



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y MODELIZACIÓN DE ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA DE HOJAS DE ALCACHOFA

MASTER EN CIENCIA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

Autor: Alejandro Calvo Ramírez

Directora: Esperanza María García Castelló

Codirectores: Luís Mayor López
Ramón Felipe Moreira Martínez

Centro: Instituto Universitario de Ingeniería
de Alimentos para el Desarrollo (IU-IAD)

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y MODELIZACIÓN DE ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA DE HOJAS DE ALCACHOFA

Alejandro Calvo Ramírez¹, Luis Mayor López¹, Ramón Moreira Martínez², Esperanza García Castelló¹

RESUMEN

Un tercio de la producción de alcachofa se destina a la industria, donde un 70-85% de la materia prima se transforma en residuos sólidos. Para una adecuada gestión de estos residuos es necesario conocer sus propiedades de sorción de agua, ya que los cambios físicos, químicos y biológicos que puedan ocurrir durante su almacenamiento dependen de las interacciones entre el agua y la matriz sólida. Los objetivos de este trabajo son la determinación experimental de datos de sorción (adsorción y desorción) de agua en equilibrio para los residuos de alcachofa (hojas externas) a distintas temperaturas, así como obtener las isotermas de sorción de agua correspondientes usando modelos bibliográficos de correlación de datos experimentales y de predicción. Las humedades de equilibrio de las hojas de alcachofa a diferentes actividades de agua y temperaturas (25, 35, 45 y 55 °C) se determinaron mediante el método estático, y variaron en un intervalo de 0-0,6 kg agua/kg sólido seco (actividad de agua entre 0,05-0,9). La forma de las isotermas se clasificó entre los tipos II y III propuestos por la IUPAC. No se apreció fenómeno de histéresis, ni dependencia significativa de los datos de equilibrio con la temperatura. Los modelos de correlación de BET, GAB, Oswin y Peleg ajustaron satisfactoriamente los datos experimentales. Un modelo predictivo basado en la composición y el estado físico de los componentes de las hojas de alcachofa también se utilizó para reproducir los datos experimentales con desviaciones aceptables.

PALABRAS CLAVE: actividad de agua, composición química, humedad, residuos.

RESUM

Un terç de la producció de carxofa es destina a la indústria, on el 70-85% de la matèria primera es transforma en residus sòlids. Per a una adequada gestió d'aquests residus es necessari conèixer les seues propietats de sorció d'aigua, perquè els canvis físics, químics i biològics que puguen ocórrer durant l'emmagatzemament depenen de les interaccions entre l'aigua i la

¹ Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.

² Departamento de Enxeñaría Química, Universidade de Santiago de Compostela, Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n, E-15782 Santiago de Compostela, España

matriu sòlida. Els objectius d'aquest treball són la determinació experimental de dades de sorció (adsorció i desorció) d'aigua a l'equilibri per als residus de carxofa (fulles externes) a diferents temperatures, així com l'obtenció de les corresponents isoterms de sorció d'aigua utilitzant models bibliogràfics de correlació de dades experimentals i de predicció. Les humitats d'equilibri de les fulles de carxofa a diferents activitats d'aigua i temperatures (25, 35, 45 i 55 °C) es van determinar mitjançant el mètode estàtic, i van variar en un interval de 0-0,6 kg aigua/kg sòlid sec (activitat d'aigua entre 0,05-0,9). La forma de les isoterms es va classificar entre els tipus II i III proposats per la IUPAC. No es va apreciar fenomen d'histèresi, ni dependència significativa de les dades d'equilibri amb la temperatura. Els models de correlació de BET, GAB, Oswin i Peleg ajustaren satisfactòriament les dades experimentals. Un model predictiu basat en la composició i l'estat físic dels components de les fulles de carxofa també es va utilitzar per reproduir les dades experimentals amb desviacions acceptables.

PARAULES CLAU: activitat d'aigua, composició química, humitat, residus.

ABSTRACT

One third of the artichoke production is used in industrial processes, where up to 70-85% of the initial raw material is transformed into solid wastes. For an adequate management of these wastes is necessary to know their water sorption properties, because physical, chemical and biological changes which occur during their storage depend on water-solid matrix interactions. The objectives of this work are to experimentally determine equilibrium water sorption (adsorption and desorption) data of artichoke wastes (external leaves) at different temperatures, as well as correlate and predict water sorption isotherms using bibliographic models. Equilibrium moisture content of artichoke leaves at different water activities and temperatures (25, 35, 45 and 55 °C) was determined by the static method, and ranged 0-0.6 kg water/kg dry solid (water activity 0.05-0.9). The shape of isotherms was classified between types II and III proposed by IUPAC. Hysteresis phenomenon was not observed, neither significant dependence of the equilibrium data with temperature. BET, GAB, Oswin and Peleg correlation models satisfactorily fitted experimental data. A predictive model based on composition and physical state of artichoke leaves components was also used to reproduce experimental data with acceptable deviations.

KEYWORDS: water activity, chemical composition, moisture, wastes.

1. INTRODUCCIÓN

La alcachofa (*Cynara scolymus*, L.) es una planta herbácea que pertenece a la familia de las Asteráceas originaria del área mediterránea, aunque actualmente se cultiva y consume en todo el mundo. La parte comestible es su inflorescencia no madura, alargada o achatada, en forma de rosetón, con hojas verdes superpuestas que recuerdan a escamas y unidas al vástago (Sobrino y Vesperinas, 1989). A las brácteas blandas internas y las porciones blandas del cogollo se les llama de manera coloquial “corazón de la alcachofa”.

La composición de la flor de la alcachofa es similar a la de otros vegetales (USDA, 2013): alto contenido en humedad (ca. 85%), contenido medio en fibra insoluble (5%) y bajo contenido en proteínas (3%) y grasas (0,2%). El principal mineral es el potasio (ca. 0,4%) y las principales vitaminas son la vitamina C (15% de la cantidad diaria recomendada en 100 g de alcachofa comestible) y la vitamina K (20% de dicha cantidad en 100 g de alcachofa comestible) (RD 1669/2009, de 6 de noviembre).

En los últimos años ha habido un creciente interés en las propiedades funcionales de la alcachofa (Lattanzio et al., 2009), relacionadas principalmente con la presencia de dos tipos de compuestos: inulina y compuestos fenólicos.

El principal carbohidrato de reserva de la flor de alcachofa es la inulina (ca. 5% (USDA, 2013)), oligopolímero de la fructosa perteneciente al grupo de compuestos llamados fructanos, que no son digeridos en el intestino delgado humano ya que no tiene las enzimas necesarias para su hidrólisis (Roberfroid et al., 1998; Heyer et al., 1999). Los principales beneficios para la salud relacionados con su ingesta son: (i) efecto prebiótico, estimulando el desarrollo de bifidobacterias (Gallagher et al., 1996); (ii) efecto anticancerígeno, reduciendo el riesgo a desarrollar cáncer de colon (Pool-Zobel, 2005); (iii) favorece la absorción de minerales, concretamente del calcio, mejorando la densidad ósea (Van Loo et al., 1999); (iv) favorece el metabolismo de los lípidos, haciendo que se reduzcan en el torrente sanguíneo (Van Loo et al., 1999).

Los principales compuestos fenólicos de la alcachofa son derivados del ácido cafeoilquínico y, en menor medida, flavonoides, ambos presentes en toda la flor de alcachofa (Clifford et al., 2003). En varios ensayos farmacológicos se ha comprobado que los extractos fenólicos de alcachofa presentan propiedades hepatoprotectoras, anticarcinogénicas, antioxidantes, antibacterianas, diuréticas e hipocolesterolémicas. Dichos estudios han probado también que estas propiedades no son debidas a un único compuesto, sino al conjunto de compuestos fenólicos que generan efectos farmacológicos aditivos o sinérgicos (Lattanzio et al., 2009).

