

**EFFECTO DEL SECADO Y EL ALMACENAMIENTO EN LA CALIDAD  
DE GELES PÉCTICOS DESHIDRATADOS DE ROSA MOSQUETA  
(*ROSA RUBIGINOSA L*)**

Tesis de Doctorado

Mag. Ing. NATALIA ANDREA QUINTERO RUIZ

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La  
Plata como requisito para la obtención del grado académico de

**Doctor en Ingeniería**



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

C.I.D.C.A.

(Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos)

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

La Plata, 6 de Octubre de 2015

**EFFECTO DEL SECADO Y EL ALMACENAMIENTO EN LA CALIDAD  
DE GELES PÉCTICOS DESHIDRATADOS DE ROSA MOSQUETA  
(*ROSA RUBIGINOSA L*)**

Tesis de Doctorado

Mg. Ing. NATALIA ANDREA QUINTERO RUIZ

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La  
Plata como requisito para la obtención del grado académico de

**Doctor en Ingeniería**

Dirección de tesis: Dr. Sergio Adrián Giner, Dr. Néstor Ariel Algecira Enciso

Jurado de tesis: Dra. Miriam Agnelli, Dr. Pablo Ribotta y Dr. Sergio  
Vaudagna

Fecha de defensa oral y pública: 6 de Octubre de 2015

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

C.I.D.C.A.

(Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos)

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

La Plata, Octubre de 2015

*A mi familia*

*“Sólo sé avanzar, caer y volver a levantarme.”*

*Mathias Malzieu.*

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Sergio Giner por el tiempo y dedicación tomado para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Néstor Algecira por su colaboración en la culminación de este trabajo.

Al Dr. Antonio de Michelis, quien hizo mucho por esta tesis.

Al CONICET por otorgarme la beca interna con países latinoamericanos y permitirme realizar mis actividades de investigación.

A la Universidad Nacional de La Plata y su centro de investigación CIDCA, por ser el lugar donde realicé todos los ensayos y tuve un lugar para trabajar.

A mis compañeros de trabajo del CIDCA y especialmente a mis amigos y compañeros de tantos años María José, Martín, Anabel y Silvana.

Al señor Claudio Reyes por su inagotable paciencia el momento de hacer las corridas de HPLC.

A mis amigas las Pandas, gracias por ser mis hermanas en estas tierras del sur.

A Leo, por su paciencia y amor incondicionales.

## RESUMEN

En la búsqueda de productos alimenticios novedosos, que proporcionen valor agregado a la cadena de producción y que sean nutritivos, se planteó la idea de trabajar en el desarrollo de un gel péctico deshidratado (GPD) a base de rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa*). El proceso conducente a dicho producto comprendió varias etapas, las cuales se describen de forma individual en cada uno de los capítulos del presente trabajo.

El Capítulo 1 Hace referencia a la caracterización de la materia prima que en este caso es la pulpa de rosa mosqueta. Se realizaron determinaciones para conocer el contenido de los macrocomponentes (proteínas, ceniza, lípidos, materia seca y carbohidratos) y de los parámetros fisicoquímicos relevantes para el desarrollo de los geles pécticos (contenido de sólidos solubles, contenido de pectinas, pH, actividad acuosa, densidad y color). Se eligió al ácido ascórbico como el parámetro representativo de la calidad nutricional para las etapas de procesamiento y almacenamiento.

En el Capítulo 2 Se describe el desarrollo de una formulación sensorialmente aceptable, para obtener, luego de un proceso de deshidratación, un gel péctico laminado (también conocido como “piel de fruta”, como lo indica el Códex Alimentarius de la FAO/OMS, o fruit leather en inglés).

El Capítulo 3 contiene el estudio del equilibrio sorcional de dicha formulación mediante dos técnicas: gravimétrica e higrométrica, con miras a obtener datos que puedan relacionarse con la estabilidad química y microbiológica en función del contenido de humedad.

En el Capítulo 4 se realizó el estudio del secado mediante dos tecnologías: aire caliente (convectivo) y a vacío (conductivo). Se determinaron experimentalmente las curvas de secado para 4 temperaturas (40, 50, 60 y 70°C). A efectos de realizar estudios cinéticos, se modeló matemáticamente la transferencia de materia.

El Capítulo 5 describe la variación de la actividad acuosa, color y contenido de ácido ascórbico durante el secado, definiéndose las condiciones de proceso por las cuales es posible obtener los geles pécticos deshidratados. A su vez mediante los resultados de paneles sensoriales y la aplicación de un criterio global de calidad (global stability index o GSI), se seleccionó la mejor técnica de secado.

El Capítulo 6. Describe las tres metodologías de almacenamiento utilizadas, la primera de ellas siguió el método convencional a 20°C durante un año y las otras dos fueron de tipo acelerado a 30 y 40°C por un periodo de dos meses. A la formulación definida en el Capítulo 2, se le adicionó un conservante (metabisulfito de potasio) en tres concentraciones, a efectos de determinar si éste tenía efecto sobre el color superficial y el contenido de ácido ascórbico. Se aplicó el índice GSI y este se graficó en función del tiempo, se modeló matemáticamente, lo que permitió calcular el efecto de la temperatura por medio del factor  $Q_{10}$ .

El último capítulo (Capítulo 7) muestra un análisis de los costos de producción para la obtención del gel péctico deshidratado de rosa mosqueta enmarcado dentro del programa “Capital Semilla” del Ministerio de Industria de la Nación Argentina.

*Palabras clave:*

Rosa mosqueta, deshidratación, gel péctico, calidad, modelado matemático.

## ABSTRACT

In the continuous search of food products that are nutritive and add value to a local production, the idea of developing a rose hip (*Rosa rubiginosa*) pectic gel as “fruit leather” was defined. The production of such a foodstuff required several stages that are described in each of the chapters that compose the present thesis work.

Chapter 1 is about the characterization of the main component, the rose hip pulp. Determinations of the contents of macrocomponents were carried out for proteins, lipids, dry matter, ash and carbohydrates. Physicochemical parameters representative of leather development were also measured (soluble solids content, pectin content, pH, water activity, product density and surface color). In turn, ascorbic acid was selected as quality parameter during drying and storage due to their high levels in rose hip.

In Chapter 2 a formulation based on sensory analysis was developed which was able to produce fruit leathers after dehydration.

Chapter 3 studies the sorptional equilibrium behavior of the formulation of chapter 2. Two techniques were employed: the static gravimetric and the fast hygrometric. Mathematical models were fitted to experimental data in order to obtain their specific coefficients for this particular food matrix.

Two drying technologies were utilized to produce the fruit leathers in Chapter 4: air drying (convective heat transfer) and vacuum drying (conduction heat transfer) at 4 temperatures (40, 50, 60, 70°C). Mathematical models were applied to predict the kinetics of mass transfer during drying.

Chapter 5 describes the changes in physicochemical parameters as water activity, surface color and ascorbic acid content. The best drying method and operational conditions were defined using a global quality index (GSI) that includes the sensory acceptance given by a panel of consumers, as well as organoleptic and nutritive parameters.

The storage conditions of the fruit leather selected in Chapter 5 are three: first a conventional method at 20°C for one year, and two accelerated storages at 30 and 40°C for two months. To the formulation selected in Chapter 2, potassium metabisulfite was added in three concentrations in order to preserve surface color and ascorbic acid content and thus shelf life.

The global stability index was used, and mathematical models were fitted to data so as to calculate the effect of temperature by the  $Q_{10}$  factor.

The last chapter (Chapter 7) shows a cost analysis for the production of rosehip leather, in the context of loans provided by Ministerio de Industria of Argentina, to stimulate national production.

*Key words:*

Rosehip, dehydration, pectic gel, quality, mathematical modelling.



## Índice

RESUMEN .....	i
ABSTRACT .....	iii
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
NOMENCLATURA .....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 1 OPERACIONES PRELIMINARES DE LA MATERIA PRIMA .....	5
1.1. INTRODUCCIÓN .....	6
1.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	8
1.2.1. Obtención de la pulpa .....	8
1.2.2. Determinación de macrocomponentes .....	9
1.2.2.1. Materia seca .....	9
1.2.2.2. Contenido de cenizas .....	9
1.2.2.3. Contenido de lípidos .....	10
1.2.2.4. Contenido de proteínas.....	11
1.2.2.5. Carbohidratos totales.....	13
1.2.3. Determinación del contenido de pectinas .....	14
1.2.4. Determinación del contenido de sólidos solubles .....	16
1.2.5. Medición de la actividad acuosa ( $a_w$ ).....	16
1.2.6. Medición del color.....	18
1.2.7. Medición de la densidad .....	19
1.2.8. Medición del pH .....	20
1.2.9. Cuantificación del contenido de ácido ascórbico.....	21
1.2.10. Análisis estadístico .....	22
1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
1.3.1. Macrocomponentes en la pulpa .....	22
1.3.2. Contenido de pectinas .....	23
1.3.3. Parámetros fisicoquímicos .....	24
1.3.3.1. Contenido de sólidos solubles.....	24

1.3.3.2.	Actividad acuosa ( $a_w$ ).....	24
1.3.3.3.	Color de la pulpa .....	24
1.3.3.4.	Densidad de la muestra.....	25
1.3.3.5.	pH .....	26
1.3.4.	Contenido de ácido ascórbico .....	26
CAPÍTULO 2 DESARROLLO DE LA FORMULACIÓN .....		27
2.1.	INTRODUCCIÓN .....	28
2.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
2.2.1.	Determinación del umbral diferencial de dulzor .....	31
2.2.2.	Determinación de la aceptabilidad .....	32
2.2.3.	Parámetros fisicoquímicos .....	32
2.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
2.3.1.	Umbral diferencial de dulzor.....	33
2.3.2.	Ensayo de aceptabilidad.....	35
2.3.3.	Parámetros fisicoquímicos .....	39
CAPÍTULO 3 EQUILIBRIO SORCIONAL.....		40
3.1.	INTRODUCCIÓN .....	41
3.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	44
3.2.1.	Método estático gravimétrico.....	44
3.2.2.	Método higrométrico .....	46
3.2.3.	Modelos matemáticos.....	47
3.2.3.1.	Modelos de dos parámetros .....	47
3.2.3.2.	Modelos de tres parámetros.....	48
3.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
3.3.1.	Método estático gravimétrico.....	50
3.3.2.	Método higrométrico .....	54
3.3.3.	Efecto de la temperatura en las isotermas gravimétricas .....	57
CAPÍTULO 4 ESTUDIO DEL SECADO, TRANSFERENCIA DE MATERIA .....		61
4.1.	INTRODUCCIÓN .....	62
4.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	63
4.2.1.	Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM).....	64
4.2.2.	Secado convectivo con aire caliente (SA).....	65
4.2.3.	Secado conductivo en estufa de vacío (SV).....	68

4.2.4.	Modelado matemático de la transferencia de materia con solución analítica.....	69
4.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
4.3.1.	Secado con aire caliente (SA) .....	71
4.3.2.	Secado en estufa de vacío (SV) .....	73
4.3.3.	Diagramas de fase dinámicos.....	76
4.3.4.	Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM).....	78
4.3.5.	Modelado matemático de la transferencia de materia con solución analítica.....	79
4.3.5.1.	Secado con aire caliente (SA) .....	80
4.3.5.2.	Secado en estufa de vacío (SV) .....	81
CAPÍTULO 5 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DURANTE EL SECADO .....		83
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	84
5.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	84
5.2.1.	Variación de los parámetros de calidad .....	84
5.2.2.	Selección del método de secado.....	85
5.2.2.1.	Ensayo de preferencia sensorial.....	85
5.2.2.2.	Método del Índice global de estabilidad (GSI) .....	85
5.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	87
5.3.1.	Variación de los parámetros de calidad .....	87
5.3.1.1.	Contenido de ácido ascórbico.....	87
5.3.1.2.	Color superficial.....	91
5.3.2.	Selección del método de secado.....	96
5.3.2.1.	Ensayo de aceptabilidad sensorial .....	96
5.3.2.2.	Índice global de estabilidad (GSI) .....	96
CAPÍTULO 6 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO .....		98
6.1.	INTRODUCCIÓN.....	99
6.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	101
6.2.1.	Obtención de las muestras.....	101
6.2.2.	Material de envase de las muestras.....	102
6.2.3.	Almacenamiento .....	104
6.2.4.	Parámetros de calidad.....	104
6.2.4.1.	Variación del color $\Delta E_{2000}$ .....	104
6.2.4.2.	Recuentos microbiológicos .....	106
6.2.5.	Determinación de la vida útil .....	109

6.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	111
6.3.1.	Contenido de ácido ascórbico .....	112
6.3.2.	Color superficial.....	115
6.3.3.	Recuentos microbiológicos .....	118
6.3.4.	Tiempo de vida útil.....	119
CAPÍTULO 7 COSTOS DE PRODUCCIÓN .....		124
7.1.	INTRODUCCIÓN .....	125
7.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	126
7.2.1.	Costos fijos .....	126
7.2.2.	Costos variables.....	128
7.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	129
7.3.1.	Costos fijos .....	129
7.3.2.	Costos variables.....	129
7.3.3.	Costo total y punto de equilibrio .....	132
CONCLUSIONES .....		134
BIBLIOGRAFÍA.....		139
ANEXO 1: .....		147
Calculo del coeficiente de difusividad efectivo para la transferencia de materia y resolución del balance de materia con solución analítica .....		147
Secado con aire caliente: .....		147
Secado al vacío: .....		148
ANEXO 2: .....		150
Especificaciones de los aditivos utilizados .....		150
Ácido cítrico:.....		150
Metabisulfito de potasio: .....		153
ANEXO 3: .....		156
Especificación de los medios de cultivo utilizados para el recuento de microorganismos. ....		156
Agar glucosa cloranfenicol (YGC-chloramphenicol glucose agar) .....		156
Agar PCA (plate count agar) .....		158

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Exportaciones de productos de rosa mosqueta.....	7
Tabla 1.2. Contenido de ácido ascórbico en diversos frutos .....	8
Tabla 1.3. Composición de los frutos y pulpa de rosa mosqueta .....	23
Tabla 1.4. Parámetros de color medidos y calculados.....	25
Tabla 2.5. Concentración de sucralosa en los GPD preparados para la prueba de umbral.....	31
Tabla 2.6. Concentraciones de sucralosa en los GPD para la Prueba de aceptabilidad.....	36
Tabla 2.7. Parámetros fisicoquímicos de la formulación de rosa mosqueta. ....	39
Tabla 3.8. Actividad acuosa de las soluciones de sal utilizadas a distintas temperaturas.....	45
Tabla 3.9. Parámetros de ajuste para las isotermas gravimétricas. ....	51
Tabla 3.10. Humedades de seguridad calculadas con los mejores modelos propuestos.....	54
Tabla 3.11. Parámetros de ajuste de las isotermas higrométricas .....	55
Tabla 3.12. Parámetros de ajuste para el modelo de calor isostérico de sorción .....	60
Tabla 4.13. Características de los procesos de secado con aire caliente y vacío.....	63
Tabla 4.14. Características generales del túnel de secado. ....	67
Tabla 4.15. Características generales de la cámara de secado a vacío.....	69
Tabla 4.16. Tiempo de secado para cada condición de operación. ....	74
Tabla 4.17. Parámetros del modelo de GAB para la isoterma dinámica del secado SA. ....	76
Tabla 4.18. Coeficiente difusivo efectivo por el método analítico para SA. ....	80
Tabla 4.19. Coeficiente difusivo efectivo por el método analítico para secado indirecto.....	81
Tabla 5.20. Contenido de ácido ascórbico al final del secado. ....	88
Tabla 5.21. Parámetros de ajuste de los modelos lineal y exponencial par la variación de ácido ascórbico durante el secado. ....	90
Tabla 5.22. Variación de los parámetros de color durante el secado SA y SV.....	95
Tabla 5.23. Valores de los parámetros de calidad y de los parámetros de evaluación para calcular el índice GSI.....	96
Tabla 6.24 Características técnicas del material de envase laminado.....	103
Tabla 6.25. Valores críticos de $a_w$ para el crecimiento de microorganismos en alimentos.....	106
Tabla 6.26. Variación de los parámetros de color durante el almacenamiento.....	117
Tabla 6.27. Resultados del panel sensorial de preferencia de color.....	120
Tabla 6.28. Preferencia del atributo color .....	120
Tabla 6.29. Tiempo de vida útil de los GPD a base de rosa mosqueta. ....	121
Tabla 6.30. Ajuste de las cinéticas de orden cero y uno para el valor GSI durante el almacenamiento. ....	122
Tabla 7.31. Descripción equipos utilizados en la producción de GPD. ....	127
Tabla 7.32. Precio insumos utilizados para la elaboración de GPD. ....	128
Tabla 7.33. Importes al consumo energético.....	128
Tabla 7.34. Consumo energético para un batch de secado. ....	130
Tabla 7.35. Distribución de los tiempos de operación durante el secado.....	130
Tabla 7.36. Cantidad de insumos requerida para la elaboración de GPD.....	131
Tabla 7.37. Resumen de los costos de producción .....	133

Tabla 7.38. Resumen de los costos de producción con una bomba de vacío de origen argentino. .....	133
--	-----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Partes del fruto de rosa mosqueta.....	7
Figura 1.2. Metodología para la determinación de cenizas.....	10
Figura 1.3. Determinación del contenido de lípidos por el método de Soxhlet .....	11
Figura 1.4. Método de Kjeldahl para determinar el contenido de proteínas. ....	13
Figura 1.5. Aislamiento de las pectinas.....	15
Figura 1.6. Extracción de las pectinas y reacción de color.....	16
Figura 1.7. Equipo AQUALAB serie 3TE .....	17
Figura 1.8. Modelo del funcionamiento interno del AQUALAB .....	17
Figura 1.9. Colorímetro Konica-Minolta CR-400, Cabezal y procesador de datos .....	18
Figura 1.10. Rueda de color del espacio CIELAB. ....	19
Figura 1.11. Determinación de la densidad relativa de la pulpa de rosa mosqueta.....	20
Figura 1.12. Ubicación de las coordenadas de color en el espacio de color CIELAB.....	25
Figura 1.13. Molécula de ácido ascórbico .....	26
Figura 2.14. Cadena de pectina (x puede ser H o CH <sub>3</sub> ).....	28
Figura 2.15. Reestructuración de las cadenas de pectina para la formación del gel.....	29
Figura 2.16. Estructura química de la sacarosa y el ácido cítrico.....	30
Figura 2.17. Estructura química de la sucralosa.....	31
Figura 2.18. Montaje de las muestras para la determinación del umbral de dulzor.....	33
Figura 2.19. Planilla de evaluación para la prueba de umbral. ....	34
Figura 2.20. Porcentaje de respuestas correctas en función de la concentración de sucralosa en la formulación para GDP de rosa mosqueta. ....	35
Figura 2.21. Presentación de las muestras para el ensayo de aceptabilidad. ....	36
Figura 2.22. Formato para la evaluación de la aceptabilidad global y del punto de dulzor ideal. .....	37
Figura 2.23. Valor promedio de dulzor asignado por los evaluadores en función de la concentración de sucralosa en la formulación para GPD de rosa mosqueta. ....	38
Figura 3.24. Velocidad de alteración de los alimentos según su actividad acuosa.....	42
Figura 3.25. Isotherma modelo de un alimento.....	43
Figura 3.26. Sistema de equilibrio gravimétrico, frasco conteniendo la solución saturada de NaCl. ....	46
Figura 3.27. Isothermas de desorción gravimétricas (□10°C, ○20°C, △40°C, ◇60°C) .....	49
Figura 3.28. Isothermas de desorción higrométricas (●20°C, ▲40°C).....	50
Figura 3.29. Isotherma de desorción gravimétrica a 10°C, con los mejores modelos ajustados..	52
Figura 3.30. Isotherma de sorción gravimétrica a 20°C, con los mejores modelos ajustados.....	52
Figura 3.31. Isotherma de sorción gravimétrica a 40°C, con los mejores modelos ajustados.....	53
Figura 3.32. Isothermas de sorción gravimétrica a 60°C, con los mejores modelos ajustados. ....	53
Figura 3.33. Isotherma de desorción higrométrica a 20°C, con los mejores modelos ajustados.	56
Figura 3.34. Isotherma de desorción higrométrica a 40°C, con los mejores modelos ajustados.	56

