fase líquida (ecuación A1.6).

$$\frac{x_{11}^2}{x_{04}^0} = \frac{x_{01}^0}{x_{04}^0} - \frac{x_{21}^0}{x_{04}^0} \quad (A1.6)$$

La cantidad de agua retenida por la matriz sólida en forma de kg agua/kg matriz, se calcula mediante la ecuación A1.7.

$$\frac{x_{11}^2}{x_{02}^0} = \frac{x_{11}^2}{x_{04}^0} \cdot \frac{x_{04}^0}{1-x_{01}^0-x_{05}^0-x_{04}^0} \quad (A1.7)$$

Uniéndolo ambos tramos, se obtendrá la isoterma de matriz sólida. Esta isoterma se puede modelizar mediante el modelo de B.E.T. (ecuación 4.9), obteniendo parámetros con sentido físico químico que definen la forma de la isoterma y, a su vez, definen las relaciones entre los diferentes componentes del producto.

Argüelles (2005) demostró que la forma de esta isoterma de matriz sólida en cuanto a sus parámetros del modelo de B.E.T. (C y X_{w0}) es dependiente de la concentración de NaCl presente en el sistema.

A1.2 Construcción de la isoterma de un producto cárnico salado

Una vez conocidos los parámetros del modelo de B.E.T., para construir la isoterma del producto, se calculará la isoterma de matriz sólida aplicando los parámetros C y X_{w0} obtenidos al modelo de B.E.T. para el rango de a_w deseado.

Para el tramo de $a_w < 0,75$, el total de agua presente en el producto (kg agua/kg) estará retenida por la matriz sólida, por lo tanto, se podrá calcular a partir del valor obtenido mediante la aplicación del modelo de B.E.T. (kg agua/ kg matriz), ecuación (A1.8).

$$x_{11}^2 = \frac{x_{11}^2}{x_{02}^0} \cdot x_{02}^0 \quad (A1.8)$$

La cantidad de matriz sólida presente (x_{02}^0) se calculará a partir de la ecuación (A2.9).

$$x_{02}^0 = \frac{1}{\frac{x_{11}^2}{x_{02}^0} + 1 + \frac{\%NaCl}{100}} \quad (A1.9)$$

Para $a_w > 0,75$, se aplicará la ecuación A1.8 para el cálculo del agua retenida por la matriz sólida. La cantidad de agua en la fase líquida, se calculará mediante la ecuación A1.9 y A1.10. Z^w se calcula mediante la ecuación A1.4 para cada nivel de a_w estudiado.

$$x_{21}^0 = \frac{Z^w \cdot \%NaCl}{\frac{Z^w}{1 - Z^w} \cdot 100} x_{02}^0 \quad (A1.10)$$

La cantidad de agua total en el sistema para $a_w > 0,75$ será la suma del agua libre y del agua retenida por la matriz (ecuación A1.1).

*A1.3 Cálculo de un valor de a_w determinado aplicando el modelo propuesto por Fito *et al.* a partir de la composición*

Para poder calcular la a_w de un producto a partir de su composición en cuanto a humedad y NaCl se utilizará un método de iteración numérico.

Conocida la concentración en NaCl y los parámetros de la isoterma de matriz sólida, se construye la isoterma del producto.

Al ser conocida la humedad total del producto, se puede definir el tramo de la isoterma en el que se encuentra ($a_w <, =, > 0,75$).

Según el tramo en el que se encuentra el producto, se realiza un proceso de iteración. Mediante un a_w de partida, se calcula mediante el desarrollo presentado en el apartado anterior del presente documento, la humedad correspondiente a ese a_w , hasta hallar un valor de a_w que haga coincidir el valor de humedad calculado con el correspondiente a la composición del producto.

ANEXO A2. APLICACIÓN DEL MODELO SAFES EN LA
DESORCIÓN DE AGUA EN SISTEMAS AGUA-NaCl-
PROTEÍNA

Tabla A2.1 Flujos de masa de componentes (kg componente/kg) y fases (kg fase/kg) para cada etapa de cambio en procesos de desorción de agua a 5°C para diferentes concentraciones de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal)

		Componentes				FASES		
		x^w	x^w_{FL}	x^w_{MS}	x^{ss}_{FL}	x_{FL}	x_{MS}	x_{SSS}
0%	MC _{1,0}	-0,375	-0,375	0,000	0,000	-0,375	0,000	0,000
	MC _{2,1}	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,199	0,000	0,199
	MC _{3,2}	-0,166	-0,166	0,000	0,000	-0,166	0,000	0,000
8%	MC _{1,0}	-0,499	-0,209	-0,290	-0,005	-0,214	-0,290	0,000
	MC _{2,1}	0,000	-0,129	0,129	-0,043	-0,334	0,129	0,205
	MC _{3,2}	-0,249	0,000	-0,249	0,000	0,000	-0,248	0,000
25%	MC _{1,0}	-0,648	-0,428	-0,220	-0,007	-0,434	-0,220	0,000
	MC _{2,1}	-0,282	-0,288	0,006	-0,095	-0,496	0,006	0,209
	MC _{3,2}	-0,178	0,000	-0,178	0,000	0,000	-0,178	0,000
44%	MC _{1,0}	-0,641	-0,453	-0,188	-0,007	-0,460	-0,188	0,000
	MC _{2,1}	-0,385	-0,390	0,005	-0,129	-0,600	0,005	0,210
	MC _{3,2}	-0,170	0,000	-0,170	0,000	0,000	-0,171	0,000

Tabla A2.2 Flujos de masa de componentes (kg componente/kg) y fases (kg fase/kg) para cada etapa de cambio en procesos de desorción de agua a 26°C para diferentes concentraciones de NaCl (kg NaCl/100 kg ms sin sal)