España fue en 2011 el tercer país productor de este vegetal, por detrás de Italia y Egipto, tal y como muestra la Tabla 1.

TABLA 1. Principales países productores de alcachofa en el año 2011.

Ranking	País	Producción (Tn)
1	Italia	474.550
2	Egipto	202.458
3	España	182.111
4	Perú	150.417
5	Argentina	100.891

(Fuente: FAOSTAT, 2013)

En el año 2010, aproximadamente un tercio de la producción española se destinó a la industrialización (MAGRAMA, 2013), principalmente para la obtención de corazones de alcachofa enlatados o congelados. En ambos procesos se generan residuos que constituyen el 70-85% de la materia prima inicial (Rodríguez López, 2009; Lattanzio et al., 2009) procedentes de las etapas de destrío, desbracteado y perfilado. Estos residuos, constituidos por alcachofas defectuosas y, sobre todo, por tallos y brácteas externas, presentan problemas en su gestión. Como materia orgánica con alta humedad son sustrato ideal para el crecimiento de microorganismos fermentativos o para la proliferación de plagas de insectos y roedores. Por otra parte, si se decide no almacenarlos deben ser transportados y, con estos niveles de humedad, el coste de su transporte es elevado.

Actualmente, los residuos que se generan en el proceso de industrialización de la alcachofa son utilizados para la alimentación animal y están destinados a la elaboración de forrajes ensilados. También se han estudiado otras alternativas a la gestión de estos residuos, orientadas a su valorización, tales como la obtención de compost (Rodríguez López, 2009), la producción de metano (Mata, 1998) o la obtención de bioalcohol (Lázaro y Arauzo, 1994). Existen otras posibilidades de aprovechamiento de los residuos menos exploradas, por ejemplo, la extracción de componentes valorizables tales como la inulina y los polifenoles. Estos componentes una vez extraídos y purificados pueden ser utilizados como materia prima en otros procesos industriales.

Para una adecuada gestión y valorización de estos residuos, es necesario conocer, entre otras propiedades, sus isoterms de sorción de agua. Las isoterms de sorción de agua son las representaciones de la actividad de agua (a_w) en función del contenido de humedad en equilibrio (X , kg agua/kg sólido seco (ss)) a una temperatura y presión constante. Los datos de humedad y de actividad de agua son importantes para evaluar los cambios físicos, químicos y biológicos que tienen lugar durante el procesado y almacenamiento de los alimentos (Moreira et al., 2009) y en procesos donde exista transferencia de agua como en el secado, envasado de productos deshidratados o durante su posible rehidratación (Molnar, 1987; Pakowski y Mujumdar, 1987; Hubinger et al., 1992; Singh y Heldman, 1993).

En este contexto, el conocimiento de las isoterms de sorción de agua de los residuos de alcachofa proporcionará una información muy útil para seleccionar las condiciones para un adecuado almacenamiento de los mismos. También será de interés para el diseño de equipos y optimización

de procesos de valorización en los que exista eliminación de agua, tales como el secado.

Por otra parte, además de la determinación experimental de datos de humedad de equilibrio-actividad de agua, será de interés la obtención de valores de equilibrio a través de modelos, ya que permiten la estimación, dentro de los rangos estudiados de temperaturas, actividades de agua y humedades, de otros puntos que no han sido experimentalmente realizados. Para este fin, han sido utilizadas tradicionalmente ecuaciones empíricas o semi-empíricas que relacionan la actividad de agua con la humedad y temperatura del material (Chirife e Iglesias, 1978). Los parámetros de estas ecuaciones se obtienen mediante el ajuste de datos experimentales, lo que implica la necesidad de obtener previamente dichos datos experimentales para el producto en estudio (Herman et al., 1999). Como ejemplos se pueden citar los modelos de Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer et al., 1938), Oswin (1946), Smith (1947), Halsey (1948), Henderson (1952), Guggenheim-Anderson-de Boer (Van den Berg y Bruin, 1981) y Peleg (1993). Algunos de estos modelos proporcionan parámetros con significado físico debido a su fundamento termodinámico.

Recientemente, han surgido modelos que permiten la predicción de isotermas de sorción de agua de alimentos a partir de su composición química. Estos modelos utilizan la ecuación de Ross (Ross, 1975) y tienen en cuenta el carácter multifásico de los sistemas alimentarios (Roman et al., 2004; Moreira et al, 2009). Aunque las isotermas obtenidas mediante estos modelos son una aproximación a la isoterma real del alimento, su gran ventaja es que no dependen de valores experimentales de sorción de agua del producto para obtener los datos de predicción.

Los objetivos del presente trabajo son determinar experimentalmente las isotermas de sorción (adsorción y desorción) de residuos de alcachofa (hojas externas) a diferentes temperaturas, así como obtener dichas isotermas mediante diferentes modelos de la literatura, tanto de correlación de datos experimentales como de predicción a partir de la composición química de los residuos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación de la materia prima

Las alcachofas (*Cynara scolymus*, L., variedad “Blanca de Tudela”) utilizadas en este trabajo se adquirieron en un supermercado local, seleccionando aquellas con semejante color, tamaño y compactación de las brácteas externas. Posteriormente se almacenaron a 5 °C en recipientes herméticos hasta su uso. Previamente a la realización de los experimentos, se retiró en cada alcachofa el tallo del resto de la flor y se cortó la misma por la mitad, separando las brácteas internas y las externas atendiendo a un criterio de color: las internas presentan un color amarillo claro mientras que las externas son verdes (Figura 1).



FIGURA 1. Obtención de diferentes partes de la alcachofa: (a) alcachofa entera; (b) alcachofa separada en diferentes partes.

Se seleccionaron las brácteas externas como residuo sólido ya que suponen casi un 90% del peso total de los residuos generados durante el procesamiento (Calvo y Ruiz, 2011). De cada bráctea se cortaron con un bisturí fracciones rectangulares de 2 x 0,5 cm, que se utilizaron para las posteriores determinaciones experimentales del trabajo.

2.2. Composición proximal

Para la determinación de la composición proximal de las hojas de alcachofa se realizaron para algunos componentes determinaciones experimentales y, para otros, se utilizó información de bases de datos de composición de alimentos. A continuación, se detallan los ensayos realizados y las bases de datos consultadas.

2.2.1. HUMEDAD

La determinación de la humedad (X) de las brácteas de alcachofa se realizó según el método de la AOAC (1995), mediante la determinación de la masa de la muestra antes y después de ser deshidratada en estufa de vacío (modelo Vaciotem-T, SELECTA) a 60 °C y una presión menor que 13 kPa hasta alcanzar peso constante (variaciones de peso menores del 0,1% del peso de la muestra medidas cada 7 días). Estas determinaciones se realizaron por triplicado.