Figura 3.35. Isotherma de desorción gravimétrica ampliada en la región de $a_w$ 0,1 a 0,8 ( $-10^{\circ}\text{C}$ , $-20^{\circ}\text{C}$ , $-40^{\circ}\text{C}$ , $-60^{\circ}\text{C}$ ).....	58
Figura 3.36. Calor isostérico de sorción para la formulación a base de rosa mosqueta ( $\square 10^{\circ}\text{C}$ , $\circ 20^{\circ}\text{C}$ , $\triangle 40^{\circ}\text{C}$ , $\diamond 60^{\circ}\text{C}$ ; las líneas solidas representan el modelo ajustado).....	60
Figura 4.37. Microscopio electrónico de barrido, (LIMF-FI-UNLP).....	65
Figura 4.38. Túnel de secado con pesada <i>in situ</i> .....	65
Figura 4.39. Soporte interno para las bandejas de secado.....	66
Figura 4.40. Mecanismo para accionar el sistema de pesada externo.....	66
Figura 4.41. Equipo de secado a vacío, (A) bomba de diafragma, (B) cámara de secado.....	68
Figura 4.42. Cinéticas de humedad normalizada para SA, ( $\blacksquare 40^{\circ}\text{C}$ , $\bullet 50^{\circ}\text{C}$ , $\blacktriangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\blacklozenge 70^{\circ}\text{C}$ ).....	71
Figura 4.43. Temperatura superficial de la muestra para SA, ( $\blacksquare 40^{\circ}\text{C}$ , $\bullet 50^{\circ}\text{C}$ , $\blacktriangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\blacklozenge 70^{\circ}\text{C}$ ).....	72
Figura 4.44. Variación de la actividad acuosa en función del tiempo para SA ( $\blacksquare 40^{\circ}\text{C}$ , $\bullet 50^{\circ}\text{C}$ , $\blacktriangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\blacklozenge 70^{\circ}\text{C}$ ).....	73
Figura 4.45. Cinéticas de humedad normalizada para SV, ( $\square 40^{\circ}\text{C}$ , $\circ 50^{\circ}\text{C}$ , $\triangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\diamond 70^{\circ}\text{C}$ ).....	74
Figura 4.46. Variación de la temperatura superficial para SV, ( $\square 40^{\circ}\text{C}$ , $\circ 50^{\circ}\text{C}$ , $\triangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\diamond 70^{\circ}\text{C}$ ).....	75
Figura 4.47. Cinética de $a_w$ para SV, ( $\square 40^{\circ}\text{C}$ , $\circ 50^{\circ}\text{C}$ , $\triangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\diamond 70^{\circ}\text{C}$ ).....	75
Figura 4.48. Diagrama de fase dinámico secado SA ( $\blacksquare$ ) e isoterma gravimétrica ( $\square$ ) a $40^{\circ}\text{C}$ .....	77
Figura 4.49. Diagrama de fase dinámico secado SA ( $\blacktriangle$ ) e isoterma gravimétrica ( $\triangle$ ) a $60^{\circ}\text{C}$ .....	77
Figura 4.50. Productos obtenidos luego del secado SA y SV.....	78
Figura 4.51. Micrografías de barrido electrónico de los GPD a $60^{\circ}\text{C}$ (A-superficie, B-transversal para SA y C-superficie, D-transversal para SV).....	79
Figura 4.52. Validación de la solución analítica para SA, ( $\blacksquare 40^{\circ}\text{C}$ , $\bullet 50^{\circ}\text{C}$ , $\blacktriangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\blacklozenge 70^{\circ}\text{C}$ ).....	80
Figura 4.53. Validación de la solución analítica para SV, ( $\square 40^{\circ}\text{C}$ , $\circ 50^{\circ}\text{C}$ , $\triangle 60^{\circ}\text{C}$ , $\diamond 70^{\circ}\text{C}$ ).....	82
Figura 5.54. Planilla de evaluación de la preferencia de GPD de rosa mosqueta.....	85
Figura 5.55. Contenido de ácido ascórbico normalizado durante el secado SA a $60^{\circ}\text{C}$ $\blacktriangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\blacklozenge$ .....	87
Figura 5.56. Contenido de ácido ascórbico normalizado durante el secado SV a $50^{\circ}\text{C}$ $\circ$ , $60^{\circ}\text{C}$ $\triangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\diamond$ .....	88
Figura 5.57. Variación de la luminosidad $L^*$ en el secado SA a $60^{\circ}\text{C}$ $\blacktriangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\blacklozenge$ .....	92
Figura 5.58. Variación de la cromaticidad $C^*$ durante el secado SA a $60^{\circ}\text{C}$ $\blacktriangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\blacklozenge$ .....	92
Figura 5.59. Variación del ángulo hue $h^*$ durante el secado SA a $60^{\circ}\text{C}$ $\blacktriangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\blacklozenge$ .....	93
Figura 5.60. Variación de la luminosidad $L^*$ para el secado SV a $50^{\circ}\text{C}$ $\circ$ , $60^{\circ}\text{C}$ $\triangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\diamond$ .....	93
Figura 5.61. Variación de la cromaticidad $C^*$ para SV a $50^{\circ}\text{C}$ $\circ$ , $60^{\circ}\text{C}$ $\triangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\diamond$ .....	94
Figura 5.62. Variación del ángulo hue $h^*$ para el secado SV a $50^{\circ}\text{C}$ $\circ$ , $60^{\circ}\text{C}$ $\triangle$ y $70^{\circ}\text{C}$ $\diamond$ .....	94
Figura 6.63. Molécula de metabisulfito de potasio.....	100
Figura 6.64. Capas que forman el material de envase.....	102
Figura 6.65. Muestra del material de envase.....	103
Figura 6.66. Cámara de almacenamiento a $20^{\circ}\text{C}$ .....	104
Figura 6.67. Estufa de cultivo operada a 30 y $40^{\circ}\text{C}$ .....	104
Figura 6.68. Homogeneizador Seward Stomacher 400.....	108
Figura 6.69. Planilla para realizar el ensayo de preferencia de color durante el almacenamiento.....	110
Figura 6.70. Cabina de muestreo y presentación de las muestras a evaluar.....	110

Figura 6.71. Muestra de GPD envasada para el almacenamiento (0,07 m x 0,05 m).....	111
Figura 6.72. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 20°C (● control, ■ 100 ppm, ▲500 ppm, ◆1000 ppm). .....	112
Figura 6.73. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 30°C (● control, ■ 100 ppm, ▲500 ppm, ◆1000 ppm). .....	113
Figura 6.74. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 40°C (○ control, □100 ppm, △500 ppm, ◇1000 ppm).....	113
Figura 6.75. Contenido normalizado de ácido ascórbico en la formulación control para tres temperaturas de almacenamiento (●20°C, ●30°C, ○40°C). .....	114
Figura 6.76. Variación del color durante el almacenamiento a 20°C (● control, ■100 ppm, ▲500 ppm, ◆1000 ppm). .....	115
Figura 6.77. Variación del color durante el almacenamiento a 30°C (● control, ■100 ppm, ▲500 ppm, ◆1000 ppm). .....	116
Figura 6.78. Variación del color durante el almacenamiento a 40°C (○ control, □100 ppm, △500 ppm, ◇1000 ppm). .....	116
Figura 6.79. Variación de color durante el almacenamiento a 20, 30 y 40°C de la formulación control. ....	118
Figura 6.80. Variación del GSI durante el almacenamiento (●20°C, ●30°C, ○40°C).....	121
Figura 6.81. Comparación de los valores de GSI experimentales y calculados a 20°C (●experimental, - predicho). .....	123



## NOMENCLATURA

### ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
AER	Agencia de extensión rural
AG	Ácido galacturónico
CU	Costo unitario
CVU	Costo variable por unidad
DE	Grado de esterificación en las pectinas
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación
GPD	Gel péctico deshidratado
GSI	Índice global de estabilidad
IDA	Ingesta diaria admisible
INTA	Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
JECFA	Comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios.
LSRD	least significant ranked difference
MBK	Metabisulfito de potasio
OMS	Organización Mundial de la Salud
PE	Punto de equilibrio
PV	Precio de venta
SA	Secado con aire caliente
SENASA	Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria
SV	Secado a vacío

### NOMENCLATURA

a	Parámetro de ajuste de la ecuación 2.1
a*	Coordenada cromática en el eje del verde - rojo en el espacio de color CIELAB
a'	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
a <sub>0</sub>	Parámetro de ajuste de la ecuación 3.5
A <sub>H</sub>	Parámetro de ajuste ecuación 3.4
a <sub>w</sub>	Actividad acuosa
B	Parámetro de ajuste de la ecuación 2.1
b*	Coordenada cromática en el eje amarillo - azul en el espacio de color CIELAB
b'	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
b <sub>0</sub>	Parámetro de ajuste de la ecuación 3.5

$C_A$	Concentración de la sustancia que difunde, ecuación 4.1
$C$	Parámetro de calidad
$C^*$	Saturación o cromaticidad en el espacio de color CIELAB
$C^*_{ab}$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$C'$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$C_{AA}$	Valor del parámetro AA para el cálculo del índice GSI
$C_{AA0}$	Valor del parámetro AA inicial para el cálculo del índice GSI
$C_{C^*}$	Valor del parámetro $C^*$ para el cálculo del índice GSI
$C_{C^*0}$	Valor del parámetro $C^*$ inicial para el cálculo del índice GSI
$C_f$	Valor final del parámetros de color estudiado
$C_{GAB}$	Constante de guggenheim
$C_i$	Valor inicial del parámetro de color estudiado
$C_{i0}$	Valor experimental del parámetro i-ésimo en el inicio
$C_{ij}$	Valor experimental del parámetro i-ésimo en el tiempo j
$C_{L1}$	Parámetro de ajuste de la ecuación 3.7
$C_{L2}$	Parámetro de ajuste de la ecuación 3.7
$C_{L3}$	Parámetro de ajuste de la ecuación 3.7
$C_{max}$	Valor máximo que puede alcanzar el parámetro de color
$C_{MBKpf}$	Concentración del aditivo MBK en el producto final (ppm)
$D_{AB}$	Coefficiente de difusión ( $m^2/s$ .)
$D_0$	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para el coeficiente de difusión efectivo ( $m^2/s$ )
$D_{ef}$	Coefficiente de difusión efectivo ( $m^2/s$ .)
$E_a$	Energía de activación del secado (J/mol)
$E_{aAA}$	Energía de activación de la reacción de degradación de AA en el secado (J/mol)
$F$	Factor de conversión para la determinación del contenido de proteínas=6,25
$F_C$	Unidad de transferencia de materia por área, ecuación 4.1
$f_H$	Parámetro de ajuste ecuación 3.4
$G$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$h^*$	Ángulo de color hue o tono del espacio de color CIELAB
$h'$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$hr$	Humedad relativa %
$HRE$	Humedad relativa de equilibrio (%)
$J$	Numero de muestras en el ensayo sensorial de color
$k$	Constante cinética de la ecuación 2.1
$k_{0aa}$	Constante cinética de la degradación de AA
$k_c$	Constante cinética

---

$k_{c(T)}$	Constante cinética a la temperatura de referencia
$k_{c(T+10)}$	Constante cinética a la temperatura de referencia más 10°C
$k_{GAB}$	Parámetro de ajuste de la ecuación 3.6
$L$	Espesor inicial de la formulación (m)
$L^*$	Luminosidad entre el blanco y el negro para el espacio de color CIELAB
$L'$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$L_i$	Límite del valor del parámetro medido
$L_w$	Calor latente de vaporización del agua pura (kJ/mol)
$m_m$	Humedad de monocapa ecuación 3.6
$m_0$	Masa inicial de formulación (kg)
$m_A$	Masa de aditivo (kg)
$m_{b1}$	Masa del balón vacío (kg)
$m_{b2}$	Masa del balón con la materia grasa (kg)
$m_{c1}$	Masa crisol vacío(kg)
$m_{c2}$	Masa del crisol con las cenizas (kg)
$m_{p1}$	Masa del plato (kg)
$m_{p2}$	Masa de inicial de la muestra y el plato (kg)
$m_{p3}$	Masa final de la muestra y el plato (kg)
$m_{pic1}$	Masa de picnómetro vacío (kg)
$m_{pic2}$	Masa de picnómetro lleno con agua destilada(kg)
$m_{pic3}$	Masa de picnómetro lleno con pulpa (kg)
$m_t$	Masa al tiempo t (kg)
$N$	Normalidad del acido
$n_p$	Número de puntos experimentales
$n$	Orden de la reacción
$p$	Número de parámetros ajustados
$P_m$	Masa muestra (pulpa) (kg)
$p_s$	Presión de saturación de vapor de agua (Pa)
$p_v$	Presión de vapor del agua en una solución o alimento (Pa)
$Q_{10}$	Cociente de constantes cinéticas evaluadas a T+10 y T
$Q_s$	Calor isostérico de sorción (J/mol)
$q_s$	Calor isostérico neto (J/mol)
$R$	Constante universal de los gases 8,314 J/mol K
$R_C$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$R_T$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$S_C$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$

$S_H$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$S_L$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$T$	Temperatura (°C)
$t$	Tiempo (s)
$T_{ac}$	Temperatura de bulbo seco de aire en la cámara (°C)
$T_j$	Sumatoria de los puntajes globales para cada muestra en el ensayo sensorial
$t_{student}$	Parámetro t del test de student para $\alpha=0,5$
$T_{\Delta E}$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$V_a$	Volumen de ácido para titular la muestra de Kjeldhal (ml)
$V_b$	Volumen de ácido consumido por el blanco (ml)
$V_{ij}$	Razón de la variación observada respecto de la variación tolerada (0-1)
$W_0$	Humedad inicial de la formulación (kg agua/ kg masa seca)
$W_{ad}$	Humedad adimensional
$W_e$	Humedad de equilibrio (kg agua/ kg de masa seca)
$W_f$	Humedad final del GPD (kg agua/ kg masa seca)
$W_i$	Contenido de humedad experimental (kg agua/ kg de masa seca)
$W_{ic}$	Contenido de humedad calculado (kg agua/ kg de masa seca)
$W_m$	Contenido de humedad medio (kg agua/ kg de masa seca)
$W_t$	Humedad en el tiempo t (kg agua/ kg masa seca)
$x$	Coordenada de la sección transversal a la transferencia de materia ecuación 4.1
$Z$	Numero de panelistas en el ensayo sensorial de color
$\Delta E_{2000}$	Variación del color superficial de una muestra respecto de una referencia
$\Delta\theta$	Parámetro de cálculo intermedio de $\Delta E_{2000}$
$\chi^2$	Chi-cuadrado para el método de Friedman
$d_{\frac{20}{20}}$	Densidad relativa a 20°C

### LETRAS GRIEGAS

$\mu_w$	Potencial químico
$\alpha$	factor de ponderación de parámetro que varía entre cero y uno

## INTRODUCCIÓN

El secado se considera un método convencional de preservación que ha incrementado su vigencia en las últimas décadas y que tiene por objetivo prolongar la vida útil de alimentos naturales, además de reducir peso y volumen, lo que facilita el transporte y almacenamiento. El efecto principal de esta técnica de conservación se debe a que los microorganismos no pueden desarrollarse a bajas actividades de agua y es por eso que los alimentos secos se pueden almacenar por largos períodos de tiempo (Eskin y Robinson, 2001).

Actualmente, además de los productos ya clásicos como pastas secas, leche y chocolate en polvo, especias y frutas deshidratadas y en especial sopas y alimentos deshidratados instantáneos (café y jugos), se desarrollan productos que se adaptan a los nuevos ritmos de vida, son apreciados por el consumidor, aportan nutrientes valiosos, tienen poca o ninguna adición de aditivos y no es necesaria su refrigeración para mantenerlos almacenados.

Entre esta gama de nuevos productos se encuentran los geles pécticos deshidratados denominados “laminados”, “pieles o láminas de fruta” o en inglés “fruit leathers”. Este producto, que se obtiene mediante la deshidratación de puré de frutas, utiliza el secado no sólo como factor de preservación del producto sino también como etapa de formación y reestructuración de éste, generando así una nueva presentación de fruta que puede presentarse en forma de tiras o láminas flexibles para ser consumido como snack, golosina o postre. Este producto puede constituirse en una vía práctica de incorporación de sólidos de fruta, especialmente en poblaciones de niños y adolescentes renuentes a incorporar fruta fresca en la dieta.

Por otra parte, siendo un producto de origen 100% vegetal, podría sustituir a los postres saborizados de gelatinas, geles de proteína de origen animal, en dietas de vegetarianos, complementando el mercado argentino que actualmente no cuenta con un producto de características similares.

Raab y Oehler (1976), publicaron lo que posiblemente haya sido la primera guía de preparación de “fruit leathers”, sin describir los mecanismos subyacentes de formación del gel. Los primeros trabajos describieron los métodos de obtención del producto empleando distintas condiciones de secado, sin reparar en sus características finales; luego comenzaron a estudiarse las propiedades fisicoquímicas y atributos sensoriales que definen a los geles pécticos (Chan y Cavaletto, 1978; Vijayanand y col., 2001; Huang y Hsieh, 2005; Azeredo y col., 2006; Phimpharian y col., 2011; Torres y col., 2015).

En investigaciones más recientes se ha optimizado la formulación para reforzar los factores de gelificación azúcar – ácido - pectina de alto metoxilo, y se han realizado estudios detallados, teóricos y experimentales, del equilibrio sorcional, contracción volumétrica y cinética de secado de geles pécticos a base de distintas frutas (Kaya y Kahyaoglu, 2005; Fiorentini y col., 2008; Leiva Díaz y col., 2009; Jaturonglumlert y Kiatsiroat, 2010; Gujral y col., 2013; Demarchi y col., 2014; Fiorentini y col., 2015).

Respecto a los parámetros de calidad del producto, algunos trabajos han analizado los cambios que suceden durante el procesamiento de geles pécticos deshidratados y posterior almacenamiento, en matrices a base de manzana, papaya, durian, mango y guayaba (Chan y Cavaletto, 1978; Irwandi y Che Man, 1996; Vijayanand y col., 2001; Azeredo y col., 2006; Quintero Ruiz y col., 2012; Demarchi y col., 2013).

De esta revisión bibliográfica y de los trabajos previos realizados por el grupo de investigación en matrices de manzana (Leiva Díaz y col., 2009; Quintero Ruiz y col., 2012; Demarchi y col., 2013) y tomate (Fiorentini y col., 2008) se ha comprobado que las condiciones de operación típicas del secado con aire caliente son contraproducentes para la retención de los micronutrientes. De allí surge la necesidad de realizar comparaciones entre el efecto de ésta técnica de secado, establecida en la industria, con el de otra técnica menos empleada y con alto potencial, como el secado al vacío, en la calidad de muestras durante el secado y luego de distintos tiempos de almacenamiento, realizando éste a varias temperaturas.

Se consideró que la tecnología de vacío puede ser recomendable para este proceso ya que al trabajar con bajas presiones parciales de oxígeno, podría reducir la degradación de algunos micronutrientes como la vitamina C y, a su vez, promueve el uso de menores temperaturas, lo que evita la exposición de azúcares a condiciones de degradación (Huang y Hsieh, 2005; Wu y col., 2007). Por otra parte, desde el punto de vista de la estructura del producto, al promover la difusión de agua como vapor (los puntos de ebullición a presiones muy bajas suelen estar por debajo de las temperaturas de operación), se induce cierta expansión de la estructura que se halla en estado gomoso (Roos, 1995; Torley y col., 2008) y en consecuencia, se podría lograr una menor contracción volumétrica y prevenir el endurecimiento superficial de la corteza, al menos en cierto grado. El vacío, a su vez, prácticamente elimina la resistencia externa convectiva a la transferencia de materia.

La selección del fruto para la elaboración de los geles pécticos deshidratados se basó en dos aspectos fundamentales, el primero que fuera un fruto cultivado en Argentina, especialmente de una zona sin demasiado desarrollo industrial y segundo que tuviera propiedades

nutricionales reconocidas. En base a ello se eligió la rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L. sin. *Rosa eglantheria* L.) y en particular, porque la forma de gel péctico permite una nueva alternativa para su comercialización. La rosa mosqueta es una especie europea ampliamente naturalizada y asilvestrada en la zona andina desde la provincia de Mendoza hasta el sur de Chubut. Esta especie adquiere valor por sus frutos, útiles para la elaboración de productos alimenticios y cosméticos. En los valles andino-patagónicos se aprovecha para obtener dulces, salsas, licores, fruta entera deshidratada con aire caliente para infusiones y aceites de las semillas para uso alimentario y cosmético. El fruto presenta un alto contenido de ácido ascórbico, entre 8640 y 12300 mg/kg de fruto fresco, que resulta unas 20 veces superior al de un fruto cítrico característico como la naranja. La rosa mosqueta también presenta carotenos, principalmente  $\beta$ -caroteno (497,6 mg/kg peso seco), licopeno (391,9 mg/kg) y carotenoides (67,1 mg/kg) (Hornero-Méndez y Mínguez-Mosquera, 2000; Demir y Özcan, 2001; Ercisli, 2007; Pirone y col., 2007; Mabellini y col., 2011).

En función de lo expuesto precedentemente, en este trabajo se espera obtener un producto estable a temperatura ambiente, que conserve un alto contenido de vitamina C, sea agradable para los potenciales consumidores y que pueda ser conservado por un periodo superior a 6 meses de almacenamiento.

## OBJETIVO GENERAL

Comparar los efectos de los métodos de secado con aire caliente (SA) y secado a vacío (SV) como medios para la obtención de un producto laminado reestructurado de pulpa de rosa mosqueta, y evaluar su variación de calidad durante el proceso de deshidratación y el almacenamiento posterior.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener un producto de alta aceptabilidad sensorial basado en la gelificación péctica en medio ácido, a partir de formulaciones de pulpa de rosa mosqueta adicionadas con un sacárido no reductor como sacarosa y un endulzante no calórico.
- Estudiar la formación de éstos geles pécticos ricos en ácido ascórbico mediante secado con aire caliente (SA) y a vacío (SV) a distintas temperaturas.
- Para condiciones preseleccionadas de secado por uno de los dos métodos citados, evaluar varios índices de calidad del producto durante el almacenamiento realizado a distintas temperaturas.
- Interpretar la variación observada de los parámetros de calidad en términos de modelos cinéticos y establecer un método para la determinación de la vida útil de almacenamiento.
- Realizar cálculos de costo de producto terminado, a efectos de proveer información tecnológica relevante para su eventual comercialización.



# CAPÍTULO 1

## OPERACIONES PRELIMINARES

## DE LA MATERIA PRIMA



## 1.1. INTRODUCCIÓN

La Rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa* L.) es una planta perteneciente a la familia de las rosáceas. El género rosa tiene más de 100 especies, de las cuales cerca del 10% se consideran comestibles. En la literatura científica se tiende a confundir las distintas especies tal es el caso de la *Rosa canina* denominada por la mayoría de los autores como “rosehip, Hip o Zarzarrosa” y la *Rosa rubiginosa* o *eglanteria* “Eglantine, Sweetbriar, rosa mosqueta o incluso mosqueta”, por lo que resulta importante una correcta identificación a los fines de trabajar siempre con la misma especie. El origen botánico de las rosa se asigna a los países asiáticos de Irán, Iraq y Turquía, mientras que en países europeos, la planta se encuentra en Dinamarca, Irlanda, Noruega, Austria, Bélgica, Alemania, Republica Checa, Hungría, Ucrania, Italia, Grecia y España. Fuera de estos países, la rosa mosqueta se halla naturalizada en Australia, Nueva Zelanda, Argentina, Estados Unidos y Chile.