		Componentes				FASES		
		x^w	x^w_{FL}	x^w_{MS}	x^{ss}_{FL}	x_{FL}	x_{MS}	x_{SSS}
0%	MC _{1,0}	-0,222	-0,222	0,000	0,000	-0,222	0,000	0,000
	MC _{2,1}	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,230	0,000	0,230
	MC _{3,2}	-0,057	-0,057	0,000	0,000	0,000	-0,058	0,000
8%	MC _{1,0}	-0,236	-0,159	-0,077	-0,020	-0,179	-0,077	0,020
	MC _{2,1}	-0,094	-0,102	0,008	-0,034	-0,326	0,008	0,224
	MC _{3,2}	-0,066	0,000	-0,066	0,000	0,000	-0,066	0,000
25%	MC _{1,0}	-0,401	-0,304	-0,097	-0,023	-0,327	-0,097	0,023
	MC _{2,1}	-0,279	-0,284	0,005	-0,094	-0,511	0,005	0,227
	MC _{3,2}	-0,039	0,000	-0,039	0,000	0,000	-0,039	0,000
44%	MC _{1,0}	-0,416	-0,369	-0,047	-0,004	-0,373	-0,047	0,004
	MC _{2,1}	-0,452	-0,452	0,000	-0,149	-0,689	0,000	0,238
	MC _{3,2}	-0,027	0,000	-0,027	0,000	0,000	-0,027	0,000

ANEXO A3. MODELIZACIÓN DE UN SISTEMA
PARACASEÍNA-AGUA

Para la modelización de la isoterma de sorción de agua a 20°C de paracaseína (Hardy y Steinberg, 1984b) se ajustaron los modelos de B.E.T., G.A.B., Oswin, Henderson, Caurie, Iglesias y Halsey modificada. En las figuras A3.1 a A3.7 se muestran los ajustes obtenidos para cada modelo ensayado.

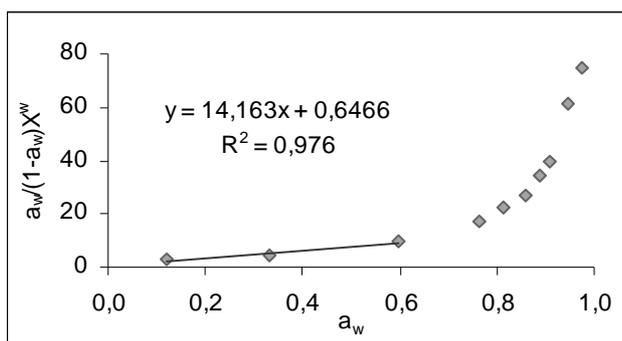


Figura A3.1 Ajuste obtenido mediante el modelo de B.E.T. para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

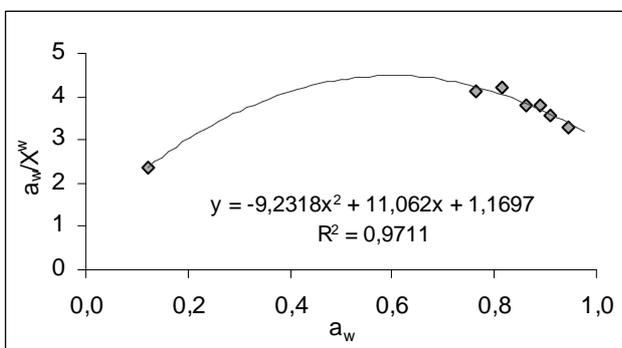


Figura A3.2 Ajuste obtenido mediante el modelo de G.A.B. para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

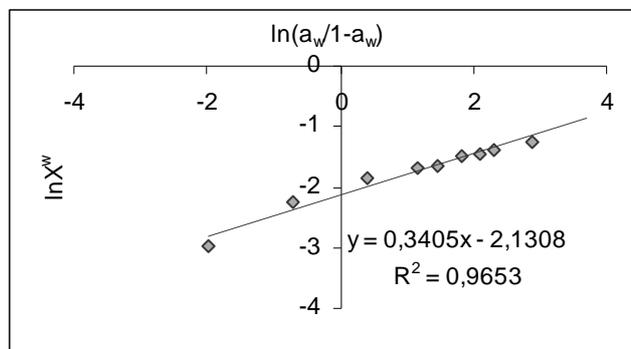


Figura A3.3 Ajuste obtenido mediante el modelo de Oswin para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

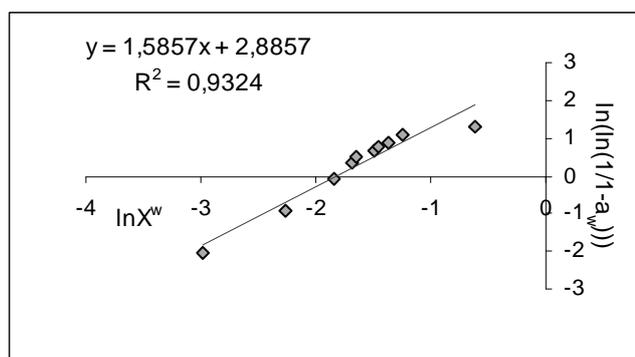


Figura A3.4 Ajuste obtenido mediante el modelo de Henderson para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

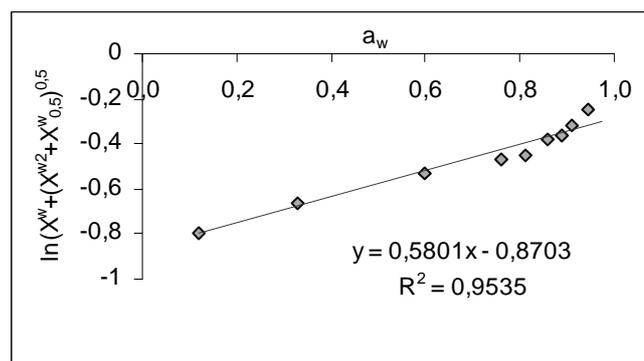


Figura A3.5 Ajuste obtenido mediante el modelo de Iglesias y Chirife para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