2.2.2. DETERMINACIÓN DE INULINA Y AZÚCARES REDUCTORES

Se empleó muestra deshidratada sometida a molienda (modelo GVX 242, KRUPS) hasta obtener un polvo fino. Se pesaron 5 g de este polvo y se sometieron a extracción con 500 mL de agua destilada durante 100 minutos a 80 °C (Dubois et al., 1956; Calvo y Ruiz, 2011). Para la determinación de los azúcares reductores (glucosa, fructosa y sacarosa), el extracto obtenido se filtró a vacío para eliminar impurezas y se diluyó 1:50 en agua bidestilada,

para posteriormente analizar el contenido en azúcares mediante cromatografía iónica (columna Metrosep carb 1250/4.6, cromatógrafo Ion Analysis, Methrom, Suiza). La determinación de inulina se realizó de forma indirecta evaluando los azúcares reductores de la muestra antes y después de su hidrólisis (Prosky y Hoebregs, 1999; Saengkanuk et al., 2011). Se realizó la hidrólisis de 1 mL del extracto filtrado, añadiendo HCl 1M hasta un pH de 2-2,5 y manteniendo la muestra a 97 °C durante 45 minutos. Posteriormente, se elevó el pH a 4-5 (con NaOH 0,1M) y se añadió agua bidestilada hasta obtener una dilución del extracto acuoso inicial de 1:50. Finalmente, se determinó el contenido en azúcares mediante el método ya comentado. El contenido en inulina, en equivalentes de fructosa, se determinó mediante la ecuación (1).

$$Inulina \left(\frac{m eq fructosa}{L} \right) = 0,9 \left(\Delta fructosa - \frac{\Delta sacarosa}{2} \right) \quad (1)$$

Donde Δ fructosa (mg/L) es el incremento de fructosa producido por la hidrólisis, Δ sacarosa (mg/L) es el descenso de sacarosa producido por la hidrólisis y 0,9 es un factor de conversión de la fructosa obtenida tras la hidrólisis a anhidrofructosa, tal y como se encuentra en la inulina (McCleary et al., 2000).

2.2.3. OTROS COMPUESTOS MEDIANTE BASES DE DATOS DE COMPOSICIÓN

Para la determinación de proteína, grasa, fibra insoluble y sales de las hojas, se recurrió a bases de datos de composición de alimentos. Las bases consultadas fueron las siguientes: National Nutrient Database for Standard Reference (USDA, 2013), Danish Food Composition Databank (FCDB, 2013) y Base de Datos Española de Composición de Alimentos (BEDCA, 2013).

2.3. Determinación experimental de las isotermas de sorción de agua

Las humedades de equilibrio de las hojas de alcachofa a diferentes actividades de agua y temperaturas (25, 35, 45 y 55 °C) se determinaron mediante el método estático (Wolf et al., 1985). Todas las determinaciones se realizaron por triplicado utilizando ca. 1,5 g de muestra fresca para las isotermas de desorción y 0,5 g de muestra previamente liofilizada a -40 °C y una presión de 10^{-2} Pa (LyoAlfa 6/-50, Telstar) durante 48 h para las isotermas de adsorción. Las determinaciones se realizaron en un rango de actividad de agua de 0,05 a 0,90 utilizando diferentes disoluciones salinas saturadas (Bell y Labuza, 2000). Las sales seleccionadas fueron KOH, LiCl, $MgCl_2$, K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3 , NaCl, KCl y $BaCl_2$. Cada disolución saturada se introdujo en un frasco herméticamente cerrado, junto con 3 viales que contenían muestra. Para actividades de agua superiores a 0,65 se introdujo también, en cada frasco, otro vial que contenía una pequeña cantidad de timol para evitar el crecimiento microbiano (Mayor et al., 2005). Los frascos cerrados se introdujeron en una estufa de convección (modelo Conterm 2000201, JP selecta) a la temperatura requerida. El equilibrio entre

la muestra y el ambiente del frasco se alcanzó cuando las variaciones de peso medidas cada 7 días fueron menores de 0,1%. La humedad de las muestras equilibradas se determinó como se ha descrito en el punto 2.2.1.

2.4. Modelización de las isotermas de sorción

2.4.1. MODELOS DE CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Se seleccionaron diferentes modelos bibliográficos, habitualmente utilizados en el ajuste de datos experimentales de isotermas de sorción de alimentos. En todos ellos la humedad es función de la actividad de agua y de unos parámetros, cuyos valores se obtienen tras realizar el correspondiente ajuste. Los modelos son los siguientes:

- Modelo BET (1938) (Brunauer et al., 1938)

$$X = \frac{a \cdot b \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot [1 + (b - 1) \cdot a_w]} \quad (0 < a_w < 0,5) \quad (2)$$

- Oswin (1946)

$$X = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b \quad (3)$$

- Smith (1947)

$$X = a - b \cdot \ln(1 - a_w) \quad (4)$$

- Halsey (1948)

$$X = \left[\frac{-a}{\ln a_w} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (5)$$

- Henderson (1952)

$$X = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (6)$$

- Modelo GAB (Van den Berg y Bruin, 1981)

$$X = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot a_w}{(1 - c \cdot a_w) \cdot [1 + (b - 1) \cdot c \cdot a_w]} \quad (7)$$

- Peleg (1993)

$$X = a(a_w)^b + c(a_w)^d \quad (8)$$

El ajuste de las ecuaciones a los datos experimentales de las isotermas de sorción se realizó mediante la herramienta de optimización no lineal Solver de Microsoft Excel 2007 (Microsoft, Redmond, WA, USA).

2.4.2. MODELIZACIÓN MEDIANTE ALGORITMO DE PREDICCIÓN UTILIZANDO DATOS DE COMPOSICIÓN

En esta segunda aproximación a la modelización de las isotermas de sorción de agua, se ha utilizado un algoritmo de predicción de la actividad de agua basado en la composición química y el estado físico de cada componente del alimento. Para simplificar los cálculos, sólo se tienen en cuenta los principales componentes del alimento; para la alcachofa se han considerado azúcares solubles (glucosa, fructosa y sacarosa), inulina, proteína, fibra insoluble (como celulosa) y sales disueltas (electrolitos, considerados como KCl). En este algoritmo, descrito con detalle en un trabajo previo (Moreira et al., 2009), la actividad de agua de un alimento se determina como el producto de la actividad de agua de cada componente, asumiendo que cada componente tiene comportamiento independiente y considerando las solubilidades en agua de los mismos.

La actividad de agua de los compuestos solubles se determinó en el caso de compuestos no electrolíticos (glucosa, fructosa y sacarosa) mediante la ecuación de Norrish (Norrish, 1966), y la de los electrolíticos (KCl) mediante la ecuación de Pitzer (Pitzer, 1973). La actividad de agua de los compuestos no solubles (fibra, proteína e inulina) y la fracción no solubilizada de los solubles (azúcares y KCl) se determinaron mediante isotermas de sorción de agua encontradas en la literatura (Salgado et al., 1994; Makower y Dye, 1956; Nogueria et al., 2007). Para simplificar el modelo se considera que, en el rango de temperaturas estudiadas, las isotermas de sorción de los azúcares son constantes. La solubilidad de los compuestos solubles, a diferentes temperaturas, se determinó utilizando ecuaciones específicas para cada componente (Roman et al., 2004).

El algoritmo de predicción consiste en un proceso iterativo donde se parte inicialmente de un valor de actividad de agua para los compuestos insolubles y de una humedad de equilibrio del alimento. Posteriormente, se considera la fracción solubilizada de los compuestos solubles para dicha humedad y la actividad de agua de los compuestos solubles e insolubles se calcula, en cada paso, según el siguiente criterio de convergencia: a) la actividad de agua de la fase con los compuestos solubles ha de ser mayor o igual que la actividad de agua fijada de la fase con los compuestos insolubles; b) si la actividad de agua de la fase que contiene los compuestos solubles es menor que la fijada inicialmente para la fase con los compuestos insolubles, es necesario añadir cierta cantidad de agua hasta que las dos actividades de agua se igualen.

Finalmente, los resultados del modelo son pares de datos de actividad de agua y su correspondiente humedad de equilibrio. La Figura 2 muestra un esquema del algoritmo de cálculo correspondiente. El algoritmo debe ser repetido tantas veces como pares de datos sean requeridos para construir la

isoterma de sorción. Todos los cálculos se realizaron en una hoja de cálculo (software Excel 2007) creada para tal fin.