La Planta es arbustiva, de no más de 2 metros de altura, con una raíz pivotante de 1 a 1,5 m de profundidad, de cuya masa radical superficial se desarrollan retoños. Los tallos de color verde tienen espinas curvadas. Las hojas, sin tricomas (excrecencias epidérmicas que tienen la forma de pelos), tienen 2 o 3 pares de folíolos ovales (cada una de las divisiones de una hoja compuesta), de margen dentado. Sus flores son solitarias o están agrupadas en corimbos<sup>1</sup> de hasta 4 flores, de color rosado o blanco y 4 a 5 cm de diámetro, con numerosos estambres y sépalos. Los tallos forman flores típicamente al segundo año y solamente viven de 3 a 4 años (Cameroni, 2013). El pseudofruto, un cinorrodon<sup>2</sup>, tiene 3 partes principales: parte carnosa (A), semillas (B) y vellosidades (C) (Figura 1.1.). El origen de las plantas naturalizadas en Argentina se determinó mediante un estudio genético del cual se obtuvo, que parte del genoma es similar al de Alemania, Republica Checa y Austria. La razón principal por la cual se cree que los inmigrantes de esas zonas introdujeron el fruto fue disponer de alimentos similares a los de sus países de origen. Asimismo, los arbustos sirven para crear una forma de cercado natural de los terrenos (Hirsch y col., 2011).

---

<sup>1</sup> Tipo de inflorescencia abierta, racimosa en la que el eje es corto y los pedicelos de las flores son largos y salen a diferentes alturas del eje. El largo de cada pedicelo floral es tal que todas las flores abren a un mismo nivel.

<sup>2</sup> falso fruto carnoso en el cual el receptáculo de la flor o tálamo tiene forma cóncava (con forma de copa), está hinchado y contiene en su interior numerosos aquenios que son los frutos verdaderos. En este caso, como en el del eterio, se lo considera un fruto carnoso a pesar de que las estructuras derivadas de los ovarios dan lugar a un fruto seco.



**Figura 1.1. Partes del fruto de rosa mosqueta**

Debido a que los frutos no suelen ser el resultado de una técnica de cultivo agrícola sino recolectados de plantas silvestres, se considera que el producto es de tipo orgánico sumado a que no presenta problemas en cuanto pestes y plagas (Cameroni, 2013). De la rosa mosqueta se obtienen para su comercialización semillas, aceite de las semillas y parte carnosa; de esta última, si se deshidrata se obtiene un producto denominado “cascarilla” que se puede utilizar para realizar infusiones frías y calientes. Con la pulpa sin deshidratar se preparan en su mayoría dulces untables. Datos estadísticos de producción de los últimos 5 años (Tabla 1.1), muestran un incremento en la exportación de algunos productos, sobre todo a países Europeos como Alemania (SENASA, 2014)

**Tabla 1.1. Exportaciones de productos de rosa mosqueta.**

AÑO	CASCARILLA (kg)	ACEITE (kg)	SEMILLA (kg)	PAÍS
<b>2009</b>	39575	956	----	Alemania
<b>2010</b>	51300	----	----	Alemania
<b>2011</b>	22430	345	----	Alemania-Francia
<b>2012</b>	55250	----	3000	Alemania
<b>2013</b>	98000	20	3900	Alemania

La descripción de los productos muestra que a excepción del aceite todas se consideran materias primas, por lo que el desarrollo de un producto con valor agregado, que pueda ser consumido por el mercado interno o exportado sin necesidad de cadena de frío sería un aporte tanto a la economía local de la Patagonia Argentina, como al país mismo.

Dentro de los compuestos que tienen un alto valor nutricional en la rosa mosqueta el más importante es el ácido ascórbico, y por tal motivo se la considera una fuente de vitamina C, esto puede observarse al comparar los valores de distintos frutos considerados tradicionalmente como ricos en dicha vitamina. (Tabla 1.2) (U. S. Department of Agriculture, 2014).

**Tabla 1.2. Contenido de ácido ascórbico en diversos frutos**

Fruto	Contenido de ácido ascórbico (mg / 100 g masa seca)
<b>Pimiento amarillo (<i>Capsicum annuum</i>)</b>	2293,75
<b>Guayaba (<i>Psidium guajava</i>)</b>	1189,06
<b>Rosa mosqueta (<i>Rosa rubiginosa</i>)</b>	1177,97
<b>Brócoli (<i>Brassica oleracea</i>)</b>	833,64
<b>Frutilla o Fresa (<i>Fragaria ananassa</i>)</b>	653,33
<b>Kiwi (<i>Actinidia chinensis</i>)</b>	548,52
<b>Papaya (<i>Carica papaya</i>)</b>	511,76
<b>Naranja (<i>Citrus sinensis</i>)</b>	403,03

## 1.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 1.2.1. Obtención de la pulpa

Los frutos se cosecharon manualmente cuando se encontraban bien maduros, antes de las primeras heladas de cada año para evitar el pardeamiento superficial y la aparición de daño por frío. Se colocaron en una paila a presión atmosférica, junto con agua potable equivalente al 20% de su peso y se cocinaron a ebullición durante unos 30 minutos (hasta que ablande completamente la parte carnosa del fruto).

Los frutos cocidos se pasaron por una pulpadora con un tamiz de 2 mm, y luego por otra con un tamiz de 0,5 mm lo que permitió eliminar las semillas y vellosidades. A la pulpa obtenida se le midió la concentración de sólidos, la que se corrigió concentrando o diluyendo con agua hasta alcanzar 14°Brix. Luego la pulpa fue enfriada, envasada en bolsas dentro de cajas de

cartón y posteriormente congelada hasta una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  en el centro de la caja, lo que permite un correcto almacenamiento y despacho.

La pulpa con la que se realizaron todos los ensayos fue suministrada por AER El Bolsón del INTA- El Corfo – Chubut.

## 1.2.2. Determinación de macrocomponentes

### 1.2.2.1. Materia seca

Muestras de 3 g se dispusieron en el plato (de masa  $m_{p1}$ ) de un analizador de humedad Mettler LP 16 colocado a  $105^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar peso constante. Este procedimiento sigue el método AOAC 984.25 (AOAC, 1998).

La masa seca se calcula de acuerdo a la ecuación 1.1 y el contenido de agua porcentual de la muestra con la ecuación 1.2

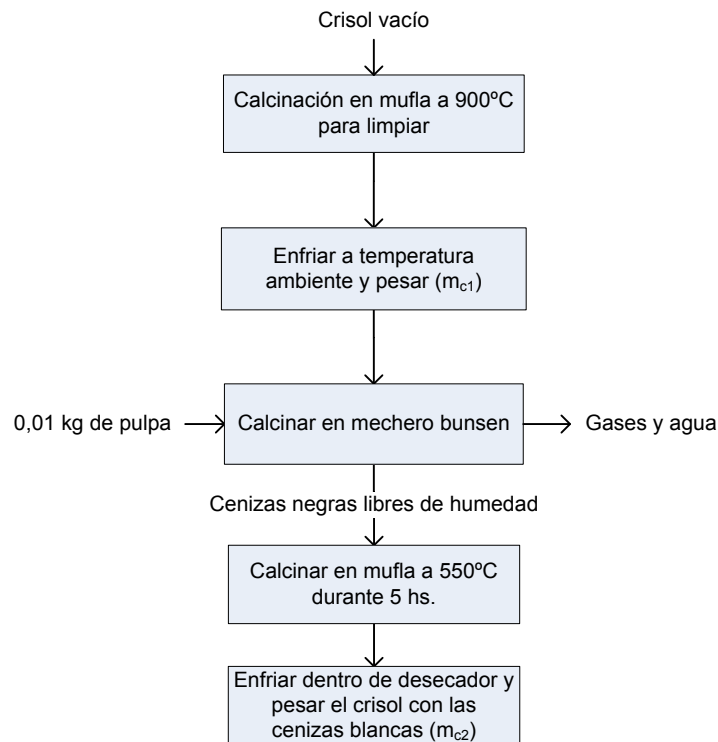
$$\text{masa seca } \% \left( \frac{\text{kg masa seca}}{\text{kg muestra}} \right) = \frac{m_{p3} - m_{p1}}{m_{p2} - m_{p1}} * 100 \quad (1.1)$$

Donde  $m_{p3}$  es la masa final de muestra más plato,  $m_{p1}$  la masa del plato y  $m_{p2}$  la masa de muestra original más plato. Con este dato, se puede calcular el contenido de humedad.

$$\text{Humedad } \% \left( \frac{\text{kg agua}}{\text{kg muestra}} \right) = 100 - \text{masa seca } (\%) \quad (1.2)$$

### 1.2.2.2. Contenido de cenizas

El procedimiento se realizó siguiendo la metodología detallada por Matissek y col. (1998) para alimentos (Figura 1.2). Algunas consideraciones adicionales se tomaron en cuenta, como humedecer con agua destilada las cenizas si luego del primer paso por la mufla éstas aun conservaban un color negro grisáceo, para calcinarlas nuevamente.



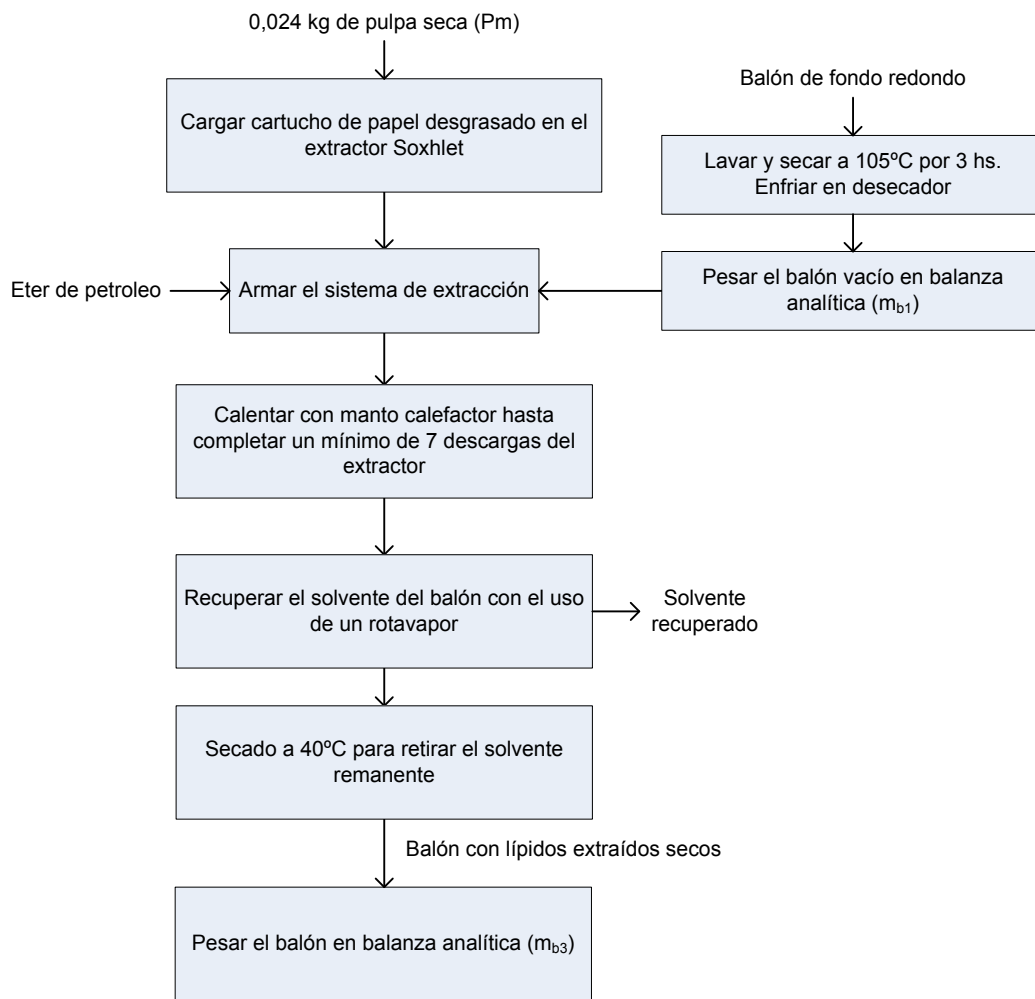
**Figura 1.2. Metodología para la determinación de cenizas.**

El porcentaje de cenizas obtenidas se calculó con la ecuación 1.3 donde  $m_{c1}$  es la masa del crisol vacío,  $m_{c2}$  la masa del crisol con las cenizas y  $P_m$  es la masa de muestra seca utilizada = 0,01 kg.

$$ceniza \% \left( \frac{kg \text{ ceniza}}{kg \text{ muestra seca}} \right) = \frac{m_{c2} - m_{c1}}{P_m} * 100 \quad (1.3)$$

### 1.2.2.3. Contenido de lípidos

La determinación cuantitativa se realizó mediante extracción directa de la materia grasa con el método de Soxhlet. La muestra liofilizada (humedad de 0,17 kg de agua/ kg de masa seca) se extrae con éter de petróleo 60-80. Y luego se determina gravimétricamente el extracto seco libre de solventes (Matissek y col., 1998). El procedimiento experimental se desarrolló como se describe en la Figura 1.3.



**Figura 1.3. Determinación del contenido de lípidos por el método de Soxhlet**

El porcentaje de lípidos en la muestra se calculó con la ecuación 1.4 donde  $m_{b3}$  es la masa del balón con la materia grasa extraída,  $m_{b1}$  es la masa del balón vacío y  $P_m$  la masa de muestra seca utilizada.

$$\text{lípidos \%} \left( \frac{\text{kg lípidos}}{\text{kg muestra seca}} \right) = \frac{m_{b3} - m_{b1}}{P_m} * 100 \quad (1.4)$$

#### 1.2.2.4. Contenido de proteínas

Para la cuantificación de las proteínas se utilizó el método de Kjeldahl, cuya metodología se describe en la Figura 1.4. La sustancia a investigar se somete a un tratamiento oxidativo con

ácido sulfúrico concentrado en presencia de un catalizador de Cu (sulfato de cobre - sulfato de potasio), con calentamiento externo; de esta manera todo el nitrógeno proteico presente en la muestra pasa a sulfato amónico el cual libera amoníaco por tratamiento alcalino, este se transporta con ayuda de una destilación con corriente de vapor a un recipiente con ácido bórico que se titula con ácido sulfúrico 0,1 N. El contenido de proteína se calcula teniendo en cuenta el contenido medio de nitrógeno de la proteína en cuestión (Matissek y col., 1998).

Para determinar el volumen de ácido del blanco, se realizó el mismo tratamiento para un tubo libre de muestra.

El contenido porcentual de proteína se calcula mediante la ecuación 1.5 donde  $V_a$  es el volumen de ácido consumido en la titulación de la muestra,  $V_b$  es el volumen de ácido consumido en la titulación del blanco,  $N$  la normalidad del ácido, y 0,014 es el peso en gramos de un mili-equivalente de nitrógeno,  $F$  el factor de conversión para contenido proteico (6,25 para verduras, frutas y derivados de cereales) y  $P_m$  es el peso de la muestra.

$$\text{proteína \%} \left( \frac{\text{kg prote ína}}{\text{kg masa seca}} \right) = \frac{(V_a - V_b) * N * 0,014 * F}{P_m} * 100 \quad (1.5)$$



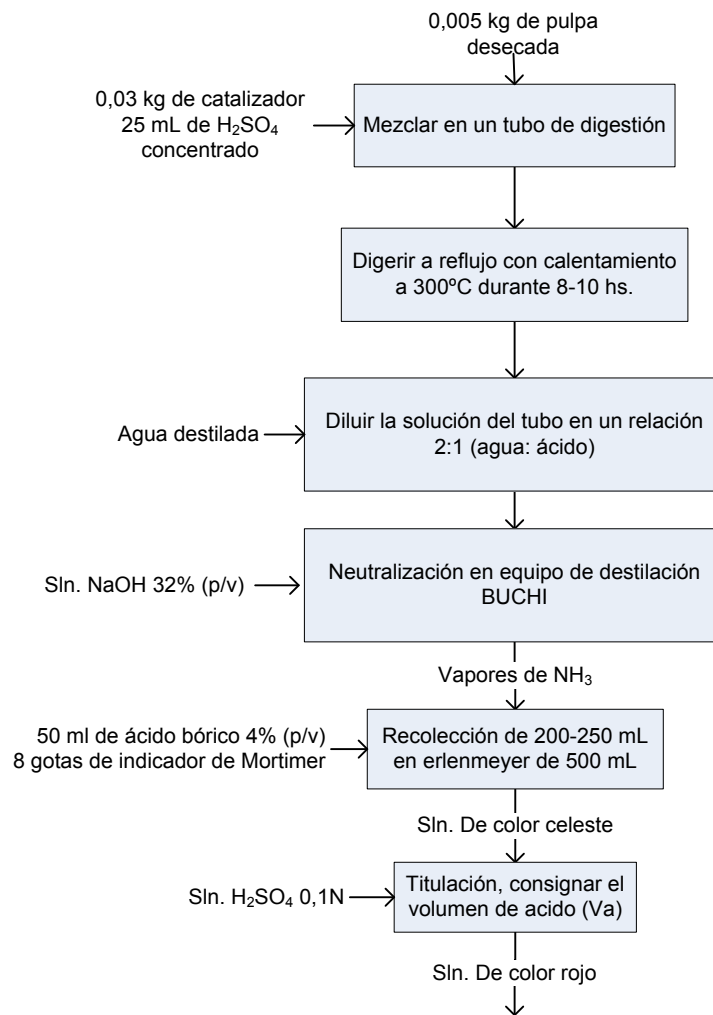


Figura 1.4. Método de Kjeldahl para determinar el contenido de proteínas.

#### 1.2.2.5. Carbohidratos totales

Se calcularon los carbohidratos por diferencia en la masa seca de la pulpa mediante la ecuación 1.6.

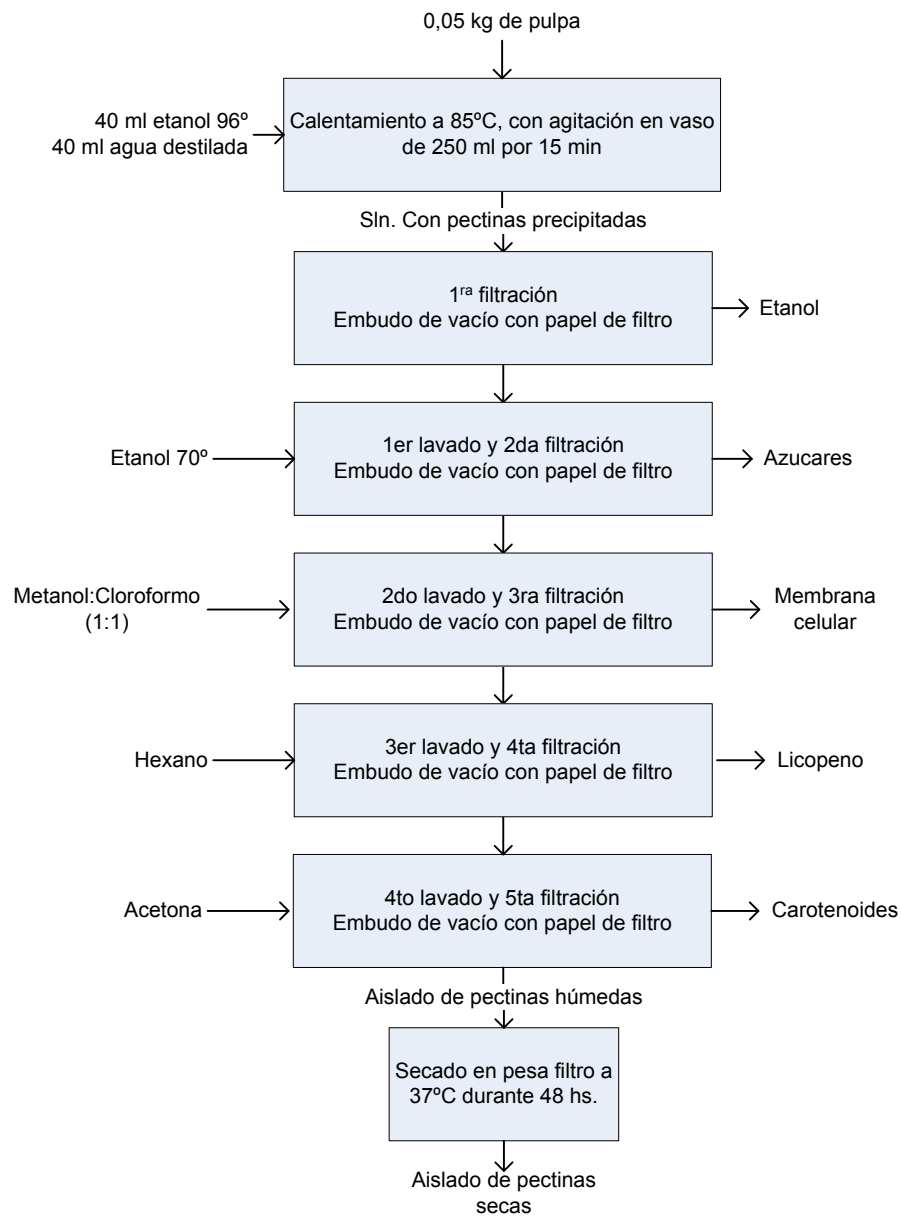
$$\text{Carbohidratos \%} \left( \frac{\text{kg carbo hidratos}}{\text{kg masa seca}} \right) = 100 - \text{cenizas\%} - \text{proteinas\%} - \text{lípidos\%} \quad (1.6)$$

De forma complementaria, el contenido de carbohidratos también se determinó mediante la técnica de Antrona descrita por Yemm y Willis (1954) y modificada por Zaro y col. (2014). La

técnica se basa en hidrolizar completamente todos los carbohidratos a su monómero y expresar el contenido en equivalentes de glucosa. Se prepararon extractos etanólicos diluyendo dos gramos de muestra congelada en tubos de centrifuga y se adicionando cinco mililitros de etanol de 96°. Se homogeneizó la muestra y se conservó en lugar oscuro y refrigerado hasta ser centrifugada a 4°C y 14000-15000 rev/min durante 10 minutos. El sobrenadante obtenido se conservó en refrigeración hasta su uso. Los extractos etanólicos se diluyeron en agua para hacerlos reaccionar con una solución de antrona ( $C_{14}H_{10}O$ ) (0,25 g) preparada en ácido sulfúrico diluido (330 ml  $H_2SO_4$  con 170 ml de  $H_2O$ ). La medición se realizó añadiendo un volumen de 1 ml de la solución de antrona a 130  $\mu$ l de la muestra en tubos de ensayo. Los tubos se colocaron en baño termostático a 100°C por 10 min para luego ser retirados y dejados equilibrar con el ambiente del laboratorio antes de realizar la medición espectrofotométrica a una longitud de onda de 620 nm en un equipo HITACHI U-1900 UV/VIS. Las absorbancias se compararon con aquellas obtenidas de una curva de calibración de glucosa. Los valores así determinados se expresaron como kg glucosa/ 100 kg muestra seca.