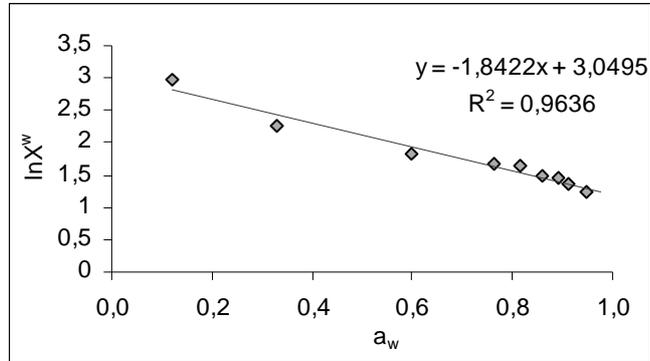


Figura A3.6 Ajuste obtenido mediante el modelo de Caurie para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

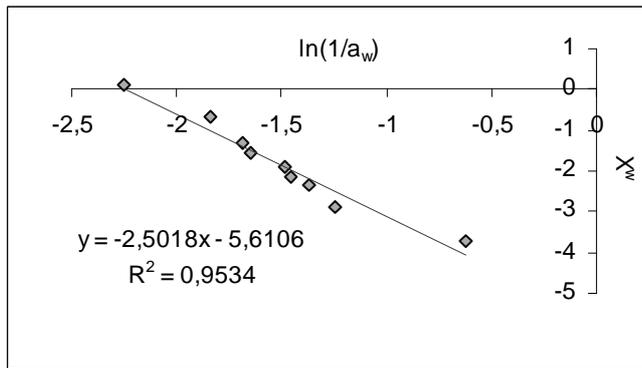


Figura A3.7 Ajuste obtenido mediante el modelo de Halsey modificado para una isoterma de paracaseína a 20°C (Hardy y Steinberg, 1984b)

En la tabla A3.1, se presentan los parámetros para cada modelo ensayado, el coeficiente R^2 y el error relativo medio (p(%)) obtenidos. En la tabla A3.2 se presentan, para cada nivel de humedad experimental (X^w), la humedad obtenida en la aplicación de cada modelo y el error relativo porcentual.

Tabla A3.1 *Parámetros obtenidos en la aplicación de los modelos de B.E.T., G.A.B., Oswin, Henderson, Iglesias y Chirife, Caurie y Halsey modificado a isoterma de paracaseína*

B.E.T.	X_{w0}	C		R^2	p(%)
	0,068	22,900		0,976	101,22
G.A.B.	X_{w0}	C	K		
	0,078	14,250	0,772	0,9711	9,04
Oswin	B	A			
	0,341	0,119		0,9653	9,20
Henderson	A	k			
	1,586	17,910		0,9324	13,26
Iglesias	B	A			
	0,580	-0,870		0,9535	10,91
Caurie	A	r			
	21,105	1,842		0,9636	11,67
Halsey mod.	bT+C	r			
	-5,611	2,502		0,9788	12,34

El menor error relativo medio obtenido se obtuvo en la aplicación del modelo de G.A.B. con un error medio del 9,04%, le siguió el modelo de Oswin, con un 9,20%. Por el otro lado, el modelo de B.E.T. es el que peor resultado dio, con más de un 100% de error relativo medio.

A pesar de que mediante el modelo de G.A.B. se obtuvo un menor error relativo medio, mediante el modelo de Oswin se obtiene un error relativo más regular para todo el rango de a_w (tabla A3.2), ajustando mejor a a_w altas que el modelo de G.A.B., aunque ambos modelos tienen un ajuste muy semejante.

Tabla A3.2 Humedad (kg agua/kg ms) de la isoterma de matriz sólida en paracaseína, humedad obtenida con cada método ensayado (kg agua/kg ms). Error relativo (p(%)) para cada nivel de humedad teórica obtenido mediante cada modelo ensayado

X^w	$X^{w}_{B.E.T.}$	$X^{w}_{G.A.B.}$	X^{w}_{Oswin}	$X^{w}_{Henderson}$	$X^{w}_{Iglesias}$	X^{w}_{Caurie}	$X^{w}_{Halsey\ mod.}$	$p(\%)_{B.E.T.}$	$p(\%)_{G.A.B.}$	$p(\%)_{Oswin}$	$p(\%)_{Henderson}$	$p(\%)_{Iglesias}$	$p(\%)_{Caurie}$	$p(\%)_{Halsey\ mod.}$
0,051	0,116	0,051	0,060	0,044	0,048	0,059	0,079	128,38	0,12	18,83	12,64	6,25	16,55	55,04
0,105	0,087	0,087	0,093	0,091	0,097	0,087	0,102	16,82	17,32	10,84	12,96	7,30	16,81	2,68
0,159	0,131	0,134	0,136	0,153	0,162	0,143	0,139	17,45	15,93	14,34	3,66	2,18	10,11	12,72
0,186	0,216	0,180	0,177	0,204	0,204	0,193	0,179	16,11	3,22	5,01	9,56	9,70	3,82	3,80
0,193	0,274	0,201	0,196	0,225	0,217	0,212	0,200	42,13	4,08	1,83	16,69	12,82	10,11	3,62
0,227	0,363	0,223	0,220	0,248	0,230	0,231	0,226	60,27	1,47	2,68	9,62	1,40	2,02	0,09
0,233	0,459	0,240	0,242	0,267	0,238	0,244	0,251	96,83	2,98	3,65	14,38	1,86	4,61	7,39
0,254	0,561	0,253	0,261	0,282	0,243	0,253	0,273	121,04	0,12	2,89	11,18	4,15	0,14	7,53
0,287	0,938	0,281	0,315	0,319	0,253	0,271	0,338	226,41	2,32	9,75	10,93	11,98	5,77	17,62
0,538	2,080	0,308	0,418	0,371	0,261	0,286	0,468	286,81	42,81	22,19	30,95	51,43	46,81	12,96
							MEDIAS	101,22	9,04	9,20	13,26	10,91	11,67	12,34

ANEXO A4. CÁLCULO DE MATRICES SAFES EN
REHIDRATACIÓN DE GARBANZO

A4.1 Construcción de la matriz descriptiva $M_{0,0}$

Para la construcción de la matriz descriptiva del garbanzo seco ($M_{0,0}$) se partió tanto de los datos ofrecidos por la empresa distribuidora (tabla A4.1) como de datos obtenidos experimentalmente y mediante bibliografía.