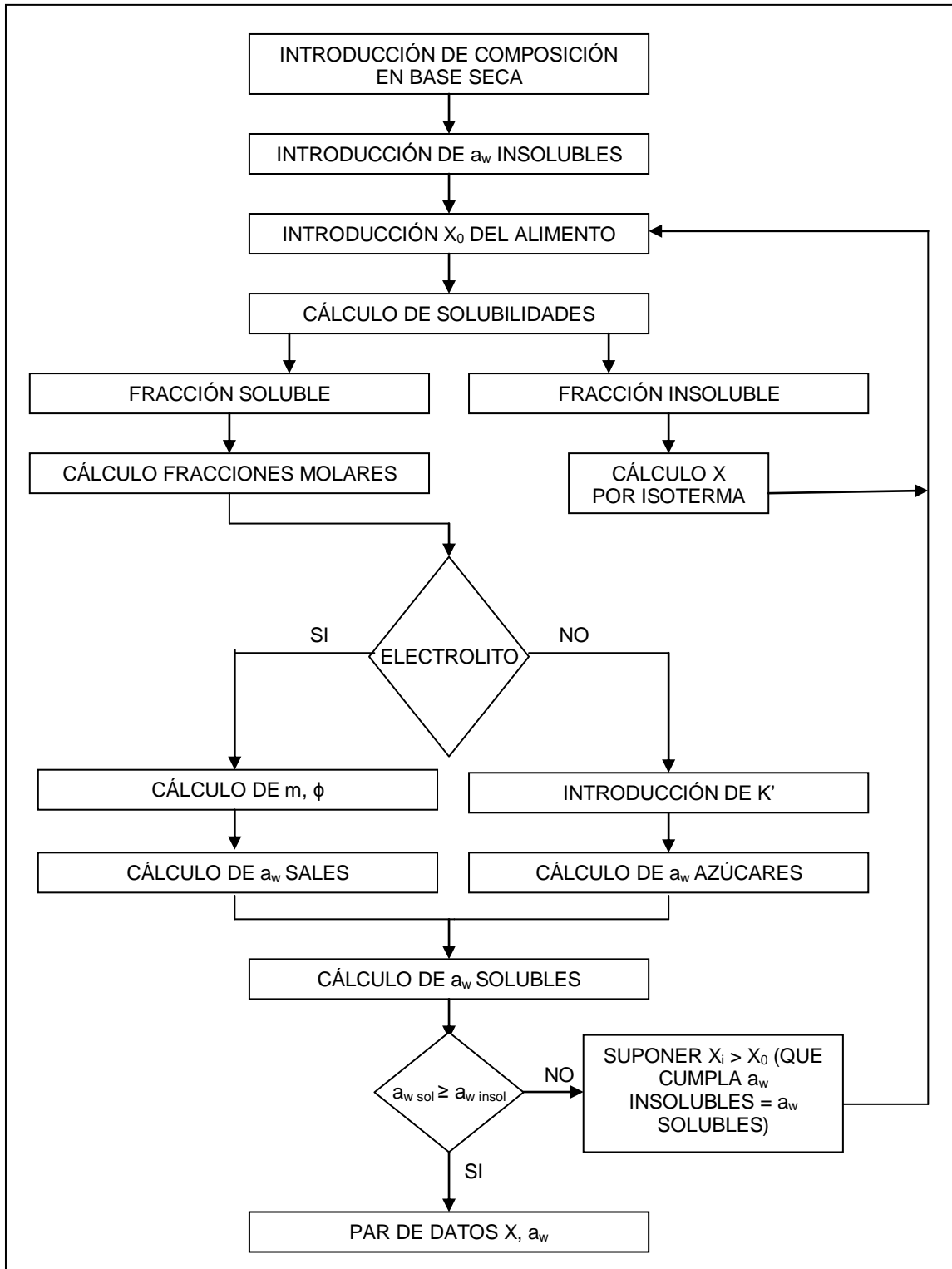


FIGURA 2. Algoritmo de predicción del par de datos (X, a_w) a partir de la composición química del alimento y el estado físico de sus componentes.

2.5. Tratamiento estadístico de los resultados

Los datos experimentales de equilibrio higroscópico mostrados son el valor medio de tres medidas experimentales. Para evaluar la bondad del ajuste de los modelos de la sección 2.4 se utilizaron los siguientes parámetros (Mayor et al., 2005): el desvío relativo promedio (E), la mediana de los desvíos relativos (m), el coeficiente de regresión (R^2) y la raíz de desvío cuadrático promedio (E_{RMS}):

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_i^{cal} - X_i^{exp}|}{X_i^{exp}} \quad (9)$$

$$E_{RMS} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i^{cal} - X_i^{exp})^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

Donde X_i^{cal} y X_i^{exp} son los valores de humedad calculados y experimentales, respectivamente, y N el número de datos experimentales. El cálculo de estos parámetros se realizó empleando el software Excel 2007.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición proximal de las hojas externas de alcachofa

La Tabla 2 muestra la composición proximal de las hojas externas de alcachofa, obtenida a partir de los análisis de humedad, azúcares, inulina y de información de bases de datos de composición de alimentos.

TABLA 2. Composición proximal de las hojas externas de alcachofa.

Componente	% (base húmeda)	% (base seca)
Agua	83,74±0,99	-
Proteína	3,16±0,55	19,41±3,40
Fibra insoluble (celulosa)	8,74±0,93	53,78±5,70
Inulina	1,93±0,72	11,86±4,42
Grasa	0,18±0,07	1,13±0,44
Sales inorgánicas (KCl)	1,02±0,41	6,27±2,52
Glucosa	0,23±0,08	1,41±0,46
Fructosa	0,51±0,06	3,12±0,36
Sacarosa	0,49±0,10	3,01±0,60

Los datos mostrados en la Tabla 2 se han obtenido de la siguiente forma:

- El valor medio de humedad determinado experimentalmente (2.2.1) es el que se observa en la tabla.
- Para azúcares reductores e inulina, los valores de la Tabla 2 son también los obtenidos experimentalmente mediante los procedimientos descritos (2.2.2).

- Los valores de proteína, grasa y sales inorgánicas son el valor promedio de las 3 tablas consultadas en la bibliografía. En vista de que en las tablas consultadas el catión mayoritario es con diferencia el potasio, el contenido en sales inorgánicas se da en equivalentes de KCl. Esto simplifica los posteriores cálculos de actividad de agua mediante el algoritmo de predicción comentado en 2.4.2.
- Finalmente, el valor de la fibra insoluble, dado como celulosa, se obtiene mediante un balance de materia entre la masa seca total y el resto de componentes proximales calculados anteriormente.

Comentar que los valores de proteína, grasa, sales inorgánicas y fibra son una aproximación al valor real, tanto por haber sido obtenidos a partir de tablas de composición de alimentos como por el hecho de que esas tablas dan valores para la flor de alcachofa entera, y no para las hojas externas.

3.2. Isotermas de sorción

En las Figuras 3 y 4 se muestran los datos de sorción experimentales obtenidos para las hojas externas de alcachofa a diferentes temperaturas. La humedad de equilibrio para cada actividad de agua corresponde al promedio de tres réplicas.

Se observa que la tendencia de todas las isotermas es similar; la humedad de la muestra aumenta con la actividad de agua siendo este aumento inicialmente moderado, para ser cada vez más acentuado y tomar una forma asintótica a partir de una actividad de agua igual a 0,8. Por esto, las isotermas presentan una forma ligeramente sigmoideal comprendida entre los tipos II y III propuestos por la IUPAC (Sing et al., 1985). El rango de humedades de equilibrio para las temperaturas estudiadas es de 0-0,6 kg agua/kg ss. Tanto la forma de las isotermas, como el rango de humedades de equilibrio, son similares en otros productos encontrados en la literatura tales como la calabaza (Mayor et al., 2005), el pimiento (Chenlo et al., 2005) y el ajo (Vazquez et al., 1999).