### 1.2.3. Determinación del contenido de pectinas

La determinación de pectinas totales se realizó como se describe en Matissek y col. (1998), y los diagramas de la metodología empleada se encuentran en la Figura 1.5. y Figura 1.6. Para la calibración y cuantificación de las pectinas se preparó una solución madre de ácido galacturónico AG ( $C_6H_{10}O_7$ ), mezclando 12,05 mg de AG monohidratado en un matraz de 100 ml con 0,05 ml de solución de hidróxido de sodio 1M, se enrasó con agua destilada, se mezcló y se dejó reposar durante la noche. Luego se llevó a diluciones de concentración 10-70  $\mu$ g/l. También se hizo uso etanol (96%), metanol ( $CH_3OH$ ), cloroformo ( $CHCl_3$ ), acetona ( $CH_3COCH_3$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. Todos los reactivos eran grado analítico Cicarelli (Reagents S.A., San Lorenzo, Santa Fé, Argentina).

**Figura 1.5. Aislamiento de las pectinas**

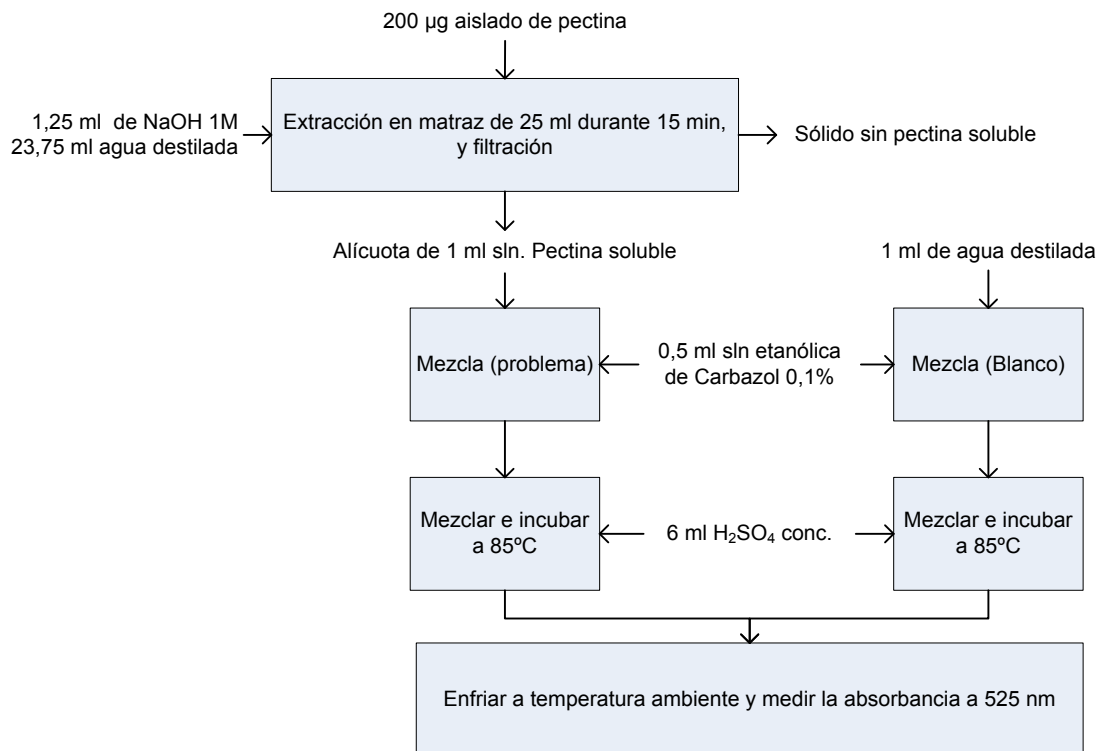


Figura 1.6. Extracción de las pectinas y reacción de color

Las pectinas se cuantificaron como equivalentes de AG al comparar las absorbancias con las medidas para la curva de calibración.

#### 1.2.4. Determinación del contenido de sólidos solubles.

Para determinar la concentración de sólidos solubles se utilizó un refractómetro de Abbé (Bellingham–Stanley R30-200, Inglaterra) siguiendo la norma 932.12 (AOAC)(AOAC, 1998). La lectura obtenida se reportó como °Brix.

#### 1.2.5. Medición de la actividad acuosa ( $a_w$ )

El equipo AQUALAB serie 3 (Figura 1.7.) emplea el método de determinación de punto de rocío. En él, la muestra es equilibrada con el aire presente en una cámara sellada que contiene la muestra, un espejo, un sensor óptico, un microventilador y un termómetro infrarrojo (Figura 1.8). El ventilador interno genera una circulación de aire que reduce el tiempo de equilibrio entre muestra y aire de la cámara. El equilibrio se logra sin pérdida ni ganancia considerable de

humedad para la muestra en virtud de que su masa es mucho mayor que la del aire y, sobre todo, que la del vapor contenido en él.

En el equilibrio, la humedad relativa decimal del aire en la cámara se considera igual que la actividad acuosa de la muestra. Aparte una celda termoeléctrica que opera mediante efecto Peltier controla la temperatura del espejo. Un diodo emisor de luz ilumina directamente al espejo que refleja la luz hacia el sensor óptico. Cuando se produce condensación en el espejo, éste registra un cambio en la reflectividad. El sistema Peltier luego calienta el espejo y evapora la condensación, al cabo de lo cual comienza a enfriar otra vez. Al cabo de una sucesión de condensaciones y evaporaciones, cada una de ellas con amplitud decreciente, un sensor de temperatura embutido en el espejo determina la temperatura de rocío. Adicionalmente un termómetro infrarrojo sin contacto mide la temperatura de la superficie de la muestra ( $T_r$ ), que, a su vez, está en equilibrio con la temperatura de bulbo seco del aire de la cámara ( $T_{ac}$ ). Las dos temperaturas mencionadas se utilizan para calcular la humedad relativa del aire ( $hr$ ), y por tanto, la actividad acuosa de la muestra.  $hr = P_s(T_r)/P_s(T_{ac})$ .

El rango de medición de  $a_w$  se encuentra ente 0,03 y 1, con una resolución de  $\pm 0,001$ . La medición normalmente se logra en 5 minutos. El equipo exhibe los datos de actividad acuosa y temperatura de equilibrio en un visor digital.

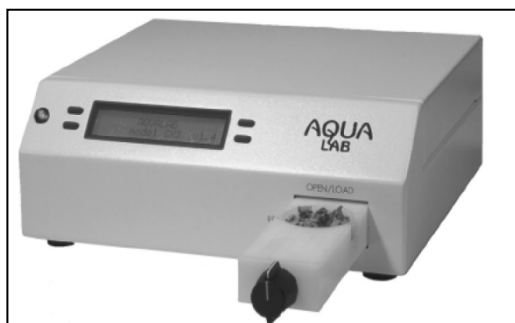


Figura 1.7. Equipo AQUALAB serie 3TE

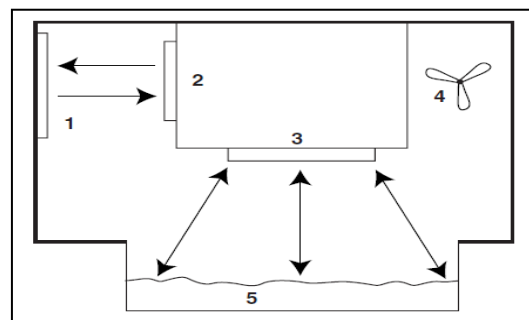


Figura 1.8. Modelo del funcionamiento interno del AQUALAB

(1-espejo, 2-sensor óptico, 3-termómetro infrarrojo, 4-micro ventilador, 5-porta muestra cargado)

Esta determinación de  $a_w$  en vegetales está avalada por el Método oficial AOAC 978.18 (AOAC, 1998).

### 1.2.6. Medición del color

El instrumento utilizado fue un colorímetro triestímulo Konica-Minolta CR-400 (Figura 1.9). Consta de un procesador de información y un cabezal, el que funciona conectado o independiente del procesador. Por medio de un botón se dispara un haz de luz generado por una lámpara de xenón, que ilumina la muestra desde todas las direcciones mediante iluminantes de brillo y recibe la luz que la muestra refleja verticalmente mediante unas fibras de medición. Así se recrean las condiciones de iluminación difusa con las que normalmente se perciben los objetos.



**Figura 1.9. Colorímetro Konica-Minolta CR-400, Cabezal y procesador de datos**

Para medir color en la muestra, se colocó el cabezal verticalmente sobre la superficie de ésta y se pulsó el botón para disparar el haz de luz (sin mover el cabezal durante la medida). Los valores obtenidos se visualizaron en la pantalla del instrumento. Los datos se leyeron en la escala CIELAB de color que denota la luminosidad ( $L^*$ ) del blanco al negro (100-0), la variación en el eje rojo verde ( $a^*$ ) y la variación en el eje amarillo azul ( $b^*$ ) (Figura 1.10).

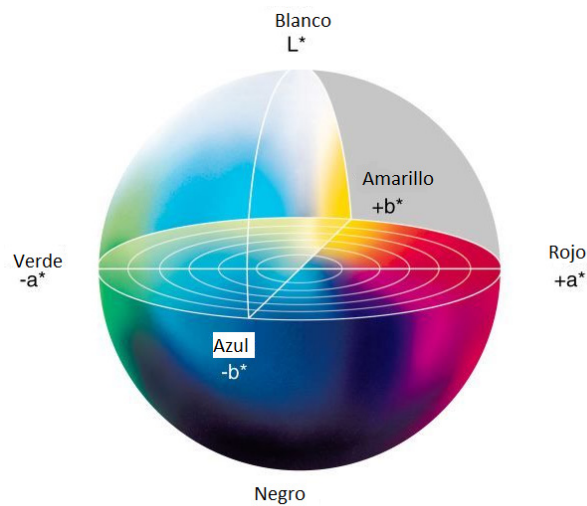
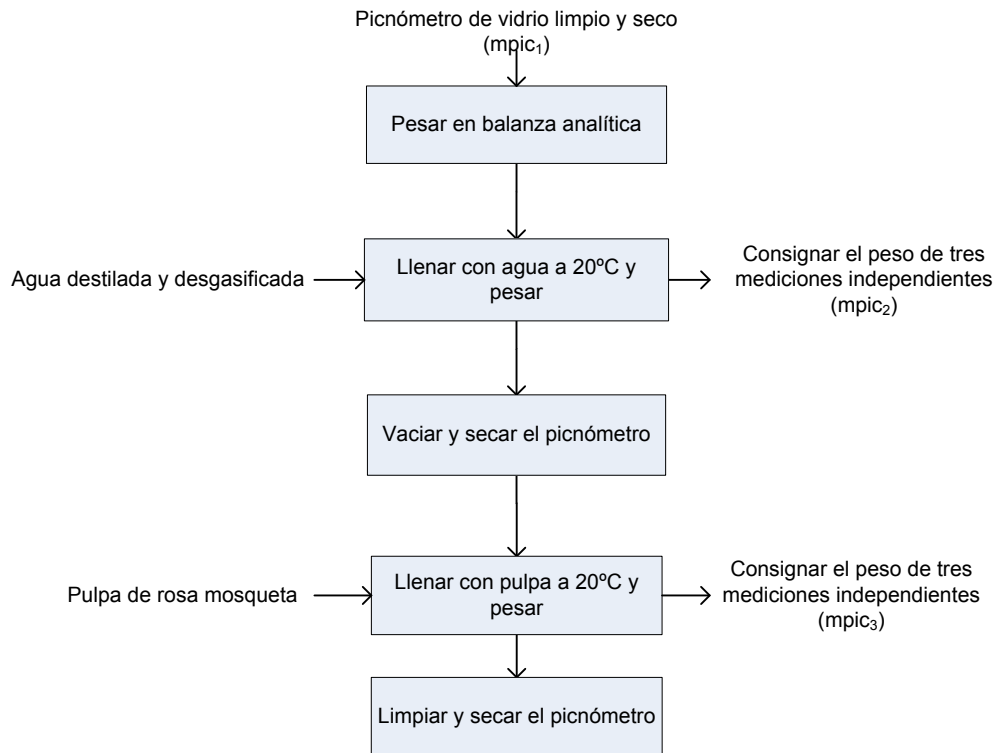


Figura 1.10. Rueda de color del espacio CIELAB.

### 1.2.7. Medición de la densidad

La densidad relativa  $d_{20/20}$  se determinó mediante la técnica descrita por Matissek y col. (1998) para jugos de fruta (Figura 1.11). El agua destilada y desgasificada, la pulpa y el picnómetro se mantuvieron en contenedores plásticos dentro de un baño de agua a 20°C para evitar las fluctuaciones debidas a la temperatura.



**Figura 1.11. Determinación de la densidad relativa de la pulpa de rosa mosqueta**

El valor de la  $d_{20/20}$  se calcula como en la Ecuación 1.7 Siendo  $m_{pic1}$  la masa del picnómetro vacío,  $m_{pic2}$  la masa del picnómetro lleno de agua y  $m_{pic3}$  la masa del picnómetro lleno con la pulpa de rosa mosqueta.

$$d_{20}^{20} = \frac{m_{pic3} - m_{pic1}}{m_{pic2} - m_{pic1}} \quad (1.7)$$

### 1.2.8. Medición del pH

A efectos de medir el pH se utilizó un instrumento marca Altronix TPA-V, de lectura digital que consiste en un potenciómetro conectado a un electrodo alpha PW-40 y a un sensor de temperatura.



Antes de cada determinación se calibró el equipo con dos soluciones reguladoras, de pH 4 y 7 (Anedra). Para las mediciones, se adicionaron cinco mililitros de agua destilada previamente hervida a dos gramos de muestra. Esto permite formar una pasta uniforme. La temperatura se estabilizó en un cuarto a  $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Se sumergió el electrodo en la muestra y el valor del pH se leyó directamente en el visor digital del potenciómetro, luego de aproximadamente un minuto. La diferencia máxima admisible en el resultado de pruebas efectuadas por triplicado, no debe exceder las 0,1 unidades de pH. En caso contrario se debe repetir la determinación.

### 1.2.9. Cuantificación del contenido de ácido ascórbico.

Se realizaron extractos de las muestras pesando 0,5 g y añadiendo 2,5 ml de una solución de ácido metafosfórico ( $\text{HPO}_3$ ) 5%(p/v) en un tubo de centrífuga. Se homogeneizaron las muestras para ser centrifugadas a  $4^{\circ}\text{C}$  y 14000-15000 rev/min durante 15 minutos y se conservaron los sobrenadantes. La curva de calibración se preparó con ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) grado HPLC disuelto en la fase móvil. Los extractos y las soluciones con las que se prepara la curva de calibración se filtraron con membranas *Millipore* de 0,45  $\mu\text{m}$  antes de ser inyectadas en el equipo. El método utilizado se elaboró a partir de los descriptos por (Kafkas y col., 2006; Nojavan y col., 2008). Se utilizó como fase móvil una solución isocrática de ácido metafosfórico al 0,5% (p/v) mezclada con acetonitrilo en una proporción de 93:7, respectivamente. Las separaciones se llevaron a cabo con una columna RP C18 de 250 mm-4,6 mm (L -D) (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK), acoplada a un guarda columna RP C18 de 20mm-4,6mm (Spherical, Optimals ODS-H, Capital HPLC, UK) y a un detector UV-Visible programado para leer a una longitud de onda de 245nm. El flujo utilizado fue de 1 ml/min y el volumen de inyección de 20  $\mu\text{l}$ . La temperatura de la columna y el sistema se mantuvieron constantes a  $25^{\circ}\text{C}$ . La curva de calibración se obtuvo graficando el área obtenida para cada pico (se hizo uso del software Peakfit (Seasolve-Software, 2003)) en función de la cantidad de ascórbico presente, y se encontró que el comportamiento era lineal en el rango de 0,5 a 200 mg/l. Las concentraciones de ácido ascórbico en las muestras se determinó analíticamente de la regresión lineal para la curva patrón.

### **1.2.10. Análisis estadístico**

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. Las diferencias estadísticas se determinaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) así como también con el test de Tukey ( $p < 0.05$ ) (Bower, 2009), utilizando el software OriginPro v 9.0.0 (OriginLab, 2013).

## **1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las determinaciones se realizaron por triplicado en pulpa de frutos cosechados en el año 2011, y en la pulpa luego de ser almacenada congelada durante un año a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Durante todo el desarrollo experimental la pulpa se conservó en bolsas plásticas con cierre hermético tipo Ziploc cargadas cada una con 0,45 kg de pulpa, lo que permitía descongelar porciones de pulpa y de esa manera no sobre manipular el material.

### **1.3.1. Macrocomponentes en la pulpa**

La determinación de la materia seca y su correspondiente humedad se calcularon con las ecuaciones 1.1 y 1.2. Los resultados de las determinaciones se corrigieron para ser expresados en función de la materia seca.

La composición de macrocomponentes de las pulpas se comparó con las informadas en bibliografía en la Tabla 1.3., encontrando que los valores son similares; debe señalarse no obstante que en los productos de origen biológico es habitual encontrar diferencias en la composición debido a numerosas fuentes de variación, tales como el clima a lo largo del año entre las cosechas, y el lugar de recolección de la muestra (Demir y Özcan, 2001). Analizando la pulpa, no se encontró una diferencia significativa para los contenidos de materia seca, proteínas y carbohidratos calculados por diferencia y el método de antrona en los valores de la pulpas 2011 luego de un año de almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$ , los valores más bajos de la determinación por el método de antrona pueden deberse a que en el extracto inicial no se tuvieron todos los carbohidratos presentes en solución, pero al realizar una comparación de medias no se encuentran diferencias significativas en el contenido de carbohidratos por los dos métodos utilizados. Para los lípidos y las cenizas sí se encontraron diferencias significativas, aunque los valores medios resultaron cercanos. Por tanto se consideró que las diferencias existentes se deben a errores propios de los métodos analíticos aplicados.

Tabla 1.3. Composición de los frutos y pulpa de rosa mosqueta

Componente	(Barros y col.)	(Demir y Özcan)	USDA	Pulpa 2011*	Pulpa almacenada*
<b>Materia seca % (kg/100 kg muestra )</b>	51,32	20,5	41,34	15,66±0,05 a	14,85±0,05 a
<b>Humedad % (kg /100 kg muestra)</b>	48,68	79,5	58,66	84,34±0,06 a	85,15±0,07 a
<b>Cenizas % (kg /100 kg masa seca)</b>	3,47	7,35	2,90	5,88±0,05 a	5,61±0,04 b
<b>Lípidos % (kg /100 kg masa seca)</b>	0,65	1,65	0,73	0,394±0,009 a	0,286±0,005 b
<b>Proteínas % (kg /100 kg masa seca)</b>	2,72	6,71	3,87	2,15±0,01 a	2,23±0,02 a
<b>Carbohidratos % (kg /100 kg masa seca)</b>	93,16	84,29	92,5	91,55±0,04 a	91,72±0,02 a
<b>Carbohidratos % (Antrona) (kg glucosa/100 kg masa seca)</b>	--	--	--	78,51±3,01 a	88,82±6,59 a

\*Las letras en la misma fila denotan la diferencia significativa

### 1.3.2. Contenido de pectinas

El método espectrofotométrico permitió cuantificar las pectinas presentes en la pulpa como equivalentes de ácido galacturónico (AG). La curva de calibración utilizada se encontró en el rango de 0-100 mg/L y proporcionó una relación lineal con la absorbancia ( $ABS=0,0722 \cdot Conc.-0,0127$ ). Para la pulpa 2011 se obtuvo un valor de  $3,82 \pm 0,339$  kg de AG/ 100 kg de pulpa seca y este valor aumentó a  $4,29 \pm 0,20$  kg de AG/ 100 kg de pulpa seca luego de un año de almacenamiento. La variación no resultó significativa. Este valor se encuentra dentro del rango reportado para este fruto por Mabellini y col. (2011).

### 1.3.3. Parámetros fisicoquímicos

Se agruparon en esta sección las determinaciones que aportan características más específicas de la pulpa y que se requerirán más adelante para la formulación de un producto destinado a la elaboración de Geles pécticos deshidratados (GPD).

#### 1.3.3.1. Contenido de sólidos solubles

La pulpa, obtenida como se describió en la sección 1.2.1., tiene una concentración de 14ºBrix, la cual no varió durante el almacenamiento. Esto se debe a que las bolsas seleccionadas para almacenar el material eran herméticas y no varió el contenido de agua en las muestras.

#### 1.3.3.2. Actividad acuosa ( $a_w$ )

La medición de actividad acuosa se realizó a 25°C por lo que las muestras se equilibraron a esta temperatura, previo a la determinación. Los valores de  $a_w$  variaron entre  $0,983 \pm 0,003$  para la pulpa fresca y  $0,977 \pm 0,002$  para la pulpa almacenada. La actividad acuosa se usa como indicador de la estabilidad del producto, en este caso la pulpa debe ser consumida de inmediato si no se almacena congelada ya que, de otra manera, pueden desarrollarse en ella microorganismos nocivos para la salud (Beuchat, 1981).

#### 1.3.3.3. Color de la pulpa

Mediante el uso del colorímetro se obtuvieron los valores en el espacio de color CIELAB, para  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . Dichos valores se transformaron y se obtuvieron los parámetros de saturación  $C^*$  y tono  $h^*$ , los cuales se calcularon con las ecuaciones 1.8 y 19, y se muestran en la Tabla 1.4. Luego de realizar el análisis estadístico no se encontraron diferencias significativas en ninguno de los parámetros.