Tabla A4.1. Composición de la materia prima (facilitada por la empresa distribuidora Legumbres Sierra Nevada S.L.)

Proteínas	21,8 g
Grasas	5,1 g
H.Carbono	58 g
vitamina B1	530 mcg
vitamina B2	190 mcg
vitamina C	1700 mcg
Sodio	72,5 mcg
Potasio	937 mg
Calcio	94,2 mg
Magnesio	86 mg
Hierro	6 mg
Humedad	14 g

Experimentalmente, se determinó la humedad, el contenido en sólidos solubles, la a_w y la densidad.

Hipótesis realizadas:

1. Los hidratos de carbono totales están compuestos por el almidón, los azúcares y las celulosas y hemicelulosas de las fibras. La cantidad total de fibras y los azúcares solubles totales se obtuvieron bibliográficamente (Nestares *et al.*, 1997; Sanchez-Mata *et al.*, 1999) (ver tabla A4.2 y A4.3).

Tabla A4.2 Composición de fibras presentes en garbanzo en procesos de rehidratación y cocción (Nestares et al., 1997)

g/100g en base seca	Crudo	Remojo (9h)	Remojo+ cocción (35')
cenizas	2,88	2,77	2,97
Mg (mg/100g de dieta)	134,26	126,24	105,16
Fibra detergente neutra	14,36	7	11,52
celulosa	2,81	2,65	7,03
hemicelulosa	9,71	3,26	1,78
lignina	1,84	1,28	2,71

Tabla A4.3 Composición de azúcares presentes en garbanzo en procesos de rehidratación y cocción (Sanchez-Mata et al., 1999)

g/100g	Crudo	Remojo (12h)	Remojo+ cocción (40')
Ribosa	0,019	Trazas	Trazas
Fructosa	0,196	0,097	0,013
Glucosa	Trazas	Trazas	Trazas
Galactosa	Trazas	Trazas	-
Sacarosa	3,250	1,280	0,444
Maltosa	0,479	0,210	0,169
U1	Trazas	0,041	Trazas
Rafinosa	0,864	0,220	0,135
U2	Trazas	Trazas	Trazas
Ciceritol	3,930	1,060	0,760
Estaquiosa	1,080	0,415	0,422
Total	10,1	3,35	1,89

- Los sólidos solubles totales están compuestos por los azúcares solubles, las vitaminas y minerales y la parte de almidón soluble. La cantidad de almidón soluble y no soluble se obtuvo mediante balance de masas total en el garbanzo.
- En este punto del proceso, el garbanzo no tiene fase líquida, por lo que el agua se encontrará distribuida entre la matriz sólida y el almidón. Considero que el agua más fuertemente retenida es aquella retenida por la matriz sólida, que coincide con la humedad de monocapa, obtenida a partir del modelo de B.E.T. para el primer tramo de la isoterma experimental presentada en el apartado 6.2.3 del presente documento.

Cálculos realizados:

A partir de la composición ofrecida por la empresa distribuidora (tabla A4.1), se determina la composición media en hidratos de carbono, agua, grasas, proteína y vitaminas.

La composición en cuanto a fibras se obtuvo mediante bibliografía, siendo esta de $X_{6,0}^0=0,143$ kg fibras/kg materia seca (Nestares *et al.*, 1997). La composición en azúcares también se obtuvo bibliográficamente, siendo $x_{22}^1=0,101$ kg azúcar/kg (Sanchez-Mata *et al.*, 1999).

Según la hipótesis 1, se obtuvo la fracción másica de almidón (kg almidón/kg), restando a los hidratos de carbono totales las fibras y el azúcar (ecuación A4.1).

$$x_{3,0}^0 = x_{HC} - x_{2,2}^1 - x_{6,0}^0 \quad (A4.1)$$

A partir de la hipótesis 2, se obtuvo el almidón soluble restando de los sólidos solubles totales los azúcares, minerales y vitaminas (ecuación A4.2). Además, la diferencia entre el almidón total calculado y el soluble será el almidón no soluble (ecuación A4.3).

$$x_{3,4}^4 = x_{2,0}^0 - x_{2,2}^1 \quad (A4.2)$$

$$x_{3,3}^3 = x_{3,0}^0 - x_{3,4}^4 \quad (A4.3)$$

El agua retenida por la matriz sólida será la correspondiente a la humedad de monocapa (hipótesis 3) ($X_{w0}=0,062$ kg agua/kg matriz). Esto puede considerarse así dado que en este punto el garbanzo se encuentra en una situación de equilibrio. Por lo tanto, se obtendrá el agua retenida por la matriz sólida mediante la ecuación (A4.4).

$$x_{1,1}^0 = \frac{X_{w0}}{1 + \left(\frac{x_{1,0}^0}{1 - x_{1,0}^0} \right)} \quad (\text{A4.4})$$

El resto del agua en el garbanzo seco estará retenida por la fase almidón, por lo que, se puede calcular la cantidad de agua retenida por la fase almidón, restándole al total de agua en el garbanzo, aquella retenida por la matriz sólida (ecuación A4.5).

$$x_{1,3}^2 = x_{1,0}^0 - x_{1,1}^0 \quad (\text{A4.5})$$

A4.2 Construcción de la matriz descriptiva $M_{1,1}$

Para la construcción de la matriz descriptiva del garbanzo rehidratado durante 120 minutos ($M_{1,1}$) se partió de datos obtenidos experimentalmente (x^w , x^{ss} , a_w , ρ , ΔM^{ss} , ΔM^0) y mediante bibliografía.

Hipótesis realizadas:

4. Para este punto del remojo, no habrá solubilización de proteínas ni grasas. Además, se ha demostrado en trabajos anteriores que durante el proceso de remojo en garbanzo, la fibra total puede considerarse como no variable, existiendo apenas pérdidas (Rehinan *et al.*, 2004).
5. La cantidad total de agua presente se encuentra repartida entre las tres fases comentadas en el punto anterior, aunque, en este caso, ya existirá una fase líquida. Esta fase líquida está compuesta, mayoritariamente, por azúcares solubles (sacarosa y ciceritol, en su mayoría).