En vista de las Figuras 3 y 4, se puede apreciar la superposición de los datos experimentales de adsorción y de desorción, por lo que se puede deducir que no se produce el fenómeno de histéresis.

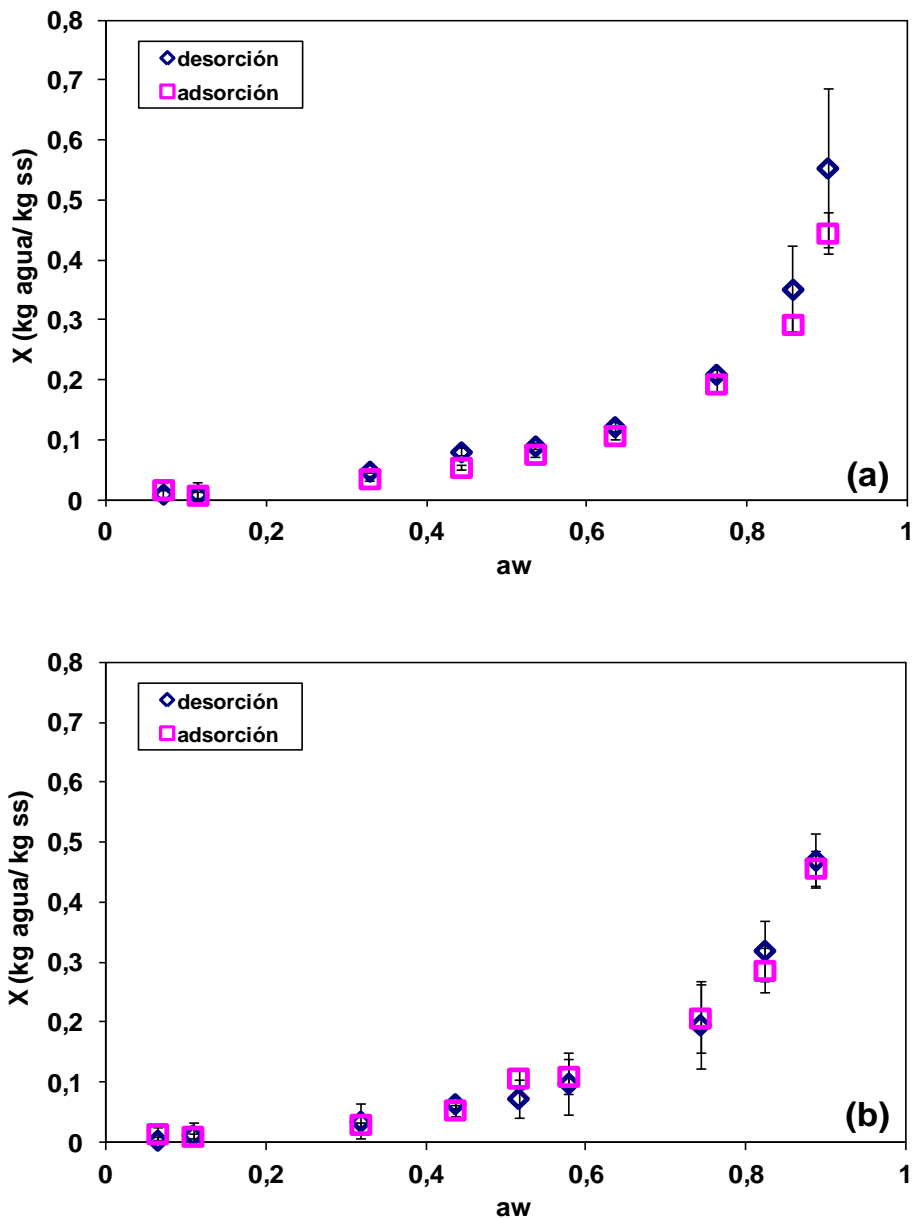


FIGURA 3. Isotermas de sorción de agua de hojas externas de alcachofa: (a) 25 °C; (b) 35 °C.

Este fenómeno se observa como un desplazamiento entre las isotermas de adsorción y desorción, quedando la última por encima de la primera. La histéresis es consecuencia de fenómenos irreversibles de reordenamiento conformacional y estructural, los cuales pueden alterar la accesibilidad a sitios polares energéticamente favorables dificultando la movilidad del agua (Rizvi, 2005). Es bien sabido que la liofilización es uno de los métodos de deshidratación que produce menos colapso estructural, dando lugar a productos con alta capacidad de rehidratación (Lin et al., 1998). El hecho de haber utilizado este método para deshidratar las muestras utilizadas

posteriormente en los experimentos de adsorción puede haber influido significativamente en la ausencia de histéresis.

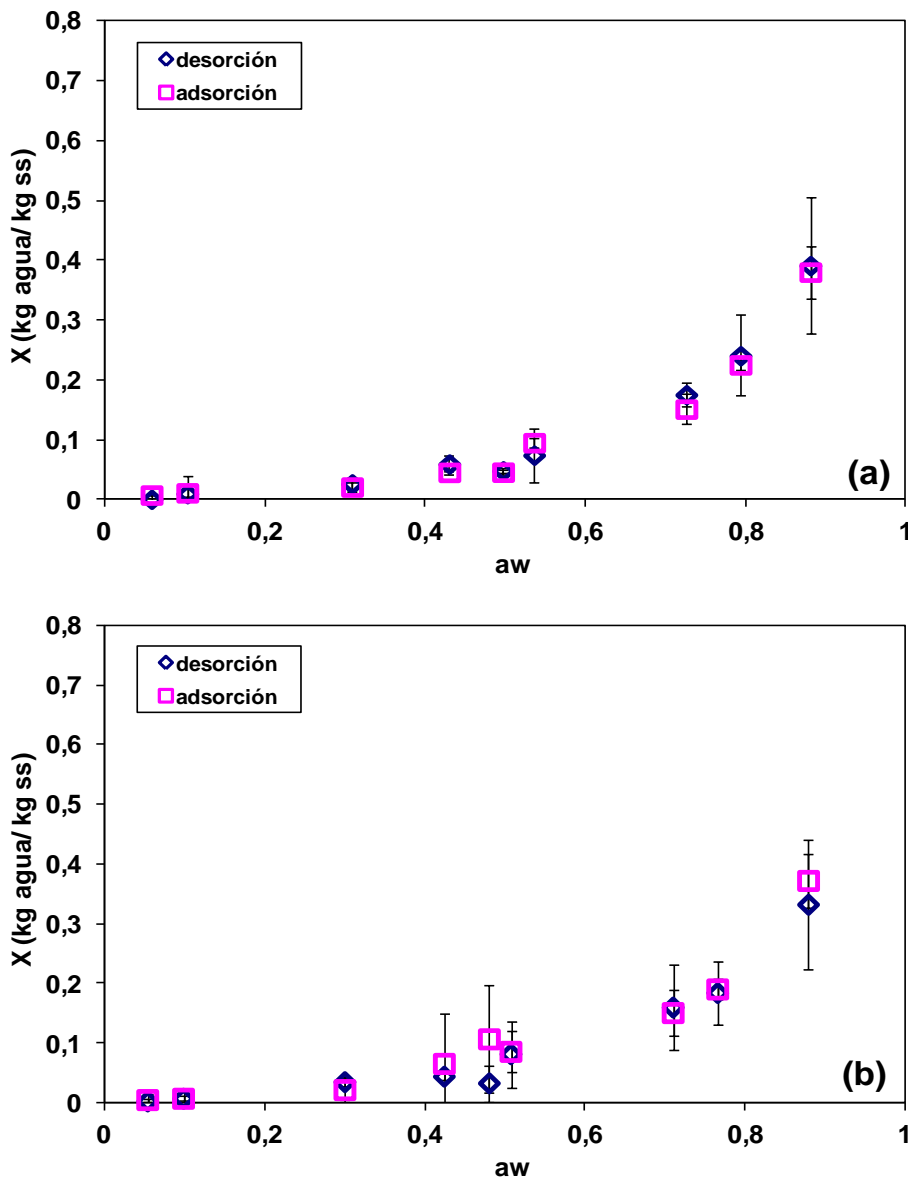


FIGURA 4. Isothermas de sorción de agua de hojas externas de alcachofa: (a) 45 °C; (b) 55 °C.