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (1.8)$$

$$h^* = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (1.9)$$

Tabla 1.4. Parámetros de color medidos y calculados.

Muestra	L*	a*	b*	C*	h*
<b>Pulpa 2011</b>	36,52±0,22	19,91±0,15	22,38±0,17	29,95±0,19	48,33±0,23
<b>Pulpa almacenada</b>	34,92±0,31	18,97±0,66	22,81±0,36	29,67±0,68	50,25±0,64

Un ejemplo de la gama de colores de la pulpa y su ubicación en el espacio de color se muestran en la Figura 1.12, los mismos se encuentran en la zona que va desde: los naranja oscuros hasta los marrones.

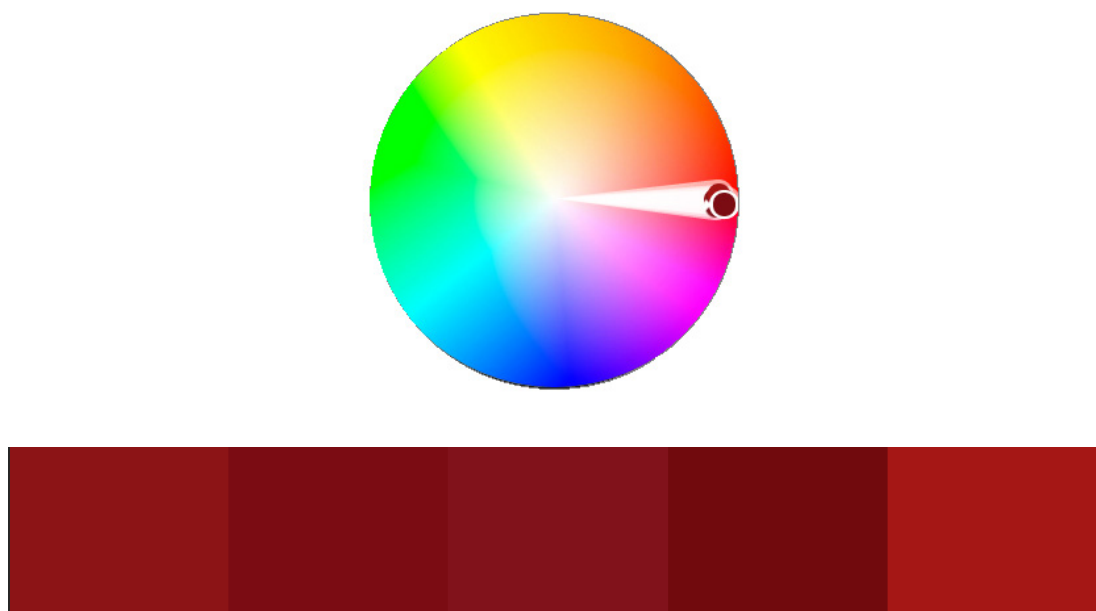


Figura 1.12. Ubicación de las coordenadas de color en el espacio de color CIELAB.

#### 1.3.3.4. Densidad de la muestra

La densidad relativa para la pulpa fresca y almacenada fue de  $1,064 \pm 0,006$  y  $1,065 \pm 0,005$  respectivamente, y no se encontraron diferencias significativas entre estos valores. Para determinar la densidad de la pulpa se utilizó el valor del agua a  $20^{\circ}\text{C}$  como  $998,20 \text{ kg/m}^3$  y se multiplicó por el valor de la densidad relativa, obteniendo para la pulpa 2011 una densidad de  $1062,48 \text{ kg/m}^3$  y de  $1063,28 \text{ kg/m}^3$  para la pulpa almacenada.

### 1.3.3.5. pH

El valor medido para las muestras fue de  $3,75 \pm 0,05$  el cual no varió durante el almacenamiento.

### 1.3.4. Contenido de ácido ascórbico

El contenido de ácido ascórbico al igual que el de los macrocomponentes depende de la zona de recolección del fruto, la época del año e incluso de su grado de maduración. Las fuentes bibliográficas siempre asignan un valor superior al encontrado en este trabajo, ya que la medición se realiza sobre el fruto sin procesar. La pulpa 2011 tiene un contenido medio de  $1,1398 \pm 0,0209$  kg AA/ 100 kg de masa seca y la pulpa almacenada en estado congelado de  $1,0299 \pm 0,0509$  en las mismas unidades, siendo estos valores diferentes estadísticamente. La disminución de sólo un 10% del valor inicial se debe a que la molécula de ácido ascórbico (Figura 1.13.) es más estable en condiciones de pH inferior a 4 (donde tiene el primer valor de pKa), poca exposición a la luz, al oxígeno y conservación a bajas temperaturas (Damodaran y col., 2010).

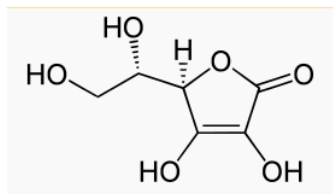


Figura 1.13. Molécula de ácido ascórbico

# **CAPÍTULO 2**

## **DESARROLLO DE LA FORMULACIÓN**

## 2.1. INTRODUCCIÓN

Los geles pécticos que se obtienen por la deshidratación de los purés de fruta son productos flexibles en forma de láminas que pueden ser consumidos como snack o postre. Las preparaciones caseras se realizan para preservar las frutas o aprovechar aquellas que han madurado. Las investigaciones en GPD a base de fruta comenzaron a publicarse a partir de 1978 (Raab y Oehler, 1999), siendo inicialmente “informes de extensión”(Idaho y col., 2009) para la elaboración casera de este tipo de productos. En el tiempo que siguió las investigaciones han sido esporádicas pero han abarcado una mayor cantidad de tópicos, tales como el desarrollo de formulaciones, la calidad durante el secado y almacenamiento, agregándose estudios de los fenómenos de transferencia de materia y energía. De los antecedentes bibliográficos se observó que no todas las frutas pueden ser utilizadas para generar laminados sin el agregado de otros componentes, por lo que la sacarosa, jarabe de glucosa, pectina, ácido cítrico o ascórbico se utilizan a menudo como parte de la formulación para incrementar el sabor dulce, el contenido de sólidos o bien para reforzar la gelificación péctica por el mecanismo ácido-azúcar-pectina de alto metoxilo (Visser y Voragen, 1995).

Las pectinas presentes en los alimentos se pueden dividir en dos tipos según el grado de esterificación (metoxilación) que presenten: de alto metoxilo (DE > 50%) y de bajo metoxilo (DE < 50%) lo que hace que gelifiquen bajo condiciones diferentes. Las primeras requieren un bajo valor de pH y la presencia de azúcar, mientras que el segundo tipo necesita del ion calcio pudiendo formar el gel a elevados contenidos de agua (Figura 2.14.).

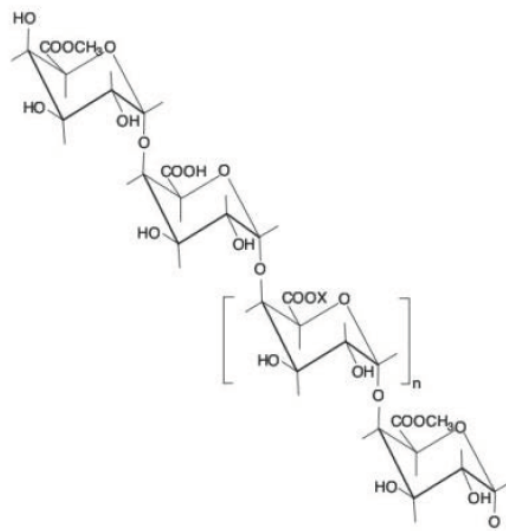
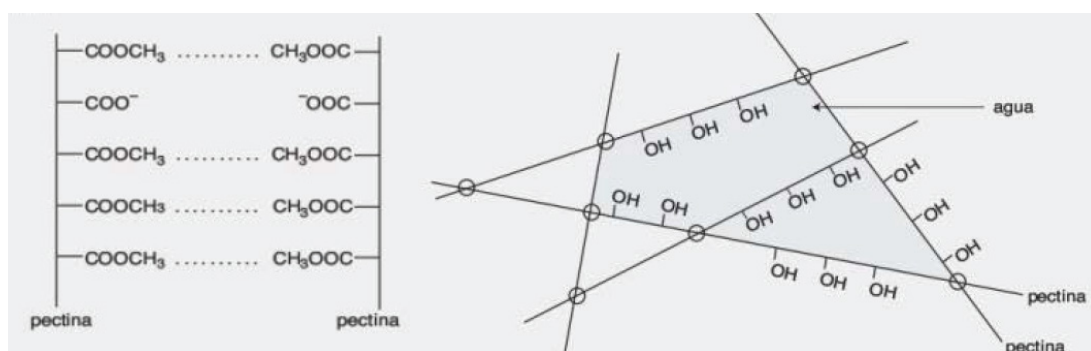


Figura 2.14. Cadena de pectina (x puede ser H o CH<sub>3</sub>)



Las pectinas presentes en la rosa mosqueta siguen el mecanismo de gelificación de las pectinas de alto metoxilo, donde la molécula de pectina es hidrofílica debido a la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilo polares y grupos carboxilo cargados en la molécula. Cuando la pectina se dispersa en agua algunos de los grupos ácido se ionizan y el agua se une tanto a los grupos cargados como a los polares de la molécula. La carga negativa de las moléculas de pectina, unido a su atracción por el agua, las mantiene separadas no pudiendo formar así un gel estable. Para la formación del gel las fuerzas que mantienen las moléculas de pectina separadas se deben reducir para que puedan interactuar entre sí en puntos específicos, atrapando agua dentro de la red resultante, esto se logra adicionando azúcar y ácido. Los azúcares compiten por el agua presente, lo que evita que esté disponible para asociarse a la molécula de pectina, y el ácido añade iones hidrógeno reduciendo el pH. Los ácidos que tienen un grupo carboxilo son ácidos débiles y no están completamente ionizados en solución, porque la forma no ionizada del ácido está en equilibrio con la forma ionizada. Cuando se añaden los iones hidrógeno, reaccionan con algunos grupos carboxilo ionizados para formar grupos ácidos no disociados lo que reduce la carga de las moléculas de pectina. Así, disminuye la repulsión intermolecular. Cuando las cadenas se alinean, interactúan en regiones específicas o “zonas de unión”, a lo largo del polímero, mientras que otras zonas no intervienen por la presencia de ramificaciones de azúcares neutros, dando lugar a espacios que son capaces de atrapar el agua (Figura 2.15) (Vaclavik y Christian, 2002; Badui Dergal, 2006; Damodaran y col., 2010).



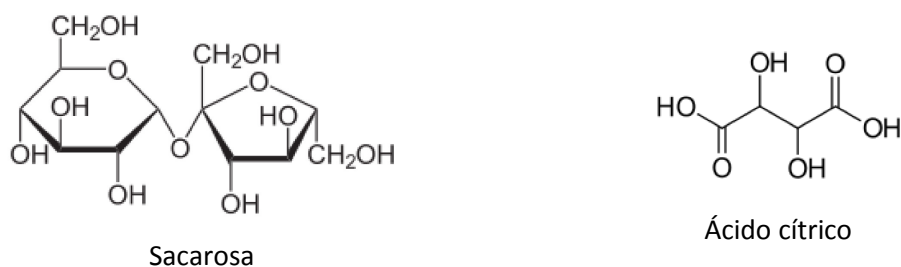
**Figura 2.15. Reestructuración de las cadenas de pectina para la formación del gel.**

Se toma como caso general para la formación de este tipo de geles las siguientes condiciones: la presencia de pectinas de alto metoxilo, un contenido de sólidos solubles superior al 55% y

un pH igual o menor a 3,5 (Visser y Voragen, 1995). De trabajos previos y publicaciones en el tema se resumen como características generales a todos los GPD: un bajo valor de pH (3-3,5), moderada humedad (15-25%) y una actividad acuosa entre 0,5 y 0,7, lo que permite tener un producto flexible y estable microbiológicamente a temperatura ambiente ((Huang y Hsieh, 2005; Azeredo y col., 2006; Quintero Ruiz y col., 2014).

## 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

De la cuantificación de pectina realizada en el Capítulo 1, se consideró que su contenido era suficiente para permitir la gelificación sin la adición de pectina extra ya que en el caso de los GPD a base de manzana estudiados por Leiva Díaz y col. (2009) no se adicionaron pectinas y el contenido medio en la pulpa de manzana es de  $3,14 \pm 1,07$  kg de AG/ 100 kg de pulpa seca (Baker, 1997), siendo mayor el determinado aquí en la pulpa de rosa mosqueta ( $4,29 \pm 0,20$  kg de AG/ 100 kg de pulpa seca). Se escogieron dos componentes para reforzar el contenido de sólidos de la pulpa y disminuir el pH: la sacarosa y el ácido cítrico (Figura 2.16.). En base a trabajos previos realizados en una matriz de manzana (Leiva Díaz y col., 2009), se consideró utilizar una formulación que contenía un 79% en peso de pulpa, 18% de sacarosa y 3% de solución de ácido cítrico (5,8% p/v).



**Figura 2.16. Estructura química de la sacarosa y el ácido cítrico**

Con el objetivo de ajustar la formulación al gusto de los potenciales consumidores se decidió evaluar el efecto del nivel de dulzor mediante el uso de un edulcorante no calórico: la sucralosa (Figura 2.17.), que es 600 veces más dulce que la sacarosa, no presenta sabores residuales desagradables, puede usarse en productos que van a ser sometidos a altas temperaturas y es apta para personas diabéticas. Esta sustancia se obtiene por halogenación selectiva de sacarosa, reemplazando selectivamente tres grupos hidroxilo de la molécula por cloro para obtener  $C_{12}H_{19}Cl_3O_8$ . A diferencia de otros edulcorantes es termoestable y resiste las

variaciones del pH por lo que puede usarse en pastelería o en productos larga vida (González, 1999).

Se seleccionó el atributo de dulzor para mejorar la formulación ya que la pulpa de rosa mosqueta tiene naturalmente un sabor ácido fuerte (posiblemente causado por su elevado contenido de ácido ascórbico) y porque se espera que el producto final se consuma como una golosina saludable.

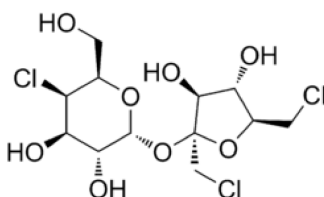


Figura 2.17. Estructura química de la sucralosa

### 2.2.1. Determinación del umbral diferencial de dulzor

Se seleccionó la metodología de umbral de diferencia, definida como el grado de cambio en el estímulo necesario para producir un cambio en la percepción. En nuestro caso cuanta sucralosa debe agregarse a la formulación base para que la nueva formulación sea detectada como más dulce.

Se prepararon cinco formulaciones para GPD de rosa mosqueta (humedad final de 0,25 kg de agua/kg masa seca) con concentraciones crecientes de sucralosa como se muestra en la Tabla 2.5. y se seleccionó como valor de referencia la muestra base sin sucralosa.

Tabla 2.5. Concentración de sucralosa en los GPD preparados para la prueba de umbral.

Muestra	Sucralosa en formulación (% p/p)	Sucralosa en GPD (% p/p)
C1	0,000	0,000
C2	0,020	0,047
C3	0,040	0,093
C4	0,080	0,186
C5	0,160	0,372

Se realizó un ensayo de comparación de a pares de cada concentración versus la referencia: C2 vs C1, C3 vs C1, C4 vs C1, C5 vs C1. Los pares se presentaron en forma totalmente aleatoria y además se determinó al azar el orden de las muestras dentro de cada par (C1 a la izquierda ó C1 a la derecha). Los resultados obtenidos de este ensayo se analizan determinando el porcentaje de respuestas correctas (encontraron las muestras C2 a C5 más dulces que la C1), y graficándolos en función de la concentración de sucralosa.

### **2.2.2. Determinación de la aceptabilidad**

Se utilizó una escala hedónica de punto ideal para el atributo dulzor, que permite establecer los niveles preferidos de los consumidores para la concentración de sucralosa en los GPD a base de rosa mosqueta. Con los datos obtenidos de la medición de umbral se prepararon cinco muestras (A0, A1, A2, A3, A4) con las cantidades de sucralosa en orden creciente que inician con la formulación base y continúan con un valor de 1,2 veces el umbral seleccionado, para asegurar una diferenciación clara del dulzor en las muestras. Los resultados se analizan asignando valores de -4 a +4 considerando el ideal con un valor de cero a las respuestas dadas por los evaluadores a cada formulación. Luego se calcula el promedio por formulación sumando todos los puntajes y dividiéndolos por el número de evaluadores. Por último se grafica la concentración de sucralosa presente en cada formulación en función de los promedios (que serán 5 en este caso) y mediante una regresión numérica se determina cuando el valor del promedio sería cero y esa será la concentración óptima (Kemp y col., 2011).

### **2.2.3. Parámetros fisicoquímicos**

A la formulación seleccionada se le midieron, el color, la humedad, el contenido de ácido ascórbico, la actividad acuosa, el pH, la densidad relativa y los sólidos solubles como se describe en la sección 1.2. Del Capítulo 1.

## 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Luego de preparar la formulación de prueba se midió el pH y se observó que era mayor a 3,5, por lo que se realizaron ajustes aumentando la cantidad de solución de ácido cítrico y disminuyendo la cantidad de pulpa. Al agregar 5 g de la solución, se observó que aún no se alcanzaba el valor de pH deseado a la vez que aumentaba el contenido de humedad de la formulación, lo cual no es deseable. Por tanto, se decidió utilizar ácido cítrico anhidro. La formulación que permitió tener un valor de pH menor a 3,5 y que luego de un proceso de deshidratación a 60°C con aire caliente formó un GPD con las características físicas deseadas fue la siguiente: 78% de pulpa, 21% de sacarosa y 1% de ácido cítrico anhidro (todos porcentajes en peso). De aquí en adelante se considerará ésta como la formulación base, a la que se le realizaron las pruebas para mejorar el dulzor y de esta forma la aceptabilidad.

### 2.3.1. Umbral diferencial de dulzor

Para los ensayos sensoriales de la prueba de umbral se les presentó a los panelistas una planilla como la que se encuentra en la Figura 2.19. y el montaje fue como el que se muestra en la Figura 2.18.



**Figura 2.18.** Montaje de las muestras para la determinación del umbral de dulzor.

El ensayo que se realizó en dos etapas contó con la participación de 15 evaluadores por duplicado (panel no entrenado), por lo que cada evaluador realizó un total de 8 ensayos de comparación de a pares.

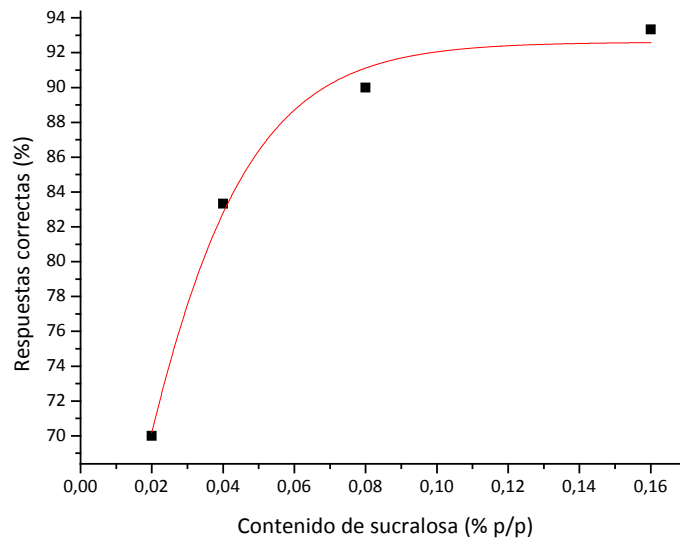
En la Figura 2.20, se muestran los resultados, extraídos del análisis de las respuestas de los evaluadores.

<b>Nombre:</b> .....	<b>Fecha:</b> .....
<b>Evaluador:</b> .....	
Ud. recibirá 2 bandejas con muestras de “laminados de rosa mosqueta” presentadas de a pares.	
Al recibir la primera bandeja, por favor pruebe las muestras comenzando por el par superior, de izquierda a derecha y circule el número de la muestra en la que encuentra mayor dulzor. Luego pruebe las muestras del par inferior y marque de la misma manera, aquella que presenta mayor dulzor.	
130	932
467	098
Realice el mismo procedimiento con los pares de muestras presentados en la segunda bandeja.	
291	823
556	452
Observaciones:.....	
.....	

**Figura 2.19. Planilla de evaluación para la prueba de umbral.**

Como puede observarse, los puntos tienen una tendencia no lineal y la regresión que se aplicó a los datos fue la correspondiente a un modelo logístico, ya que las respuestas de los evaluadores se decodifican de forma que se obtiene una respuesta binomial (correcto/incorrecto) y la variable dependiente es la proporción de respuestas correctas (Duckworth y Stephenson, 2002). Los valores de los parámetros de ajuste y la ecuación se presentan en la Ecuación 2.1, con está y sabiendo que es necesario un 75% de respuestas

correctas se obtuvo la concentración de sucralosa en la formulación (Valls y col., 1999); como la concentración de referencia C1 es nula el umbral diferencial resultó ser de 0,026% p/p.



**Figura 2.20. Porcentaje de respuestas correctas en función de la concentración de sucralosa en la formulación para GDP de rosa mosqueta.**

$$\text{respuestas correctas \%} = \frac{a}{1 + b e^{-k(\text{concentración sucralosa \%})}} \quad (2.1)$$

Donde a tiene un valor de  $92,60 \pm 1,28$ , b de  $0,86 \pm 0,19$  y k de  $49,562 \pm 10,31$  y se obtuvo un  $r^2 = 0.9798$ .