6. Durante el proceso de remojo se puede observar un incremento en la masa de sólidos solubles presentes. Como se ha comentado en anteriores capítulos del presente documento de tesis, este incremento puede deberse a una hidrólisis de almidón como efecto acoplado principal en este caso. Debido a esto, la cantidad total de sólidos solubles que aparecen en la fase líquida será igual a la cantidad de almidón insoluble que se hidroliza, pasando a formar parte de los sólidos solubles en fase líquida.

Cálculos realizados:

Según la hipótesis 1, no existe solubilización de proteínas, fibras o grasas, por lo que se obtendrá la concentración de estos tres componentes mediante las ecuaciones A4.6, A4.7 y A4.8.

$$[x_{4,1}^3]^f = [x_{4,1}^3]^p \cdot \frac{M_0^0}{M_1^0} \quad (\text{A4.6})$$

$$[x_{6,1}^3]^f = [x_{6,1}^3]^p \cdot \frac{M_0^0}{M_1^0} \quad (\text{A4.7})$$

$$[x_{5,5}^3]^f = [x_{5,5}^3]^p \cdot \frac{M_0^0}{M_1^0} \quad (\text{A4.8})$$

Según la hipótesis 3, todos los sólidos solubles generados por el sistema durante el proceso de remojo, provienen de la hidrólisis de almidón, son azúcares. Por ello, se obtendrá la concentración en azúcares añadiendo a la inicial, el incremento en sólidos solubles mediante la ecuación A4.9.

$$[x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^f = \frac{M_0^0}{M_1^0} \left([x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^p + [\Delta M^{ss}]^{f,0} \right) \quad (\text{A4.9})$$

Lo sólidos solubles totales se calcularon a partir de las masas de sólidos solubles para el garbanzo seco y el garbanzo rehidratado durante 120 minutos, mediante la ecuación A4.10.

$$[x_{2,0}^0]^t = \frac{M_0^0}{M_1^0} \cdot \frac{M_0^2}{M_1^2} \cdot [x_{2,0}^0]^p \quad (\text{A4.10})$$

Conociendo la composición total de sólidos solubles a excepción del almidón soluble, se pudo calcular éste a partir de la ecuación A4.11.

$$[x_{3,4}^4]^t = [x_{2,0}^0]^t - ([x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^t) \quad (\text{A4.11})$$

A un tiempo de rehidratación entre 0 y el equilibrio, habrá una parte de los sólidos solubles que se encuentren formando parte de la fase líquida, y otra parte que se encuentra en la parte no hidratada todavía del garbanzo, formando parte de la fase de sólidos solubles en fase sólida. El cálculo de las distintas fracciones de sólidos solubles se puede realizar mediante las ecuaciones A4.12 y A4.13 para la fracción correspondiente a la fase líquida y la fracción correspondiente a la fase de sólidos solubles en fase sólida, respectivamente.

$$[x_{2,2}^1]^t = [x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^t \cdot \left[\frac{m_w}{M_0^0} \right]^{-1} \quad (\text{A4.12})$$

$$[x_{2,4}^3]^t = [x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^t \cdot \left[\frac{m_s}{M_0^0} \right]^{-1} \quad (\text{A4.13})$$

Siendo m_w la masa de la parte húmeda al tiempo correspondiente, y m_s la masa de la parte seca al mismo tiempo de remojo.

A partir de la humedad total obtenida experimentalmente, se calculó el reparto del agua total entre las distintas fases posibles (fase líquida, fase de matriz sólida y fase almidón). El agua retenida por la matriz sólida se calculó a partir de la ecuación A4.14, suponiendo que la matriz retiene siempre el agua correspondiente con la monocapa, por lo

que la relación agua retenida/matriz seca permanecerá constante e igual a la del garbanzo seco.

$$[x_{1,1}^2]^{\dagger} = \left[\frac{x_{1,1}^2}{x_{4,0}^0 + x_{6,0}^0} \right]^0 \cdot [x_{4,0}^0 + x_{6,0}^0]^{\dagger} \quad (\text{A4.14})$$

El agua retenida por la fase almidón tendrá dos componentes diferentes: un primer componente correspondiente al agua retenida por el almidón “seco”, y una segunda fase correspondiente al agua retenida por el almidón ya hidratado. Respecto al primer componente, se supone que la relación agua retenida/almidón para la parte no hidratada permanecerá constante e igual a la del garbanzo seco. En cambio, el agua retenida por el almidón hidratado, seguirá la tendencia de una isoterma de sorción de agua de almidón de garbanzo a la temperatura de proceso (25°C). A partir de la a_w experimental (0,983), y de la modelización mediante B.E.T. (ecuación 4.9) de isoterma de almidón de garbanzo a 30°C (Durakova y Menkov, 2005), se calculó la humedad (en base seca) correspondiente a esa a_w . Esta humedad, que resultó igual a 0,391 kg agua adsorbida/kg almidón, será la relación agua/almidón correspondiente al almidón “humectado”. Por lo tanto, la cantidad total de agua retenida por la fase almidón se puede obtener mediante la ecuación A4.15.

$$[x_{1,3}^0]^{\dagger} = [x_{3,0}^0]^{\dagger} \cdot \left[\frac{m_s}{M_0^0} \right]^1 \cdot \left[\frac{x_{1,3}^0}{x_{3,0}^0} \right]^0 + [x_{3,0}^0]^{\dagger} \cdot \left[\frac{m_w}{M_0^0} \right]^1 \cdot [\varphi(a_w)]^{\dagger} \quad (\text{A4.15})$$

Con todo esto, el agua presente en la fase líquida, se obtendrá de la resta entre el agua total presente y el agua adsorbida en la matriz sólida y por el almidón, mediante la ecuación A4.16.

$$[x_{1,2}^1]^{\dagger} = [x_{1,0}^0]^{\dagger} - \left([x_{1,1}^2]^{\dagger} + [x_{1,3}^0]^{\dagger} \right) \quad (\text{A4.16})$$

A4.3 Construcción de la matriz descriptiva $M_{2,2}$

Para la construcción de la matriz descriptiva del garbanzo rehidratado durante 240 minutos ($M_{2,2}$) se partió de datos obtenidos experimentalmente (x^w , x^{ss} , a_w , ρ , ΔM^{ss} , ΔM^0) y mediante bibliografía.