No se observa efecto de la temperatura en las isothermas de sorción de agua estudiadas, pudiéndose decir que, dentro del rango de temperaturas estudiado (25-55 °C), las hojas externas de alcachofa presentan higroscopiedades semejantes. La dependencia de las isothermas de sorción con la temperatura es más evidente cuando se emplean temperaturas más altas y se estudian rangos más amplios. A temperaturas moderadas se promueven menos cambios físicos y químicos, y los niveles de energía alcanzados no permiten gran movilidad del agua. Este comportamiento a temperaturas moderadas ha sido observado por otros autores en calabaza

(Mayor et al., 2005) y en boniato (Chen, 2002). Como las propiedades de sorción no muestran dependencia con la temperatura, las hojas externas de alcachofa se podrán almacenar en la misma atmósfera a cualquier temperatura, dentro del rango estudiado.

Por todo lo comentado, en el punto siguiente se procederá a tratar los datos de diferentes temperaturas en conjunto a la hora de modelizar las isothermas, ya que a efectos prácticos no hay diferencias significativas entre las isothermas obtenidas para cada temperatura.

3.3. Modelización de las isothermas de sorción

3.3.1. MODELOS DE CORRELACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES

La Figura 5 muestra los datos de sorción de agua (adsorción y desorción) experimentales a las temperaturas estudiadas así como las isothermas de sorción de agua obtenidas mediante los modelos de correlación seleccionados. Se observa que los modelos ajustan adecuadamente a los puntos experimentales, si bien los modelos de Halsey y Smith muestran mayores desviaciones a altas actividades de agua (0,8-1).

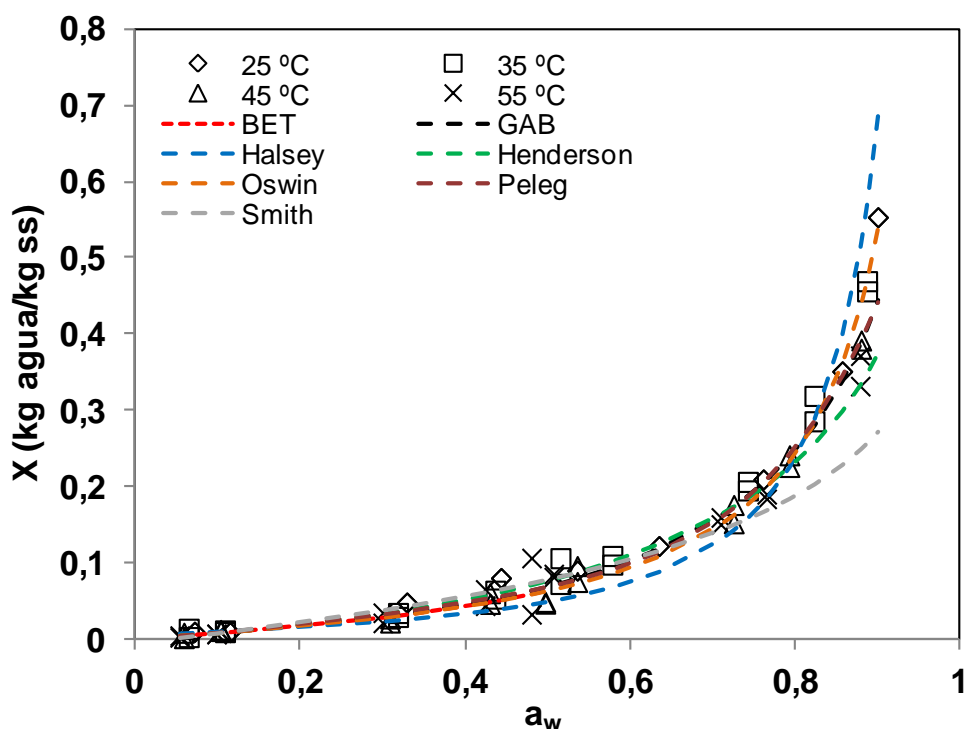


FIGURA 5. Datos de sorción experimentales (puntos) e isothermas (líneas discontinuas) obtenidas mediante los modelos de correlación seleccionados.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros calculados tras el ajuste de los modelos de correlación a los datos de sorción experimentales, y también los

parámetros estadísticos seleccionados para evaluar la bondad de los ajustes.

TABLA 3. Constantes obtenidas tras el ajuste de los modelos de correlación y estadísticas de bondad de los ajustes.

MODELO	CONSTANTES DE AJUSTE				ESTADÍSTICAS DE BONDAD DE LOS AJUSTES			
	a	b	c	d	E	m	R ²	E _{RMS}
BET	0,068	1,127	-	-	21,52	14,74	0,97	0,026
GAB	0,075	0,995	0,947	-	20,96	10,75	0,98	0,025
Halsey	0,080	0,713	-	-	33,62	26,12	0,93	0,057
Henderson	-4,819	0,748	-	-	21,87	13,63	0,96	0,035
Oswin	0,063	0,975	-	-	21,50	14,14	0,97	0,026
Peleg	0,622	6,958	0,161	1,375	19,88	13,26	0,97	0,023
Smith	-0,005	0,120	-	-	27,66	20,13	0,88	0,066

Los modelos que mejor ajustan a los datos experimentales, es decir, aquellos con valores más bajos de E, m y E_{RMS} y valores más altos de R², son los modelos de BET, GAB, Oswin y Peleg; mostrando todos ellos valores similares en los parámetros estadísticos analizados. Por otra parte, y como se ha comentado previamente, los que muestran peor ajuste son los modelos de Halsey y Smith.

Los valores de los desvíos relativos promedio son bastante elevados, debido principalmente a los altos desvíos a bajas humedades ($X < 0,1$). Por otra parte, las medianas de los desvíos, así como los coeficientes de regresión, muestran que los ajustes son adecuados, sobre todo considerando que se han tratado en conjunto datos de adsorción y desorción a diferentes temperaturas (gran rango de aplicabilidad de las ecuaciones).

De entre los modelos que mejor ajustan, podemos seleccionar los modelos de BET y GAB por el significado físico asociado a sus constantes y el de Oswin por su simplicidad. Concretamente para los modelos de BET y GAB, el valor medio del parámetro "a" es 0,072 kg agua/kg ss que corresponde a la humedad de la monocapa, un dato importante para la selección de las condiciones de almacenamiento de las hojas de alcachofa. Atendiendo a este valor de humedad, válido para el rango de temperaturas estudiado, se puede concluir, empleando los valores de la isoterma de sorción, que un ambiente con una humedad relativa en torno al 50% daría lugar a las condiciones más adecuadas para la conservación del producto.

3.3.2. MODELO DE PREDICCIÓN BASADO EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALIMENTO

El modelo predictivo fue aplicado a las diferentes temperaturas en que se obtuvieron los datos de sorción experimentales (25, 35, 45 y 55 °C) así como a 40 °C (temperatura promedio del rango). Los resultados, junto con los datos experimentales de sorción, se muestran en la Figura 6.