### 2.3.2. Ensayo de aceptabilidad

Como se describió en 2.2.2 para el ensayo de aceptabilidad se prepararon formulaciones que partieron de la concentración del valor umbral calculado incrementado 1,2 veces y posteriormente de forma creciente como se muestra en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Concentraciones de sucralosa en los GPD para la Prueba de aceptabilidad

Muestra	Sucralosa en formulación (% p/p)	Sucralosa en GPD (% p/p)
<b>A0</b>	0,000	0,000
<b>A1</b>	0,031	0,072
<b>A2</b>	0,063	0,146
<b>A3</b>	0,094	0,218
<b>A4</b>	0,126	0,293

Se conformó un panel de 40 consumidores habituales de mermeladas de fruta, los cuales evaluaron el nivel de dulzor de todas las muestras. La planilla utilizada para este ensayo se muestra en detalle en la Figura 2.22. Las cinco muestras se presentaron en forma totalmente aleatoria, en el formato que se muestra en la Figura 2.21.

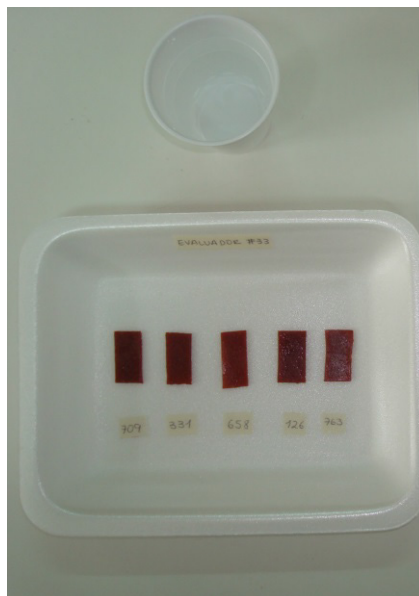


Figura 2.21. Presentación de las muestras para el ensayo de aceptabilidad.



Nombre:..... Fecha.....Evaluador: .....

Ud. recibirá una bandeja con muestras de “laminados de rosa mosqueta”. Por favor pruebe las muestras de izquierda a derecha y el dulzor de cada una de ellas, marcando con una cruz sobre la escala correspondiente.

**Muestra 709**

Dulzor

Poco dulce	Ideal de dulce	Demasiado dulce
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

**Muestra 331**

Dulzor

Poco dulce	Ideal de dulce	Demasiado dulce
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

**Muestra 658**

Dulzor

Poco dulce	Ideal de dulce	Demasiado dulce
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

**Muestra 126**

Dulzor

Poco dulce	Ideal de dulce	Demasiado dulce
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

**Muestra 763**

Dulzor

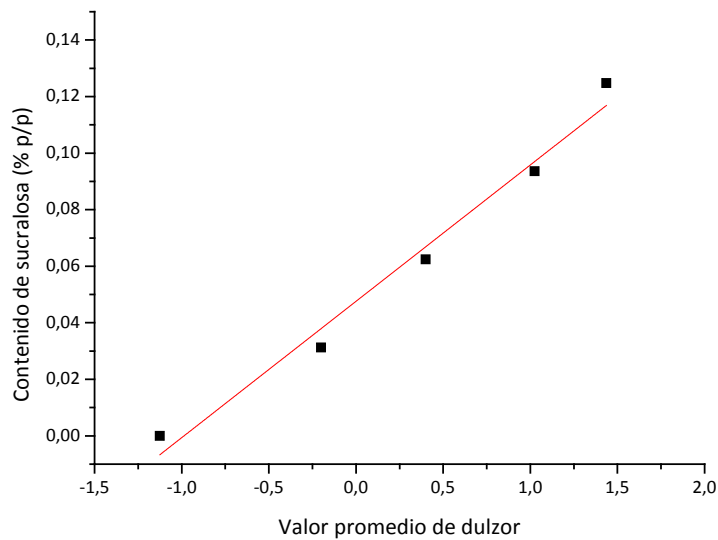
Poco dulce	Ideal de dulce	Demasiado dulce
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

**Figura 2.22. Formato para la evaluación de la aceptabilidad global y del punto de dulzor ideal.**

Al finalizar la prueba, se promediaron los valores asignados por los 40 evaluadores para cada muestra con la decodificación descrita en 2.2.2, y dichos promedios se graficaron en función de la concentración de sucralosa en la formulación (Figura 2.23.). Los resultados muestran una clara tendencia lineal y aplicando la regresión contenido de sucralosa  $\% = 0,047 + 0,048 * \text{valor}$

promedio de dulzor con  $r^2=0,99$ , se estableció la concentración óptima de sucralosa como 0,047% p/p, equivalente a 0,109% p/p en el GPD.

La ingesta diaria admisible (IDA) de sucralosa está establecida como 15 mg/ kg de peso corporal (JECFA, 1999). Si el consumo de alimentos al paso se inicia con el ingreso al colegio, un niño de seis años de talla media que debería pesar aproximadamente 20 kg (tablas de talla y peso orientativas de la Sociedad Argentina de Pediatría) consumiría en una porción de 25 gramos de GPD de rosa mosqueta una cantidad de sucralosa de 27,25 mg, equivalentes al 9% del IDA establecido para esta sustancia, lo que se considera un valor seguro, dado que en muy pocos productos se hace uso de este aditivo.



**Figura 2.23. Valor promedio de dulzor asignado por los evaluadores en función de la concentración de sucralosa en la formulación para GPD de rosa mosqueta.**

La formulación final establecida en función de los parámetros físicos y sensoriales fue: 77,95% de pulpa de rosa mosqueta, 21% de sacarosa, 1% de ácido cítrico anhidro y 0,05% de sucralosa.

### 2.3.3. Parámetros fisicoquímicos

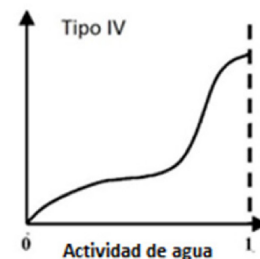
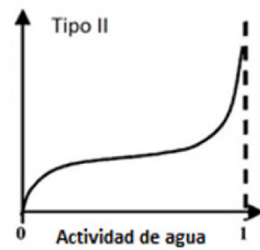
Los valores obtenidos para los parámetros fisicoquímicos seleccionados se muestran en la Tabla 2.7. Los que serán considerados los valores de referencia para algunos de los ensayos posteriores.

**Tabla 2.7. Parámetros fisicoquímicos de la formulación de rosa mosqueta.**

Parámetros	Formulación final de rosa mosqueta	
<b>Humedad</b>	2,1825±0,0848 kg agua/kg materia seca	
<b>Actividad acuosa</b>	0,967±0,002	
<b>pH</b>	3,3±0,05	
<b>Densidad relativa</b>	1,1526±0,0048	
<b>Sólidos solubles</b>	33,5±0,5 °Brix	
<b>Color</b>	L*	32,65±0,41
	C*	5,30±0,06
	h*	44,82±0,13
<b>Ácido ascórbico</b>	0,3543±0,0175 kg AA/ 100 kg de muestra seca	

# CAPÍTULO 3

## EQUILIBRIO SORCIONAL



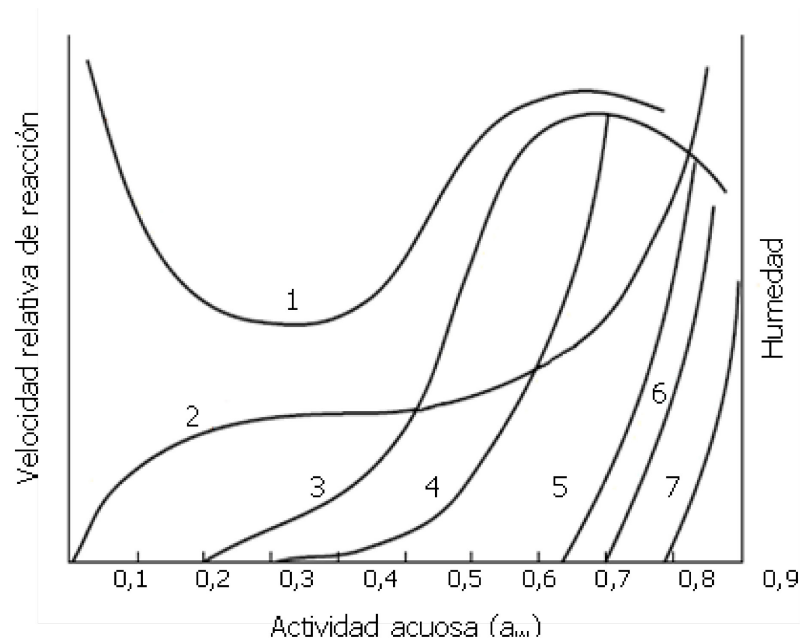
### 3.1. INTRODUCCIÓN

El agua es un componente esencial de los alimentos y cumple un rol importante en su preservación. En este sentido el conocimiento de la relación entre el contenido de humedad de un alimento y su actividad de agua, a igual temperatura, conocida como isoterma de sorción, es muy útil para predecir el punto final del secado en función de la estabilidad del alimento, para diseñar nuevos productos y para modelar matemáticamente los procesos de deshidratación con el objetivo de mejorar el conocimiento de los fenómenos involucrados y contribuir al diseño de equipos. El potencial químico  $\mu_w$  o energía libre molar parcial del agua es la variable termodinámica de potencial entre las fases y cuya diferencia resulta proporcional a la velocidad de transferencia de materia.

$$\mu_w = \mu_{w0} + RT \ln a_w \quad (3.1)$$

Aplicando la ecuación al aire y al producto a temperatura constante, el equilibrio entre estas fases surge de la igualdad de  $a_w$  (actividad acuosa) (Ecuación 3.1); a temperatura constante la  $a_w$  es a la transferencia de agua, como la temperatura a la transferencia de calor, siendo la  $a_w$  del aire la humedad relativa expresada en forma decimal.

Además, Scott (1957) encontró que la actividad de agua y no la humedad, correlaciona con el crecimiento microbiano y por tanto con la estabilidad de los alimentos. Asimismo, la  $a_w$  se vincula con la intensidad de muchos otros fenómenos de degradación química que se expresan en un gráfico cualitativo, donde se representa la velocidad relativa de fenómenos degradativos (incluyendo la velocidad de crecimiento microbiano) en función de la actividad de agua (Figura 3.24).



**Figura 3.24. Velocidad de alteración de los alimentos según su actividad acuosa**

(1-Oxidación de lípidos, 2- Isotherma de sorción (lectura de las ordenadas del lado derecho), 3- Pardeamiento no enzimático, 4- Actividad enzimática, 5-Mohos, 6-Levaduras, 7-Bacterias).

La actividad de agua es rigurosamente un cociente de la fugacidad del agua en el alimento respecto de la fugacidad del agua pura a la misma temperatura. Por razones prácticas, se utiliza el concepto de presión de vapor del agua del alimento ( $P_v$ ) dividido por la presión de saturación del agua pura a la misma temperatura ( $P_s$ ). Suele medírsela a través de la humedad relativa del aire en equilibrio (Ecuación 3.2) (Rahman, 2009).

$$a_w = \frac{P_v}{P_s} = \frac{HRE(\%)}{100} \quad (3.2)$$

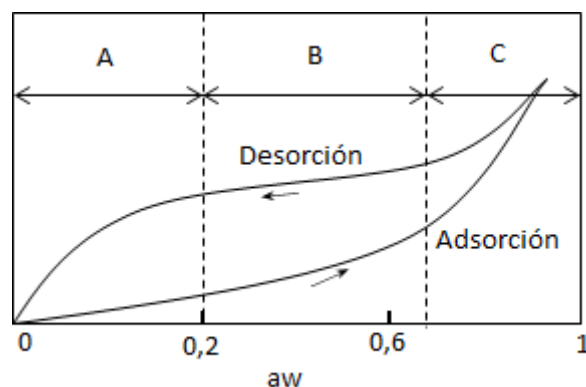
Donde HRE es la humedad relativa de equilibrio (%) de la atmósfera previamente mencionada. De hecho, la actividad acuosa del aire coincide con su humedad relativa expresada en forma decimal y es igual a la del alimento sólo al lograrse el equilibrio con éste en condiciones de equilibrio térmico y mecánico (Giner y Gely, 2005).

La actividad del agua pura se considera igual a la unidad, de manera que la de una solución o alimento es inferior. Esto se debe a la reducción de la presión de vapor debido a los diferentes tipos de unión que presenta el agua con componentes del alimento (Cheftel y Cheftel, 1992)

Las curvas producidas por diferentes valores del contenido de humedad del alimento en función de la actividad de agua se conocen como isoterms y pueden calcularse por modelos matemáticos. Existen en la literatura numerosos modelos y ninguno puede considerarse de uso general dada la complejidad y especificidad del fenómeno de sorción. De hecho, la actividad acuosa depende tanto de la composición del alimento como de la disposición de sus componentes en la matriz. Esto quiere decir que dos alimentos con la misma composición podrían retener distintas humedades en el equilibrio si sus estructuras físicas fueran diferentes (Mujumdar, 2006).

Las isoterms de sorción de la mayoría de alimentos son no lineales y tienen forma exponencial o sigmoidea. Brunauer y col. (1940) clasificó las isoterms de adsorción de gases sobre sólidos no porosos (clasificación BET) en tipos siendo las tres primeras las más comunes para alimentos (Barbosa-Cánovas y col., 2008).

La Figura 3.25., muestra una isoterma de sorción típica de un alimento, caracterizada por tres zonas: A, B y C. La zona A representa la región donde el agua se adsorbe como una monocapa y no puede actuar como solvente; la zona B representa una adsorción en multicapas, algo del agua se encuentra en fase líquida, y en la zona C el agua se encuentra disponible para participar en las reacciones químicas o como solvente (Ratti, 2009).



**Figura 3.25. Isoterma modelo de un alimento**

Existe adicionalmente un efecto de histéresis en las isoterms, por lo que la selección del estudio de una de ellas tendrá que ver con el uso que se le proporcionará. Normalmente para

el proceso de secado se estudia la isoterma de desorción, mientras que para los procesos de rehidratación o humectación, la isoterma de adsorción. Los ejemplos de histéresis más comunes los brindan las rehidrataciones de los productos deshidratados que en la mayoría de los casos no alcanzan a recuperar el contenido de agua original de los productos frescos (Van Arsdel y col., 1973). En el caso de este trabajo de tesis las isotermas que se elaboraron fueron de desorción.

## **3.2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Se seleccionaron dos metodologías para obtener las isotermas de desorción, la primera es el método estático-gravimétrico (que requiere un tiempo prolongado para su realización) y la segunda el método higrométrico (considerado un método rápido), ya que el uso de ambos métodos es habitual en la determinación de isotermas para alimentos. (Saravacos y col., 1986; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004; Vaikousi y col., 2008; Mrad y col., 2012).

### **3.2.1. Método estático gravimétrico**

Esta metodología no mide directamente la actividad acuosa de las muestras; lo que hace es generar, por medio de soluciones salinas saturadas (con reserva de soluto no disuelto), una atmósfera de humedad relativa constante en un espacio cerrado (o actividad de agua constante) del aire que está por sobre la solución, lo que “fuerza” a la muestra a variar su masa, en nuestro caso desorbiendo agua, hasta lograr el equilibrio y lograr la misma actividad de agua que el medio circundante. El parámetro que se determina es el contenido de humedad de la muestra en dicho equilibrio. Se siguió la metodología descrita por Rahman (2009), para determinar las isotermas de desorción de la formulación a base de rosa mosqueta a 10, 20, 40 y 60°C. Diez soluciones de sales saturadas se utilizaron para generar las atmósferas de  $a_w$  constante, preparándose las de acuerdo al método 978.18 de la AOAC (AOAC, 1998). Los valores de  $a_w$  correspondientes a cada temperatura se encuentran en la Tabla 3.8 (Walkinshaw y col., 2002). Dichas soluciones se colocaron en el fondo de los frascos de vidrio, que también contienen un soporte plástico para colocar la muestra (Figura 3.26).



Tabla 3.8. Actividad acuosa de las soluciones de sal utilizadas a distintas temperaturas

Solución de Sal	Temperatura (°C)			
	10	20	40	60
<b>LiCl</b>	0,113	0,113	0,112	0,1095 <sup>a</sup>
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	0,245	0,234	0,208	0,16 <sup>b</sup>
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,340	0,330	0,320	0,300
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,431	0,432	0,433	0,432 <sup>b</sup>
<b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0,574	0,544	0,484	0,44 <sup>b</sup>
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	0,654 <sup>c</sup>	0,654	0,614	0,593
<b>NaCl</b>	0,760	0,754	0,747	0,745 <sup>a</sup>
<b>KCl</b>	0,879	0,867	0,843	0,819
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	0,919	0,904	0,894	0,84 <sup>b</sup>
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,982	0,976	0,964	0,964 <sup>c</sup>

Valores tomados de <sup>a</sup>Walkinshaw y col. (2002), <sup>b</sup>Greenspan (1977), <sup>c</sup>Kiranoudis y col. (1993).

Se colocaron 0,002 kg de muestra en cajas de Petri de vidrio sobre los soportes plásticos, y luego los frascos se cerraron. Para los sistemas con  $a_w$  mayor que 0,75 se introdujo un Eppendorf conteniendo un mililitro de tolueno, con el objetivo de evitar el crecimiento de microorganismos en la muestra (Rahman, 2009). Por cada condición de  $a_w$  se prepararon triplicados, es decir tres frascos para cada sal. La temperatura de los sistemas se controló, ubicando los frascos en cuartos de temperatura controlada a 10 y 20°C y en una estufa de convección natural a 40 y 60°C. Durante el tiempo de ensayo los frascos se abrieron periódicamente para pesar las muestras, y se consideró que el equilibrio se había alcanzado cuando la variación en la humedad de las muestras era menor a 0,003 kg de agua/kg de materia seca, que es el error aceptado para las determinaciones de humedad en estufa (Lomauro y col., 1985).



**Figura 3.26. Sistema de equilibrio gravimétrico, frasco conteniendo la solución saturada de NaCl.**

### **3.2.2. Método higrométrico**

En comparación con el método gravimétrico, la construcción de la isoterma de sorción por el método higrométrico se basa en la medición de la actividad acuosa ( $a_w$ ) en las muestras para un amplio rango de contenidos de humedad, lo que permite la determinación rápida de las isotermas a varias temperaturas para un grupo de muestras (Barbosa-Cánovas y col., 2008) y es aceptable mientras que el instrumento de medición se encuentre bien calibrado en todo el rango de  $a_w$ . Se utilizó para las mediciones el equipo AQUALAB 3TE descrito en el Capítulo 1, el cual se calibró mediante la medición de soluciones salinas saturadas a las distintas temperaturas antes y después de las mediciones en las muestras. Los valores coincidieron ( $a_w \pm 0,003$ ) con los reportados en la Tabla 3.1. Las temperaturas utilizadas para estas isotermas fueron 20 y 40°C; este rango de valores resulta limitado por el equipo utilizado, que sólo permite medir entre 15 y 40°C. Las muestras se elaboraron secando la formulación parcialmente en una estufa de convección controlada automáticamente a 60°C mediante un dispositivo digital. Los contenidos de humedad de las muestras se calcularon por diferencia de pesada, y un balance de materia (Ecuación 3.3) considerando constante el contenido de materia seca y conociendo la humedad inicial de la formulación determinada con el método descrito en el Capítulo 1. Las muestras así elaboradas se almacenaron individualmente en contenedores herméticos por 48 h para permitir la uniformización de su contenido de agua en el volumen de cada una.

$$W_t = \frac{m_t(1+W_0)}{m_0} - 1 \quad (3.3)$$

Donde  $W_t$  es la humedad en base seca y  $m_t$  la masa de muestra en el instante de tiempo  $t$ , siendo  $W_0$  la humedad inicial en base seca y  $m_0$  la masa inicial de muestra.

### 3.2.3. Modelos matemáticos

Existen diversos modelos o ecuaciones matemáticas para la predicción o ajuste de datos de las isotermas en alimentos. Las expresiones basadas en dos o tres parámetros son las más utilizadas. Debido a la compleja naturaleza de los alimentos ningún modelo es suficientemente general para representar las isotermas de todos ellos. En este trabajo se preseleccionaron cuatro para determinar cuál es el que mejor describe el alimento en estudio. Se tomaron como referencia los descriptos por Kaya y Kahyaoglu (2005) en una matriz de uva con características similares a la de los geles pécticos deshidratados que se quieren generar. Para todos los modelos estudiados  $W$  es la humedad de la muestra (kg agua/kg de materia seca) en función de su actividad acuosa.

#### 3.2.3.1. Modelos de dos parámetros

El primer modelo que se optó por ajustar fue el propuesto por Halsey (Ecuación 3.4) el cual es empleado con frecuencia en productos a base de fruta y oleaginosas (Giner y Gely, 2005), donde  $A$  y  $f$  son los parámetros de ajuste.

$$W = \left( \frac{A_H}{\ln(a_w)} \right)^{1/f_H} \quad (3.4)$$

El Segundo modelo es el propuesto por Oswin en 1946 (Ecuación 3.5). Se trata de una aproximación empírica ampliamente utilizada en las isotermas de alimentos ricos en almidones, carnes y vegetales (Barbosa-Cánovas y col., 2008), siendo  $a$  y  $b$  los parámetros de ajuste.

$$W = a_0 \left( \frac{a_w}{1-a_w} \right)^{b_0} \quad (3.5)$$

### 3.2.3.2. Modelos de tres parámetros

En la actualidad el modelo más general para describir las isothermas es el propuesto por Guggenheim-Anderson-de Boer, también conocido como modelo GAB (Ecuación 3.6), válido en el rango de  $0,1 < a_w < 0,9$  y para un gran variedad de materiales (inorgánicos, alimentos, madera, etc.) (Barbosa-Cánovas y col., 2008).

$$W = \frac{m_m * C_{GAB} * a_w}{(1 - k_{GAB} * a_w)(1 - k_{GAB} * a_w + C_{GAB} * k_{GAB} * a_w)} \quad (3.6)$$

Siendo  $m_m$  la humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua (humedad de la monocapa),  $C$  es la constante de Guggenheim, y  $k$  un factor de correlación.

El último modelo (Ecuación 3.7) que se va a ajustar es otra aproximación empírica esta vez propuesta por Leiva Díaz y col. (2009) para geles pécticos deshidratados a base de manzana; esta ecuación es práctica para curvas con forma exponencial y pendientes bruscas.

$$W = C_{L1} \exp(C_{L2} a_w^{C_{L3}}) \quad (3.7)$$

Donde  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son los parámetros que deben determinarse para dicho modelo.