Hipótesis realizadas:

1. Durante esta etapa, el mecanismo dominante en la transferencia de masas es la disolución de componentes solubles hacia el líquido de rehidratación. Por lo que el incremento en masa de sólidos solubles obtenido experimentalmente, se deberá a pérdidas en azúcares, vitaminas y minerales (constituyentes de la fracción líquida). Suponemos que para este punto del remojo, no habrá solubilización de proteínas ni grasas. En trabajos anteriores se ha observado un ligero incremento en el contenido en fibra total para garbanzo en tiempos de rehidratación similares (alrededor de un 1,2% en materia seca) (Rehinan *et al.*, 2004). El resto de componentes de la matriz sólida se supone constante a lo largo de esta etapa de cambio, por lo que tendrán una masa igual a la del punto anterior.
2. La cantidad total de agua se supone repartida entre las tres fases comentadas en el punto anterior. La fase líquida la suponemos compuesta, mayoritariamente, por azúcares solubles (sacarosa + ciceritol, en su mayoría), que, en este caso, se encontrarán más disueltos que en el punto anterior debido a que existe una pérdida de solutos acompañada, de una entrada de agua desde la disolución de remojo.

Cálculos realizados:

Según la hipótesis 1, no existe solubilización de proteínas, fibras o grasas, por lo que se obtendrá la concentración de estos tres componentes mediante las ecuaciones A4.17, A4.18 y A4.19. Además, según la hipótesis 2, en esta etapa de remojo ya no habrá una solubilización de almidón, por lo que el almidón no soluble se podrá calcular mediante la ecuación (A4.20).

$$[x_{4,1}^3]^p = [x_{4,1}^3]^i \cdot \frac{M_1^0}{M_2^0} \quad (A4.17)$$

$$[x_{6,1}^3]^p = [x_{6,1}^3]^i \cdot \frac{M_1^0}{M_2^0} \quad (A4.18)$$

$$[x_{5,5}^3]^p = [x_{5,5}^3]^i \cdot \frac{M_1^0}{M_2^0} \quad (A4.19)$$

$$[x_{3,3}^3]^p = [x_{3,3}^3]^i \cdot \frac{M_1^0}{M_2^0} \quad (A4.20)$$

Según el planteamiento desarrollado para esta etapa dentro del sistema, se perderán sólidos solubles hacia el líquido de remojo en la misma proporción en la que se encuentran en el garbanzo, es decir, mantendrán la proporción habida en el punto anterior. Por lo tanto, mediante las ecuaciones A4.21 y A4.22 es posible calcular la cantidad de almidón soluble y de azúcares presentes en el garbanzo remojado durante 240 minutos, respectivamente.

$$[x_{2,4}^0]^p = \frac{[x_{2,4}^0]^i}{[x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^i} \cdot [x_{2,0}^0]^p \quad (A4.21)$$

$$[x_{2,2}^0]^p = \frac{[x_{2,2}^0]^i}{[x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^i} \cdot [x_{2,0}^0]^p \quad (A4.22)$$

A un tiempo de rehidratación entre 0 y el equilibrio, habrá una parte de los sólidos solubles que se encuentren formando parte de la fase líquida, y otra parte que se encuentra en la parte no hidratada todavía del garbanzo, formando parte de la fase de sólidos solubles en fase sólida. El cálculo de las distintas fracciones de sólidos solubles se puede realizar mediante las ecuaciones A4.23 y A4.24 para la fracción correspondiente a la fase líquida y la fracción correspondiente a la fase de sólidos solubles en fase sólida, respectivamente.

$$[x_{2,2}^1]^2 = [x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^2 \cdot \left[\frac{m_w}{M_0^0} \right]^2 \quad (A4.23)$$

$$[x_{2,4}^3]^2 = [x_{2,2}^0 + x_{2,4}^0]^2 \cdot \left[\frac{m_s}{M_0^0} \right]^2 \quad (A4.24)$$

Siendo m_w la masa de la parte húmeda al tiempo correspondiente, y m_s la masa de la parte seca al mismo tiempo de remojo.

A partir de la humedad total obtenida experimentalmente, se calculó el reparto del agua total entre las distintas fases posibles (fase líquida, fase de matriz sólida y fase almidón). El agua retenida por la matriz sólida se calculó a partir de la ecuación A4.25, suponiendo que la matriz retiene siempre el agua correspondiente con la monocapa, por lo que la relación agua retenida/matriz seca permanecerá constante e igual a la del garbanzo seco, al igual que en la matriz anterior.

$$[x_{1,1}^2]^2 = \left[\frac{x_{1,1}^2}{x_{4,0}^0 + x_{6,0}^0} \right]^1 \cdot [x_{4,0}^0 + x_{6,0}^0]^2 \quad (A4.25)$$

El agua retenida por la fase almidón se calcula de igual manera que en la obtención de la matriz $M_{1,1}$, mediante la ecuación A4.26.

$$[x_{1,3}^0]^2 = [x_{3,0}^0]^2 \cdot \left[\frac{m_s}{M_0^0} \right]^2 \cdot \left[\frac{x_{1,3}^0}{x_{3,0}^0} \right]^1 + [x_{3,0}^0]^2 \cdot \left[\frac{m_w}{M_0^0} \right]^2 \cdot [\varphi(a_w)]^2 \quad (A4.26)$$

Con todo esto, el agua presente en la fase líquida, se obtendrá de la resta entre el agua total presente y el agua adsorbida en la matriz sólida y por el almidón, mediante la ecuación A4.27.