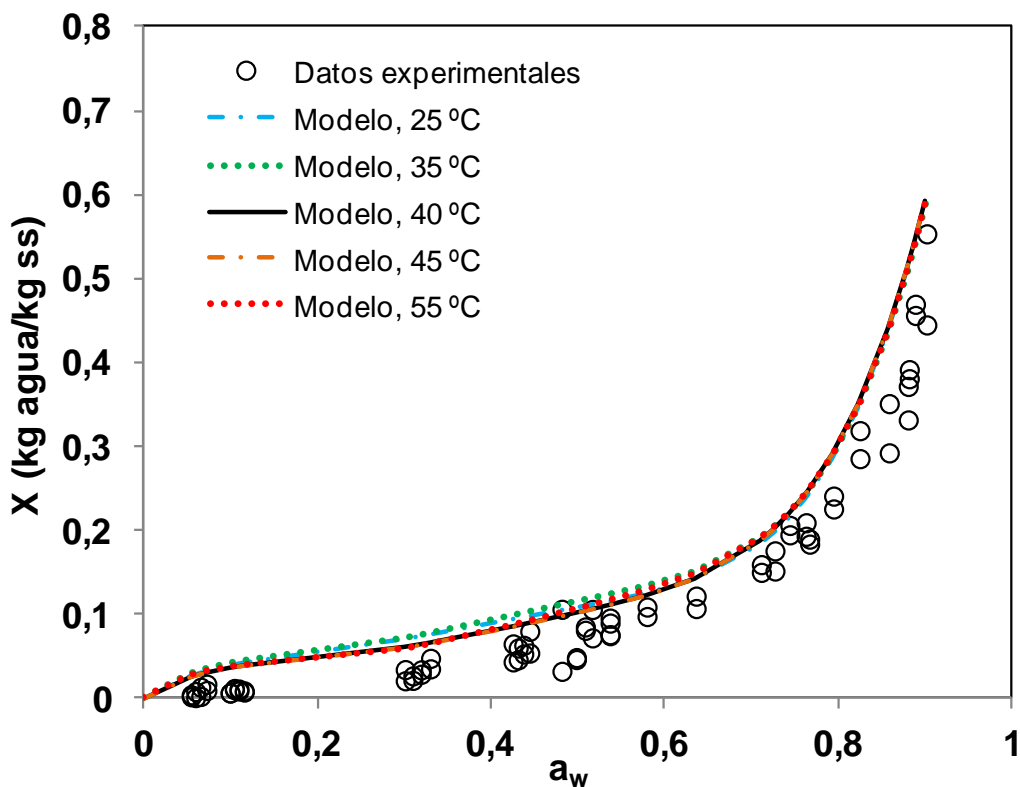


FIGURA 6. Datos de sorción experimentales e isotermas de sorción obtenidas mediante el modelo de predicción.

Se observa que la aplicación del modelo a las distintas temperaturas no muestra diferencias en las isotermas obtenidas, corroborando el efecto no significativo de la temperatura en las isotermas de sorción observado experimentalmente.

También se puede observar que las isotermas de sorción obtenidas mediante el modelo reproducen adecuadamente la forma de las isotermas experimentales; sin embargo, los valores predichos de humedad son sistemáticamente mayores que los valores experimentales a una actividad de agua constante. Estas diferencias pueden ser debidas a que los datos de composición bibliográficos utilizados para realizar la predicción corresponden a la alcachofa entera, y no a hojas de alcachofa. En este sentido, por ejemplo, una disminución del ratio sal/celulosa (ambos valores obtenidos de tablas de composición) del 1/8,6 original a 1/10 hace que se reduzcan considerablemente E , m y E_{RMS} .

A pesar de este desvío sistemático de los valores de humedad calculados, los resultados del modelo de predicción son aceptables, siendo $E = 47,9\%$, $m = 30,7\%$, $E_{RMS} = 0,060$ y $R^2 = 0,96$; valores similares a los observados para los modelos de correlación.

4. CONCLUSIONES

Las isotermas de sorción de agua de hojas de alcachofa presentaron una forma ligeramente sigmoideal comprendida entre los tipos II y III propuestos por la IUPAC. El rango de humedades de equilibrio para las temperaturas estudiadas ha sido de 0-0,6 kg agua/kg ss.

Dentro del rango de temperaturas estudiado, no se ha observado dependencia de las isotermas de sorción con la temperatura, ni fenómenos de histéresis significativos.

Los modelos de BET, GAB, Oswin y Peleg ajustaron satisfactoriamente los datos experimentales. A partir del valor del parámetro "a" de los modelos de BET y GAB, se puede establecer que una atmósfera de 50% de humedad relativa, en el rango de temperaturas estudiado, es la más adecuada para la conservación de las hojas deshidratadas al 7,2% (bs) de humedad.

El modelo predictivo basado en la composición de la alcachofa reprodujo adecuadamente los valores experimentales de sorción de agua. Una ventaja de este modelo es que no depende de trabajo experimental para obtener dichos valores de sorción, eliminando los costes y tiempo asociados a la experimentación. No obstante, es previsible que la determinación experimental de la composición de las hojas de alcachofa de los componentes involucrados en el modelo mejore la predicción.

5. REFERENCIAS

- AOAC 1995. Official methods of analysis, 16th edn. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 37: 1–10.
- BEDCA 2013. Base de Datos Española de Composición de Alimentos. Dirección URL: <<http://www.bedca.net/bdpub/index.php>>. [Consulta: 10 de Julio de 2013]
- Bell, L. N., Labuza, T. P. 2000. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurements and Use. American Association of Cereal Chemists, St. Paul.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2): 309-319.
- Calvo, A., Ruiz, R. 2011. Extracción sólido-líquido de inulina y polifenoles de residuos procedentes de la industrialización de la alcachofa. Trabajo fin de carrera. Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño. Universidad Politécnica de Valencia.
- Chen, C. 2002. Sorption isotherms of sweet potato slices. *Biosystems Engineering*, 83: 85-95.
- Chenlo, F., Moreira, R., Chaguri, L., Santos, F. 2005. Desorption isotherms of Padron peppers (*Capsicum annuum* L. Var Longum). *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 5: 18–24.
- Chirife, J., Iglesias, H. A. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of food: part-1 A review. *Journal of Food Technology*, 13: 159-174.
- Clifford, M. N., Johnston, K. L., Knigh, S., Kuhnert, N. 2003. Hierarchical Scheme for LC-MSn Identification of Chlorogenic Acids. *Journal of Agriculture and Food chemistry*, 51 (10): 2900–2911.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28: 350-356.
- España. Real Decreto 1669/2009, de 6 de noviembre, por el que se modifica la norma de etiquetado sobre propiedades nutritivas de los productos alimenticios, aprobada por el Real Decreto 930/1992, de 17 de julio. [Internet] *Boletín Oficial del Estado*, 7 de noviembre de 2009, núm. 269, pp. 92956 a 92959 [consultado 2 de julio de 2013]. Disponible en: <http://www.boe.es/boe/dias/2009/11/07/pdfs/BOE-A-2009-17652.pdf>