La bondad de ajuste se evaluó por dos índices, el coeficiente de determinación  $r^2$  (Ecuación 3.8) y el error cuadrático medio (Ecuación 3.9), éste dado en unidades de la variable dependiente. Este último toma en cuenta el número de parámetros de ajuste.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (W_i - W_{ic})^2}{\sum_{i=1}^n (W_i - W_m)^2} \quad (3.8)$$

$$E_{cm} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - W_{ic})^2}{n_p - p}} \quad (3.9)$$

Donde  $W_i$ ,  $W_{ic}$  y  $W_m$  son los contenidos de humedad experimentales, calculados y experimental medio respectivamente, mientras que  $n_p$  es el número de puntos experimentales y  $p$  el número de parámetros ajustados.

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Luego de realizar los montajes correspondientes para la obtención de las isothermas se requirió un tiempo de 60 días para obtener los datos de la isoterma a 10°C y de 18 días a 60°C, mientras que para el ensayo higrométrico no se requirió más de una semana. Se observó que las isothermas tienen forma de J correspondiente al tipo III según la clasificación BET, para el rango de temperatura evaluado (Figura 3.27. y Figura 3.28). Este comportamiento es similar al obtenido en matrices de tomate y manzana que también se usaron para la obtención de geles pécticos deshidratados (Demarchi y col., 2013).

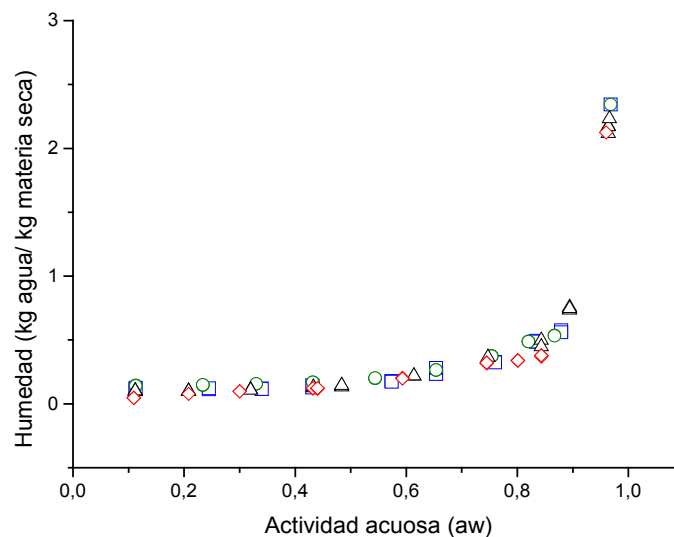


Figura 3.27. Isothermas de desorción gravimétrica (■10°C, ○20°C, △40°C, ◇60°C)

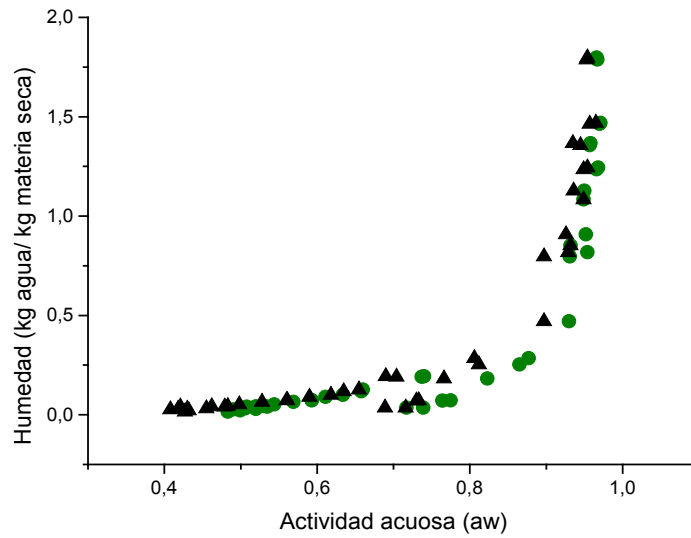


Figura 3.28. Isotermas de desorción higrométricas (●20°C, ▲40°C)

### 3.3.1. Método estático gravimétrico

Los puntos experimentales se ajustaron a los modelos descritos en la sección 3.2.3 con el programa OriginPro 9 (OriginLab, 2013), los parámetros y los índices de ajuste se resumen la Tabla 3.9. Se observó que para el rango de temperaturas estudiado el modelo que mejor ajustó las isotermas gravimétricas es el de GAB y el segundo mejor modelo para las temperaturas de 10, 40 y 60°C el de Halsey, para 20°C el segundo modelo fue el de Leiva Díaz.(Figura 3.29, Figura 3.30, Figura 3.31 y Figura 3.32)

Tabla 3.9. Parámetros de ajuste para las isotermas gravimétricas.

Modelo	Parámetros	Temperatura			
		10°C	20°C	40°C	60°C
<b>Halsey</b>	A	0,0808±0,0015	0,0854±0,0020	0,0845±0,0010	0,0829±0,0018
	f	1,0880±0,0216	1,1620±0,0280	1,1001±0,0148	0,9570±0,0251
	r <sup>2</sup>	0,989	0,983	0,998	0,985
	E <sub>cm</sub>	0,0446	0,554	0,0325	0,0496
<b>Oswin</b>	a	0,1194±0,0086	0,1447±0,0115	0,1282±0,0071	0,0921±0,0086
	b	0,8670±0,0243	0,8086±0,0272	0,8550±0,0176	0,9821±0,0325
	r <sup>2</sup>	0,98	0,969	0,995	0,978
	E <sub>cm</sub>	0,0615	0,0762	0,0486	0,0615
<b>GAB</b>	m <sub>0</sub>	0,0760±0,0018	0,0853±0,0027	0,0809±0,0014	0,0647±0,0022
	C	100,000±0,000	100,000±0,000	100,000±0,000	100,000±0,000
	K	0,9995±0,0008	0,9953±0,0012	0,9982±0,0006	1,0099±0,0010
	r <sup>2</sup>	0,995	0,990	0,999	0,993
	E <sub>cm</sub>	0,0326	0,0430	0,0243	0,0349
<b>Leiva Díaz</b>	C <sub>1</sub>	0,1510±0,0129	0,1797±0,0131	0,1384±0,0120	0,1173±0,0158
	C <sub>2</sub>	3,3818±0,0799	3,1730±0,0703	3,4111±0,0789	3,6832±0,1170
	C <sub>3</sub>	6,5271±0,4353	6,5833±0,4446	5,9514±0,3574	5,9245±0,5957
	r <sup>2</sup>	0,986	0,985	0,995	0,98
	E <sub>cm</sub>	0,0524	0,0531	0,0502	0,0588

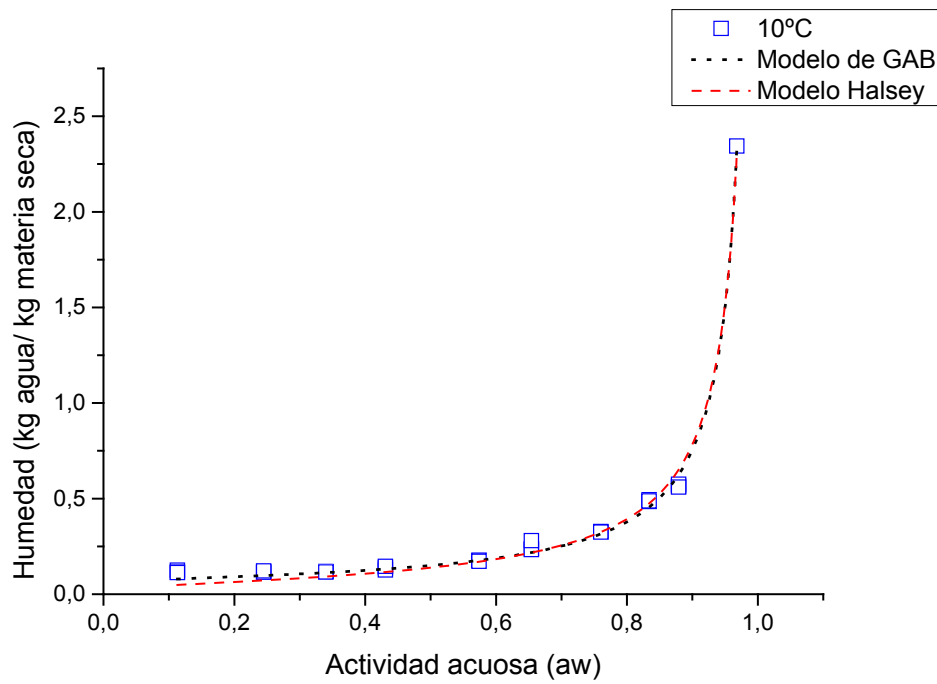


Figura 3.29. Isotherma de desorción gravimétrica a 10°C, con los mejores modelos ajustados.

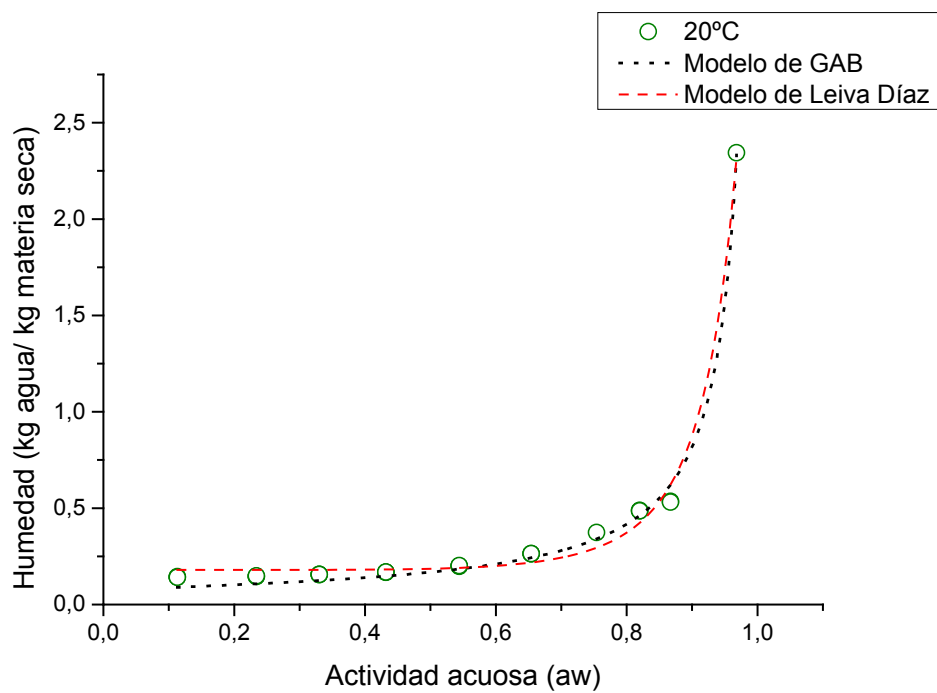


Figura 3.30. Isotherma de sorción gravimétrica a 20°C, con los mejores modelos ajustados.



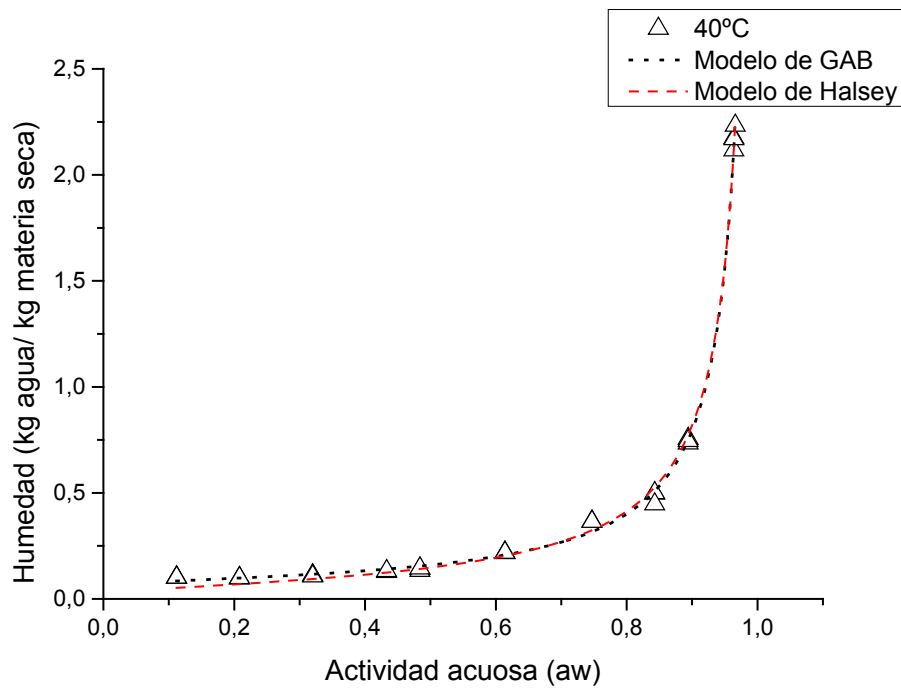


Figura 3.31. Isotherma de sorción gravimétrica a 40°C, con los mejores modelos ajustados.

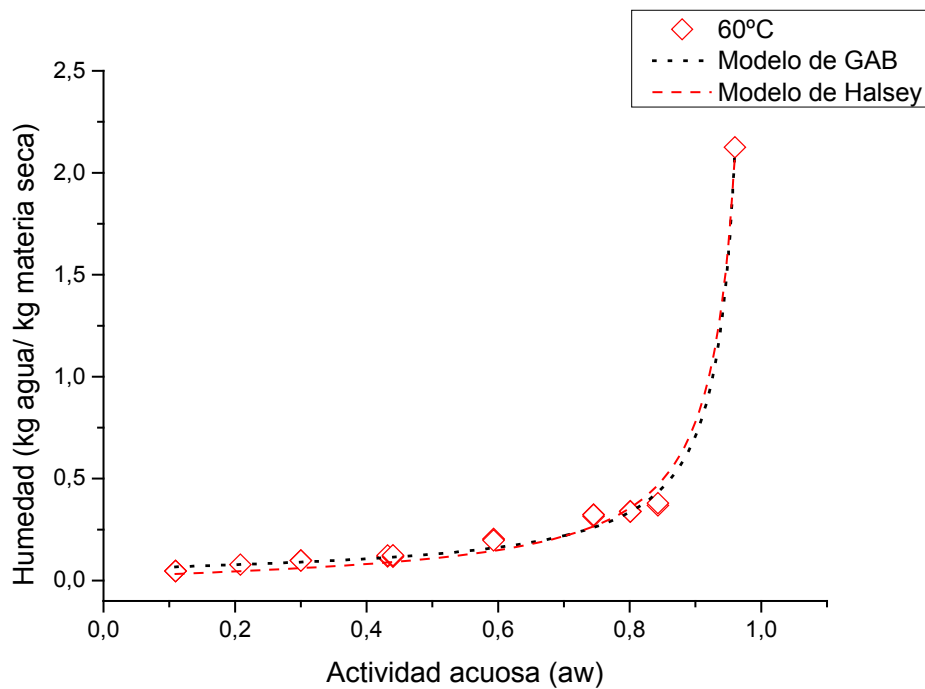


Figura 3.32. Isothermas de sorción gravimétrica a 60°C, con los mejores modelos ajustados.

Con los modelos, se determinó una humedad de seguridad teórica para el almacenamiento que se requiere en el producto a cada temperatura para lograr una  $a_w$  de 0,7, valor que otorga estabilidad microbiológica a los productos alimenticios (Welti-Chanes y col., 2000). Los valores calculados se muestran en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10. Humedades de seguridad calculadas con los mejores modelos propuestos.**

Temperatura	Contenido de humedad a $a_w = 0,7$ (kg agua/ kg materia seca)
10°C	0,252 (GAB)
	0,256 (Halsey)
20°C	0,280 (GAB)
	0,243 (Leiva Díaz)
40°C	0,267 (GAB)
	0,270 (Halsey)
60°C	0,220 (GAB)
	0,218 (Halsey)

### 3.3.2. Método higrométrico

Se ajustaron los modelos a las isotermas higrométricas (Tabla 3.11.) y se encontró que las ecuaciones propuestas no eran las adecuadas para describir el comportamiento de estas isotermas (valores de  $r^2$  entre 0,922 y 0,949 y valores del error mayores a 0,05 kg agua/kg materia seca); sin embargo se podría emplear la ecuación de Leiva Díaz y como segunda opción el modelo de Oswin (Figura 3.33 y Figura 3.34.).

Tabla 3.11. Parámetros de ajuste de las isotermas higrométricas

Modelo	Parámetros	Temperatura	
		20°C	40°C
<b>Halsey</b>	A	0,04904±0,00162	0,06653±0,00233
	f	0,96652±0,07328	0,97118±0,07483
	r <sup>2</sup>	0,940	0,931
	E <sub>cm</sub>	0,1414	0,1523
<b>Oswin</b>	a	0,05326±0,01294	0,07641±0,01663
	b	0,98369±0,07462	0,96533±0,07405
	r <sup>2</sup>	0,942	0,934
	E <sub>cm</sub>	0,1393	0,1482
<b>GAB</b>	m <sub>0</sub>	0,047791±0,0051	0,06522±0,00706
	C	100,000±0,000	100,000±0,000
	K	1,00034±0,00337	0,99956±0,00496
	r <sup>2</sup>	0,936	0,923
	E <sub>cm</sub>	0,1468	0,1609
<b>Leiva Díaz</b>	C <sub>1</sub>	0,04625±0,02888	0,02287±0,02967
	C <sub>2</sub>	4,2221±0,568971	4,47406±0,79907
	C <sub>3</sub>	5,98629±0,056205	3,8021±1,2437
	r <sup>2</sup>	0,949	0,947
	E <sub>cm</sub>	0,1310	0,1328

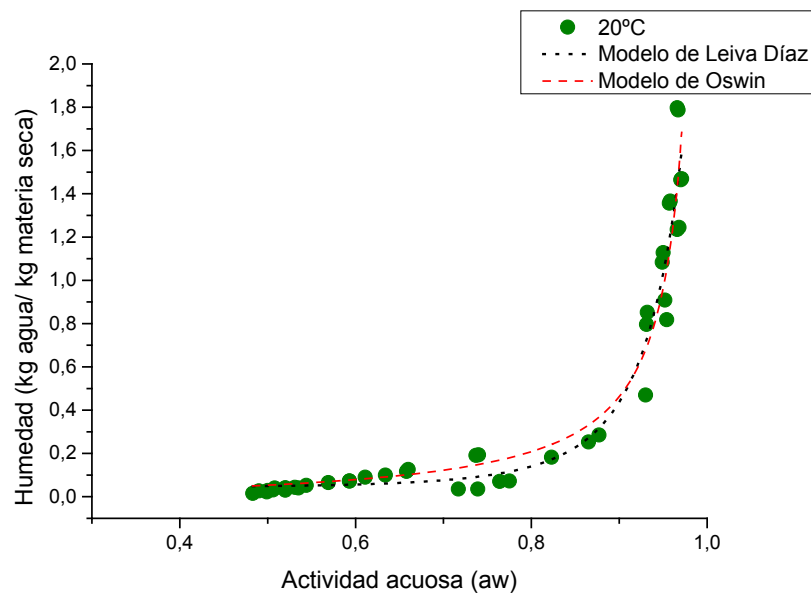


Figura 3.33. Isoterma de desorción higrométrica a 20°C, con los mejores modelos ajustados.

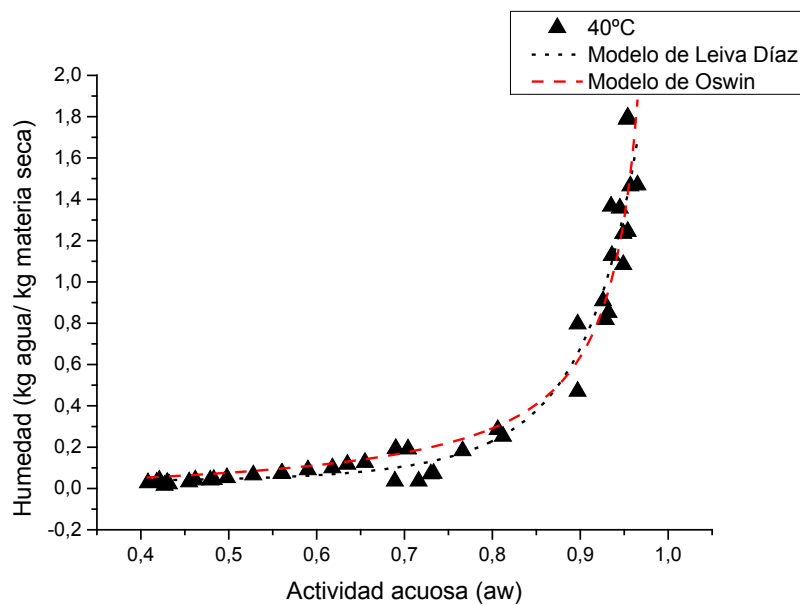


Figura 3.34. Isoterma de desorción higrométrica a 40°C, con los mejores modelos ajustados.

En el caso de las isotermas higrométricas se observó que los valores de actividad acuosa medidos nunca fueron inferiores a 0,360, siendo esto una diferencia notable con el método gravimétrico. Se analizó la razón por la cual esto podría suceder y se encontró en Nollet (2004) que algunas matrices como los caramelos, pueden absorber pequeñas cantidades de agua del

aire debido a su estado físico, generando errores en las mediciones por métodos higrométricos. Para comprobar esto, se midió un porta muestras vacío ( $a_w$  0,404) en simultáneo con el uso de un termo-higrómetro Testo 608-H2 para sensar la humedad relativa del ambiente, que a la misma temperatura fue de 42%. Mediciones adicionales sobre cristales anhidros de sacarosa y de cloruro de sodio generaron lecturas de  $a_w$  de 0,395 y 0,399 respectivamente, por lo que se consideró que la actividad acuosa medida era afectada por la humedad relativa del ambiente que era de alrededor de 40% en el momento de conducir los ensayos y no por el tipo de muestra.