$$[x_{1,2}^p] = [x_{1,0}^p] - ([x_{1,1}^p] + [x_{1,3}^p]) \quad (\text{A4.27})$$

ANEXO A5. TERMOGRAMAS OBTENIDOS EN DSC PARA
TEJIDO DE YUCA

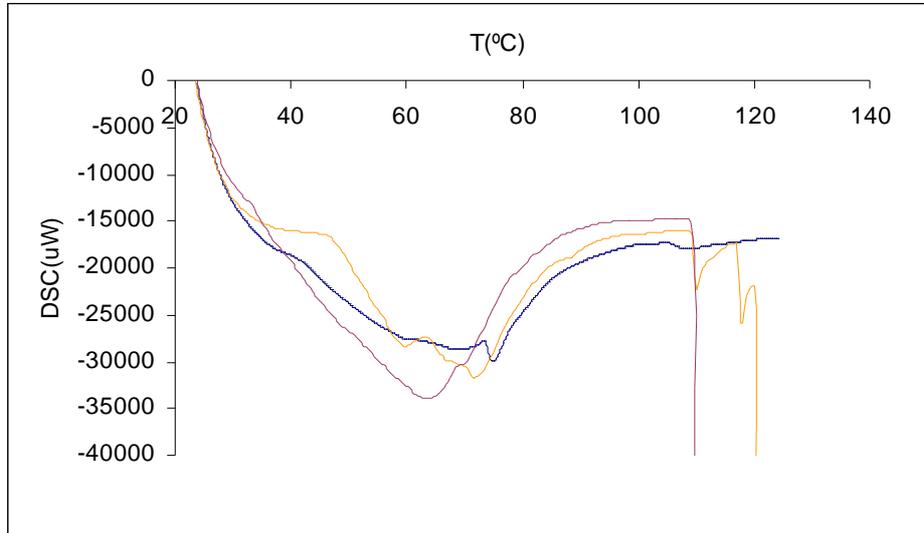


Figura A5.1 Termogramas obtenidos para muestra de tejido de la médula de yuca mediante la técnica de DSC

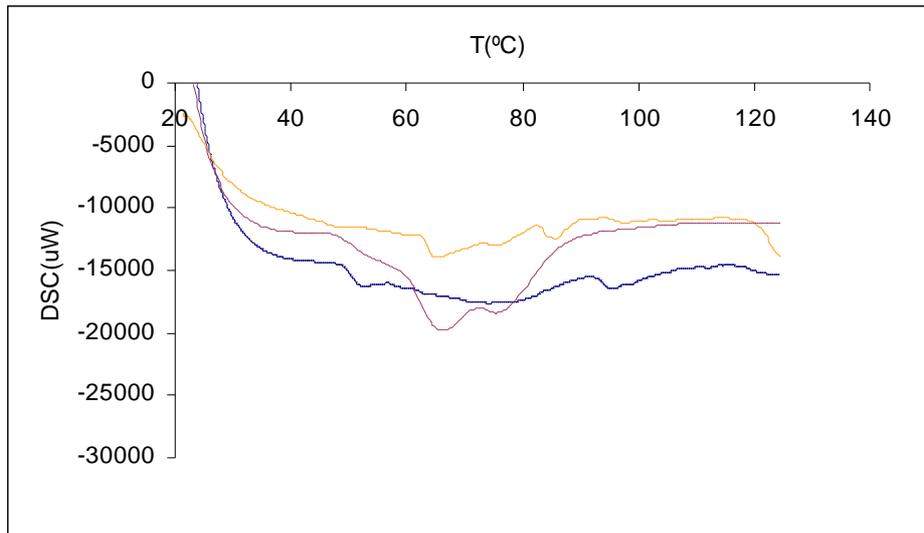


Figura A5.2 Termogramas obtenidos para muestra de tejido de la parte exterior de yuca mediante la técnica de DSC

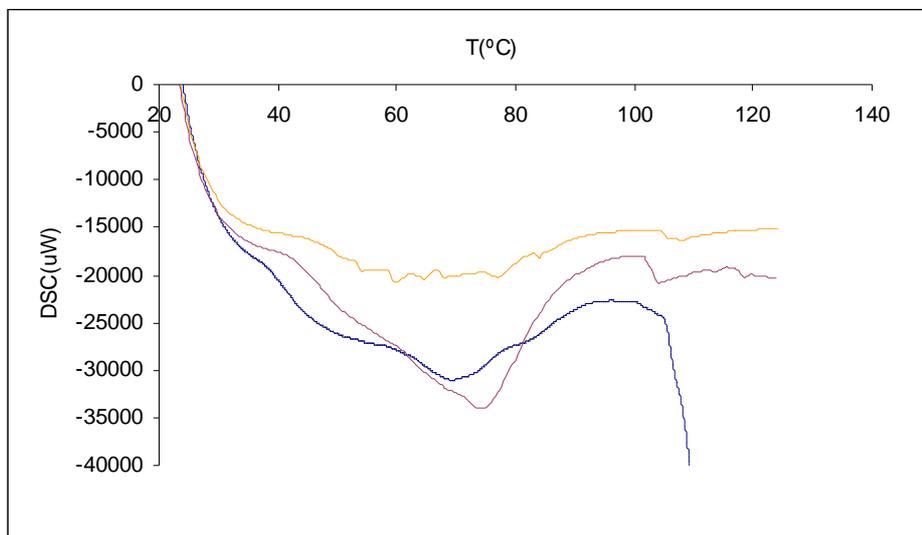


Figura A5.3 Termogramas obtenidos para muestra de tejido de la parte central de yuca mediante la técnica de DSC

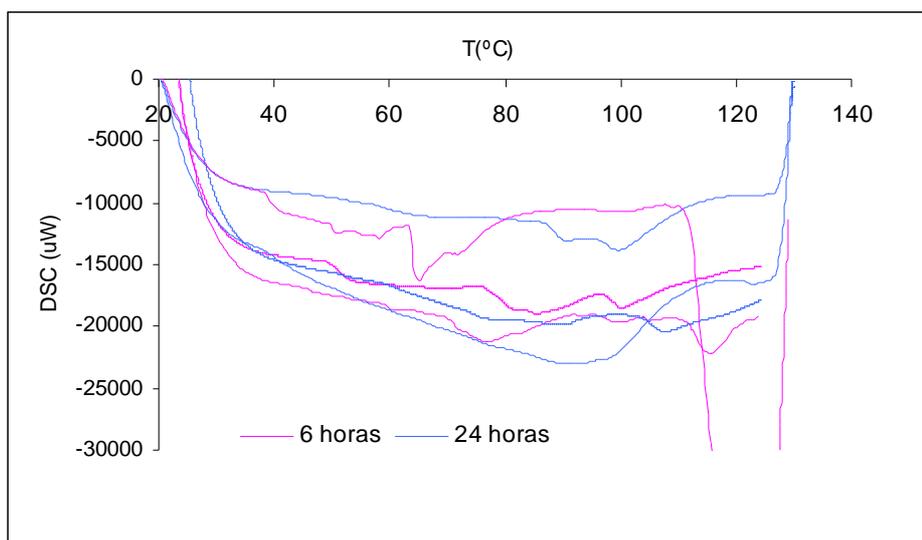


Figura A5.4 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado osmóticamente en disolución de sacarosa durante 6 y 24 horas