- FAOSTAT 2013. Food and agriculture commodities production. Dirección URL: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. [Consulta: 5 de Julio 2013]
- FCDB 2013. Danish Food Composition Databank. Dirección URL: <http://www.foodcomp.dk/v7/fcdb_details.asp?FoodId=0453>. [Consulta: 10 de Julio de 2013]
- Gallagher, D. D., Stallings, W. H., Blessing, L. L., Busta, F. F., Brady, L. J. 1996. Probiotics, fecal microflora, and aberrant crypts in the rat colon. *Journal of Nutrition*, 126: 1362–1371.
- Halsey, G. 1948. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 16: 931-937.
- Henderson, S. M. 1952. A Basic Concept of Equilibrium Moisture. *Agricultural Engineering*, 33: 29-32.
- Herman, E., De la Cruz, J., García, M. A. 1999. Prediction of pineapple sorption isotherms using the Ross equation. *Drying Technology*, 17: 915–923.
- Heyer, A. G., Lloyd, J. R., Kossmann, J. 1999. Production of modified polymeric carbohydrates. *Current Opinion in Biotechnology*, 10: 169–174.
- Hubinger, M., Menegalli, F. C., Aguerre, R. J., Suarez, C. 1992. Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple. *Journal of Food Science*, 57 (6): 1405-1407.
- Lattanzio, V., Kroon, P. A., Linsalata, V., Cardinali, A. 2009. Globe artichoke: a functional food and source of nutraceutical ingredients. *Journal of Functional Foods*, 1: 131-144.
- Lázaro, L., Arauzo, J. 1994. Aprovechamiento de residuos de la industria de conservas vegetales. *Hidrólisis enzimática*, 12: 227-240.
- Lin, T. M., Durance, T. D., Scaman, C. H. 1998. Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. *Food Research International*, 31: 111-117.
- MAGRAMA 2013. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente: estadísticas agrarias. Dirección URL: <<http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/>>. [Consulta: 5 de Julio 2013]
- Makower, B., Dye, W. B. 1956. Equilibrium Moisture Content and Crystallisation of Amorphous Sucrose and Glucose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4: 72-77.
- Mata, J. 1998. Plantas de biometanización para la fracción orgánica de los RSU: II Tecnologías. *Residuos*, 42: 72-75.
- Mayor, L. 2006. Characterization and modelling of structural changes in fruits and vegetable tissue submitted to dehydration processes. Tesis Doctoral. Universidade do Porto.
- Mayor, L., Moreira, R., Chenlo, F., Sereno, A. M. 2005. Water sorption isotherms of fresh and partially osmotic dehydrated pumpkin parenchyma and seeds at several temperatures. *European Food Research and Technology*, 220: 163-167.
- McCleary, B. V., Murphy, A., Mugford, D. C. 2000. Measurement of Total Fructan in Foods by Enzymatic/ Spectrophotometric Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 83 (2): 356-364.
- Molnar, K. 1987. Experimental Techniques in Drying. En: Mujumdar, A. S. (eds). *Handbook of Industrial Drying*. Dekker, New York.
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M. D. 2009. Simplified algorithm for the prediction of water sorption isotherms of fruits, vegetables and legumes based upon chemical composition. *Journal of Food Engineering*, 94: 334-343.
- Nogueira, R. I., Freitas, S. P., Park, K. J., Deyrmenjian, E. 2007. Adsorption Isotherms of Chicory Inulin Powder: Temperature Effect. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 9 (1): 37-44.
- Norrish, R. S. 1966. An Equation for the Activity Coefficients and Equilibrium Relative Humidities of Water in Confectionary Syrups. *International Journal of Food Science & Technology*, 1: 25-39.
- Oswin, G. R. 1946. The kinetics of package life. *International Chemical Industry*, 65: 419-421.
- Pakowski, Z., Mujumdar, A. S. 1987. Basic Process Calculation in Drying. En: Mujumdar, A.S. (eds). *Handbook of Industrial Drying*. Dekker, New York.
- Peleg, M. 1993. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16: 21–37.
- Pitzer, K. S. 1973. Electron Repulsion Integrals and Symmetry Adapted Charge Distributions. *Journal of Chemical Physics*, 59: 3308-3312.

- Pool-Zobel, B. L. 2005. Inulin-type fructans and reduction in colon cancer risk: Review of experimental and human data. *British Journal of Nutrition*, 93: 573–590.
- Prosky, L., Hoebregs, H. 1999. Methods to determine food inulin and oligofructose. *Journal of Nutrition*, 129: 1418s–1423s.
- Rizvi, S. S. 2005. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. En: Rao, Rizvi, Datta (eds). *Engineering properties of Foods, 3ª Ed.* Taylor & Francis, Boca Ratón, USA.
- Roberfroid, M. B., Van Loo, J. A. E., Gibson, G. R. 1998. The bifidogenic nature of chicory inulin and its hydrolysis products. *Journal of Nutrition*, 128: 11–19.
- Rodriguez Lopez, J. N. 2009. Aprovechamiento de Residuos de alcachofa. Dirección URL: <<http://hdl.handle.net/10201/6303>>. [Consulta: 20 de Junio 2013]
- Roman, A. D., Herman-y-Lara, E., Salgado-Cervantes, M. A., García-Alvarado, M. A. 2004. Food sorption isotherms prediction using the Ross equation. *Drying Technology*, 22: 1829–1843.
- Ross, K. D. 1975. Estimation of water activity in intermediate moisture foods. *Food Technology*, 3: 26-34.
- Saengkanuk, A., Nuchadomrong, S., Jogloy, S., Patanothai, A., Srijaranai, S. 2011. A simplified spectrophotometric method for the determination of inulin in Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) tubers. *European Food Research and Technology*, 233: 609–616.
- Salgado, M. A., Garcia, M. A., Waliszewski, K. N. 1994. Modeling of Water Activity and Enthalpy of Water Sorption in Cassava Chips. *Drying Technology*, 12: 1743-1752.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemienievska, T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Applied Chemistry*, 57: 603-619.
- Singh, R. P., Heldman, D. R. 1993. Introduction to Food Engineering. Second edition. Academic Press, Inc. San Diego, California, USA.
- Smith, S. E. 1947. The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69: 646-651.
- Sobrino, E., Vesperinas, E. 1989. Hortalizas de flor y de fruto. Editorial Aedos, Barcelona.
- USDA 2013. United States department of agriculture: national nutrient database for standard reference. Dirección URL: <<http://ndb.nal.usda.gov/>>. [Consulta: 10 de Julio 2013]
- Van der Berg, C., Bruin, S. 1981. Water activity in food systems. En: Rockland, L. B., Stewarts, G. F. (eds). *Theoretical aspects in water activity: Influence on food quality*. Ed. Academic Press, New York, 12-45.
- Van Loo, J., Cummings, J., Delzenne, N., Englyst, H., Franck, A., Hopkins, M., Kok, N., Macfarlane, G., Newton, D., Quigley, M., Roberfroid, M., van Vliet, T., van den Heuvel, E. 1999. Functional food properties of non-digestible oligosaccharides: A consensus report from the ENDO project (DGXII AIRII-CT94-1095). *British Journal of Nutrition*, 81: 121–132.
- Vázquez, G., Chenlo, F., Moreira, R. 2001. Modelling of desorption isotherms of chestnut: influence of temperature and evaluation of isosteric heats. *Drying Technology*, 19: 1189–1199.
- Vázquez, G., Chenlo, F., Moreira, R., Costoyas, A. 1999. The dehydration of garlic. 1. Desorption isotherms and modelling of drying kinetics. *Drying Technology*, 17 (109): 5–1108.
- Wolf, W., Spiess, W. E. L., Jung, G. 1985. Standardization of Isotherm Measurements (Cost Project 90 and 90 bis). En: Simatos, D., Multon, J. L. (eds). *Properties of Water in Foods*. Martinus Nijhoff, Dordrecht, 661–679.
- Zhang, X. W., Liu, X., Gu, D. X., Zhou, W., Wang, R. L., Liu, P. 1999. Desorption isotherms of some vegetables. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 70: 303–306.