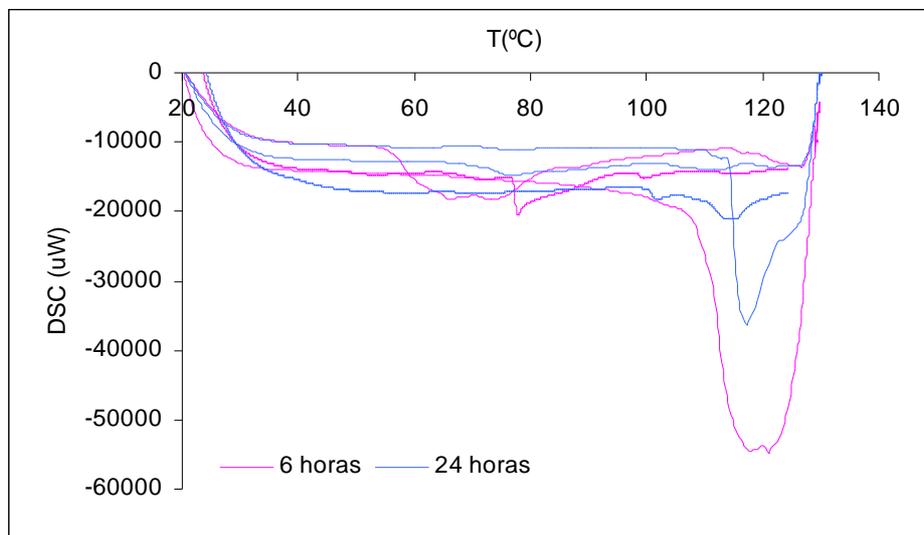


Figura A5.5 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado osmóticamente en disolución de NaCl durante 6 y 24 horas

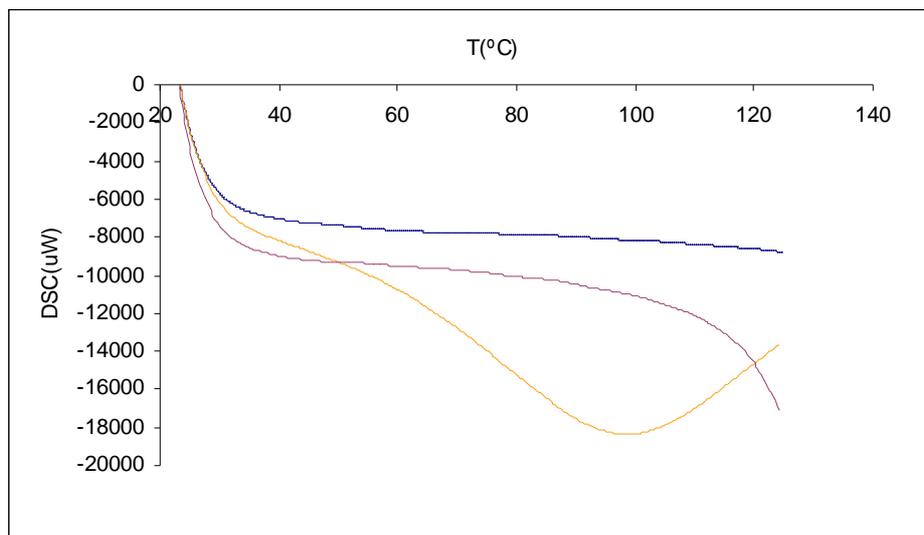


Figura A5.6 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado por aire caliente a 40°C hasta equilibrio

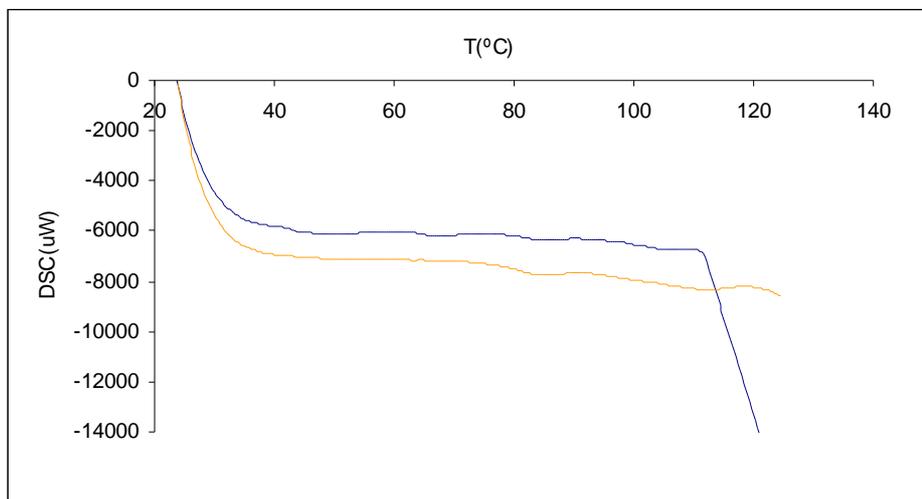


Figura A5.7 Termogramas obtenidos mediante la técnica de DSC para muestra de tejido de la parte central de yuca deshidratado por aire caliente a 40°C hasta equilibrio y posteriormente rehidratado en atmósfera de vapor de agua hasta equilibrio