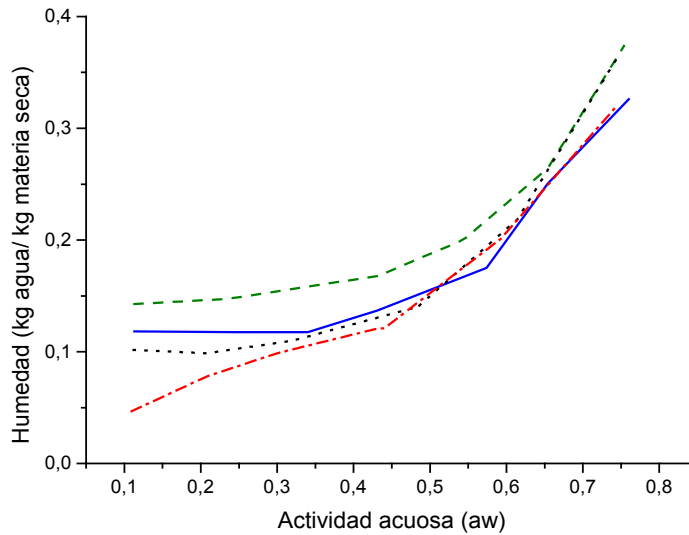
Se concluyó al comparar los resultados obtenidos por las dos metodologías, que la técnica gravimétrica (aunque no es rápida), es la adecuada para la medición de productos que tienden a ser no higroscópicos a bajos contenidos de humedad, como es el caso de la formulación desarrollada para este trabajo de tesis, al menos durante la escala de tiempos dispuesto por el equipo AQUALAB para la medida. Por tanto, la actividad acuosa de muestras de contenidos de humedad moderados y bajos se puede calcular a partir del contenido de agua, utilizando la isoterma de sorción gravimétrica.

### 3.3.3. Efecto de la temperatura en las isotermas gravimétricas

Conocer si hay un efecto de la temperatura en las isotermas es de gran importancia, dado que la temperatura de los alimentos puede cambiar durante el transporte y almacenamiento, los que podrían conducir a variaciones en la  $a_w$  del producto. A su vez, este efecto podría modificar su estabilidad e incluso algunas de sus características físicas.

Un aumento de la temperatura podría conducir a un incremento o reducción de la actividad acuosa. Desde el punto de vista de la representación gráfica, al cambiar la temperatura el producto “salta” de una isoterma (a T1) a otra (a T2) para un contenido de humedad constante. Para el intervalo de bajas  $a_w$  se observa que un leve cambio en la humedad del producto genera un cambio considerable en la actividad acuosa porque la curva tiene una pendiente muy baja, mientras que a altas humedades no se observa este comportamiento, lo que concuerda con lo publicado para frutos y productos ricos en azúcar (Kaya y Kahyaoglu, 2005; Vulliou y col., 2006; Mrad y col., 2012). Para analizar en mayor profundidad este efecto se realizó un ANOVA punto a punto para cada actividad acuosa y se encontró que a excepción de las muestras a 0,975 todas presentan diferencias significativas con la temperatura. Al

graficar nuevamente los puntos de las isothermas sin los símbolos y uniéndolos con líneas rectas, sin incluir los valores para  $a_w$  0,975, se obtuvo la Figura 3.35. Donde se puede observar la dispersión de las curvas a distintas temperaturas.



**Figura 3.35. Isoterma de desorción gravimétrica ampliada en la región de  $a_w$  0,1 a 0,8 (-10°C, -20°C, ...40°C, -60°C).**

En el rango propuesto se observa que el efecto de la temperatura es más notorio, teniendo un entrecruzamiento en los valores cercanos a  $a_w$  de 0,5 a 0,7, pero no es totalmente claro; en los productos ricos en azúcar el aumento de la temperatura normalmente denota un aumento en la retención de agua debida al incremento de la solubilidad esto para una misma  $a_w$ , pero en nuestro caso se observa un comportamiento no “convencional” a 10°C, ya que usualmente las isothermas medidas a menor temperatura retienen más agua este fenómeno puede deberse a la cristalización del azúcar, donde el efecto del tiempo de muestreo prevalece sobre la temperatura de ensayo. En la curva de 60°C cuando el equilibrio se alcanza rápidamente (15 días), la pérdida de agua y el consecuente aumento de la viscosidad de la matriz, pueden ser suficientes para reducir la movilidad molecular y evitar la cristalización (Chinachoti y Steinberg, 1986). Caso contrario sucede en la isoterma de 10°C donde el equilibrio se alcanza lentamente; las moléculas de azúcar pierden movilidad debido a la temperatura, y el tiempo puede ser lo suficientemente lento para permitir la transición de amorfa a cristalina de la matriz, que es una forma menos higroscópica (Mrad y col., 2012), lo que explicaría el menor contenido de humedad de esta isoterma.

El calor isostérico de sorción ( $Q_s$ ), es la cantidad de energía necesaria para remover un mol de agua de un material. El calor isostérico neto ( $q_s$ ), por su parte, representa la diferencia entre el calor isostérico de sorción y el calor latente de vaporización del agua pura  $L_w$  (Ecuación 3.9) a igual temperatura. Este puede ser evaluado por una derivación de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ecuación 3.10). (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004; Vulliod y col., 2006; Barbosa-Cánovas y col., 2008)

$$Q_s = q_s + L_w \quad (3.9)$$

$$q_s = -R \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right) \quad (3.10)$$

Donde T está en K, y R es 8,314 J/(mol K). El valor de  $q_s$  se puede obtener de la pendiente multiplicada por -R, del gráfico del  $\ln a_w$  Vs.  $1/T$ . los datos de  $a_w$  se obtienen para cada temperatura con los modelos ajustados para las isothermas (mínimo de 3 temperaturas) a humedades constantes (Mrad y col., 2012).

Con los valores de  $q_s$  determinados para cada humedad en el equilibrio y el calor latente de vaporización del agua pura a las temperaturas ensayadas ( $L_{w10}=44,475$  kJ/mol;  $L_{w20}=44,123$  kJ/mol;  $L_{w40}=43,419$  kJ/mol;  $L_{w60}=42,716$  kJ/mol) tomadas de Bruno y Svoronos (2011) se realizó un gráfico (Figura 3.36) y con el uso del ajuste de ecuaciones no lineales del programa Origin (OriginLab, 2013) se determinó la expresión del calor isostérico para la formulación a base de rosa mosqueta (Ecuaciones 3.11), los valores de los parámetros de ajuste se encuentran en la Tabla 3.12.

$$Q_s = Q_{s0} + A_1 e^{\left(\frac{W}{B1}\right)} + A_2 e^{\left(\frac{W}{B2}\right)} \quad (3.11)$$

Tabla 3.12. Parámetros de ajuste para el modelo de calor isostérico de sorción

Parámetros	Temperatura			
	10°C	20°C	40°C	60°C
$Q_{s0}$	45,328±0,0137	44,976±0,0137	44,729±0,0137	43,569±0,0137
$A_1$	2,668±0,0071	2,668±0,0071	2,668±0,0071	2,668±0,0071
$B_1$	1,234±0,017	1,234±0,017	1,234±0,017	1,234±0,017
$A_2$	20,7700±0,1178	20,7700±0,1178	20,7700±0,1178	20,7700±0,1178
$B_2$	0,0757±3,05E-4	0,0757±3,05E-4	0,0757±3,05E-4	0,0757±3,05E-4
$r^2$	1	1	1	1

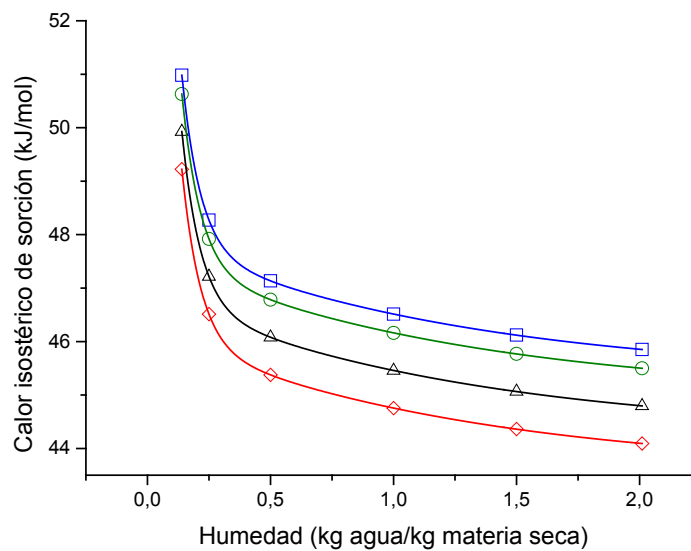


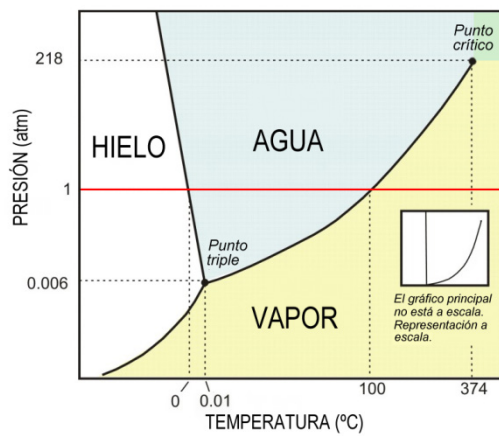
Figura 3.36. Calor isostérico de sorción para la formulación a base de rosa mosqueta ( $\square$ 10°C,  $\circ$ 20°C,  $\triangle$ 40°C,  $\diamond$ 60°C; las líneas sólidas representan el modelo ajustado)

Se observó que el calor de isostérico aumenta a menor contenido de humedad en la muestra, lo que se puede relacionar con la disposición del agua en una mono capa en esta zona de la isoterma, requiriendo una mayor energía para ser removida de la muestra (Hossain y col., 2001), mientras que a mayores contenidos de humedad el calor disminuye tendiendo a una asintota para humedades superiores a 2 kg agua/kg materia seca, donde el agua se encuentra más disponible.



# CAPÍTULO 4

## ESTUDIO DEL SECADO, TRANSFERENCIA DE MATERIA



## 4.1. INTRODUCCIÓN

El proceso de secado o deshidratación es una técnica donde se remueve agua a partir de un intercambio de calor y masa de manera simultánea, y que implica la remoción de un líquido asociado a una matriz sólida, generalmente por parte de una corriente gaseosa no saturada. Este proceso se puede realizar de diversas maneras dependiendo de la rapidez que se necesite y del material a secar: discontinuo o continuo, con transferencia de calor directa (convectiva) o indirecta (por conducción a través de una superficie), por circulación del medio gaseoso tangencial a un sólido continuo o particulado o bien a través de los huecos que existen entre las partículas. Por ejemplo, la operación de secado directo (en contacto con gases calientes) por lotes y circulación tangencial se emplea para sólidos contenidos en bandejas, que no pierden sus características al tener contacto con aire o gases calientes. En el caso de materiales granulares, como las frutas u hortalizas peladas y cortadas, el sólido se dispone en lechos de poco espesor sostenidos sobre una base perforada o continua, de forma que el aire u otros gases puedan pasar a través, produciendo un secado rápido, que aprovecha mejor el área de transferencia.

En los procesos de deshidratación para obtener GPD a base de distintas frutas se ha probado con distintas variantes del mecanismo de transferencia de calor: convectiva (aire caliente), conductiva (estufa de vacío), radiativa (secado infrarrojo o secado solar) y dieléctrica (microondas) (Yilmaz y col.; Moyls, 1981; Drouzas y col., 1999; Azeredo y col., 2006; Jaturonglumert y Kiatsiriroat, 2010). Los trabajos encontrados en el tema utilizan un rango de temperaturas entre 40 y 80°C; aquellos que desean priorizar la retención de los micronutrientes usan los menores valores y los que priorizan el tiempo de proceso usan los valores más altos de temperatura.

Considerando el fruto seleccionado y su alto contenido de vitamina C, las dos técnicas de secado que se emplearán son: el secado convectivo con aire caliente en un túnel de bandejas y el secado por conducción en una estufa de vacío. Ambos métodos presentan ventajas y desventajas siendo las más notorias las presentadas en la Tabla 4.13. Ambos métodos consumen energía en valores mayores al calor de desorción del agua. En el convectivo se requiere energía para proporcionar el calor necesario para calentar el aire y moverlo a una velocidad definida mediante sistemas de ventilación y en el conductivo para calentar la bandeja y hacer funcionar el sistema de vacío.

Tabla 4.13. Características de los procesos de secado con aire caliente y vacío.

Método de secado	Ventajas	Desventajas
<b>Convectivo (Aire caliente)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Operación por lotes o continuo</li> <li>Sistemas más económicos de puesta en marcha</li> <li>Alta disponibilidad de equipos</li> <li>Secado de grandes volúmenes con disponibilidad limitada de espacio en planta (tipo gabinete)</li> <li>Posibilidad de variar la velocidad del aire de secado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Contacto con una corriente de aire</li> <li>Variación de las condiciones de ingreso del aire de secado, algunos equipos cuentan con sistemas de control pero no son la mayoría.</li> </ul>
<b>Conductivo (Estufa de vacío)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se limita la presión parcial de oxígeno en contacto con la muestra</li> <li>Se pueden usar para extraer otros compuestos volátiles y recuperarlos</li> <li>A bajas presiones se reduce el tiempo de secado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Generalmente empleado en operación por lotes</li> <li>Requieren mantenimiento de la bomba de vacío</li> <li>Costo inicial del equipo más elevado, ya que la fabricación de equipos que resisten una baja presión es más costosa.</li> </ul>

## 4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de los GPD de rosa mosqueta se realizaron experiencias de secado a cuatro temperaturas: 40, 50, 60 y 70°C. A efectos de determinar la cantidad de muestra a cargar en los contenedores circulares de plástico delgado de 0,048 m de diámetro y 0,015 m de altura se utilizó como referencia un espesor de producto final de 2 mm (0,002 m). Se consideró este valor como óptimo para productos de este tipo ya que en los GPD formulados a partir de manzana Leiva Díaz y col. (2009) encontraron una buena aceptabilidad sensorial con dicho espesor. Conociendo la densidad del GPD (745 kg/m<sup>3</sup>), la humedad de la formulación ( $W_0$ ) y la

humedad del GPD en base seca ( $W_t$ ) 0,25 kg agua/ kg materia seca, y considerando que la masa seca no varía durante el secado se utilizó la Ec. 3.3 para calcular la masa de formulación ( $m_0$ ).

Por cada batch se tuvieron 24 muestras y cada condición de secado se triplicó. Las muestras se extrajeron en pares a distintos tiempos de secado y se almacenaron herméticamente; una de ellas se dejó estabilizar a temperatura ambiente hasta el día siguiente y la otra se congeló hasta realizar las mediciones de calidad correspondientes. Los parámetros que se siguieron durante el secado para un tiempo de ensayo de diez horas fueron: contenido de humedad, actividad acuosa y temperatura superficial, que se midió con un termómetro infrarrojo sin contacto marca TESTO 830-T2 (Alemania).

#### **4.2.1. Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM)**

Para observar las diferencias en las estructuras generadas por los dos métodos de secado seleccionados se tomaron fotografías con un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 (Hillsboro, OR, USA) ubicado en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física de la Facultad de ingeniería de la UNLP (Figura 4.37). El equipo se operó en el modo ambiental usando un detector de electrones secundarios gaseoso (GSED). Esta metodología permite realizar mediciones sobre muestras biológicas en condiciones de vacío parcial y temperatura tales que la humedad de la muestra no se ve modificada así como no se hace necesario el recubrimiento con metales para fijar la muestra. Para la observación se cortaron secciones de muestra de  $12 \text{ mm}^3$  y se montaron directamente en los soportes metálicos que incluye el equipo. Las condiciones de operación fueron de  $8^\circ\text{C}$ , 1,8 torr, a 20 kV de voltaje de aceleración. Se analizaron imágenes de la superficie y la sección transversal del GPD.



Figura 4.37. Microscopio electrónico de barrido, (LIMF-FI-UNLP)

#### 4.2.2. Secado convectivo con aire caliente (SA)

Para el secado de las muestras se hizo uso de un túnel de secado (Figura 4.38), el cual cuenta internamente con un bastidor que puede soportar tres bandejas de 0,2 x 0,2 m (Figura 4.39). En la Tabla 4.14 se listan los componentes principales y se describen las características generales del equipo. En la Figura 4.40, se puede observar con más detalle el sistema de pesada *in situ* y el bastidor de la cámara de secado. El equipo permite controlar la temperatura y velocidad del aire de secado, y el hecho de poder pesar sin retirar la muestra del equipo evita perturbar el fenómeno en estudio.



Figura 4.38. Túnel de secado con pesada *in situ*.

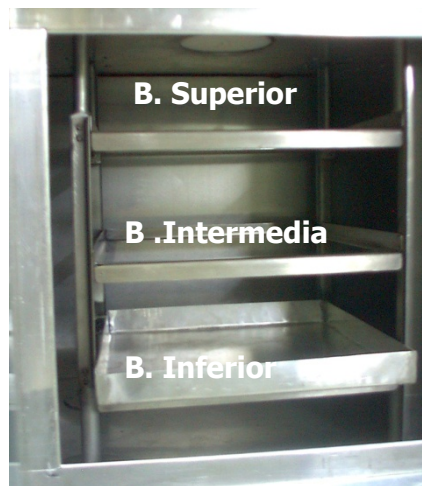


Figura 4.39. Soporte interno para las bandejas de secado.

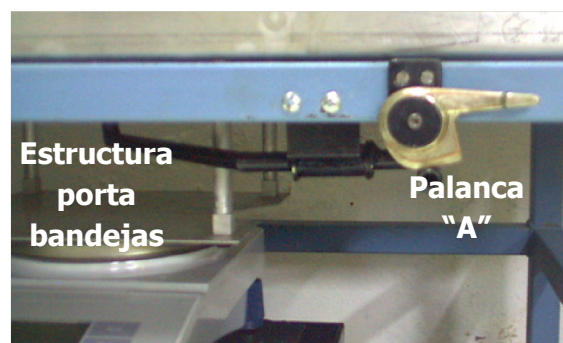


Figura 4.40. Mecanismo para accionar el sistema de pesada externo.

El equipo funciona impulsando aire ambiente con una velocidad controlada automáticamente hacia las resistencias eléctricas, que acondicionan el aire hasta la temperatura deseada. Esta, a su vez, se mide a la entrada de la cámara de secado con un sensor Pt 100 conectado a un sistema de control automático. El aire caliente entra a la cámara de secado y pasa paralelo a las bandejas que se colocan en el bastidor. Para tomar los datos de peso, el flujo de aire se desvía de la cámara de secado mediante un sistema que dirige al aire por el ducto paralelo de derivación. Derivado o en funcionamiento el aire que circula por el equipo sale finalmente por un ducto al exterior, para no modificar la temperatura del laboratorio.

Tabla 4.14. Características generales del túnel de secado.

Código	Parte
a.	Conducto paralelo de derivación
b.	Resistencias internas de acondicionamiento del aire
c.	Deflector de derivación
d.	Control automático de temperatura del aire
e.	Controlador de velocidad de aire
f.	Balanza digital de precisión
g.	Cámara de secado aislada térmicamente
h.	Sensores de temperatura del aire
i.	Orificio para tomar medidas de temperatura sin contacto
Dimensiones totales externas	
<b>Longitud</b>	3,18 m
<b>Altura</b>	2,00 m
<b>Ancho</b>	0,74 m
Dimensiones internas de la cámara de secado	
<b>Longitud en el sentido del flujo</b>	0,35 m
<b>Altura</b>	0,31 m
<b>Ancho, perpendicular al flujo</b>	0,30 m
<b>Rango de velocidad de aire</b>	1 – 3,5 m/s
<b>Rango de temperatura del aire</b>	Ambiente + 10°C – Ambiente + 70°C
<b>Capacidad de la balanza OHAUS AV3102</b>	3000 g
<b>Resolución de la balanza OHAUS AV3102</b>	0,01 g

Se probó el funcionamiento del equipo y se generó un manual de operaciones antes de utilizarlo para generar las muestras, debido a que éste se construyó y modificó en las instalaciones del laboratorio.

### 4.2.3. Secado conductivo en estufa de vacío (SV)

En el caso del secado a vacío se utilizó una estufa hermética equipada con un controlador digital de temperatura marca Arcano DFZ-6020 (China) (Figura 4.41). La bandeja se calienta por medio de una resistencia eléctrica ubicada en la parte inferior de la misma. El vacío se generó con una bomba de diafragma que cuenta con control digital de la presión y sistema de recuperación de volátiles evaporados, marca Vacuubrand PC500 (Alemania) (Tabla 4.15). La presión de trabajo fue de 5 kPa, aunque este valor no es el más bajo que puede alcanzar la bomba de vacío. En trabajos de secado de geles pécticos bajo esta metodología se encontró que el rango de presión siempre se encontraba entre los 3 y los 5 kPa (Drouzas y col., 1999)

Este valor de presión asegura que a las temperaturas de trabajo seleccionadas, el punto de ebullición del agua resulte inferior a 40°C; esto genera migración de humedad en fase vapor, lo que favorece la transferencia de materia. Por tanto se espera una reducción en el tiempo de secado en comparación con el del secado convectivo, para el cual se asume que la humedad se transporta dentro del producto por difusión líquida.



Figura 4.41. Equipo de secado a vacío, (A) bomba de diafragma, (B) cámara de secado.



Tabla 4.15. Características generales de la cámara de secado a vacío.

Dimensiones totales externas	
<b>Longitud</b>	0,585 m
<b>Altura</b>	0,472 m
<b>Ancho</b>	0,450 m
Dimensiones internas de la cámara de secado	
<b>Altura</b>	0,300 m
<b>Ancho</b>	0,295 m
<b>Profundidad</b>	0,275 m
<b>Vacío máximo admisible</b>	1,3 mBar
<b>Rango de temperatura de la cámara</b>	Ambiente + 10°C – Ambiente + 200°C
<b>Fluctuación de la temperatura</b>	1,0°C

#### 4.2.4. Modelado matemático de la transferencia de materia con solución analítica.

Durante el secado de materiales y en particular para la deshidratación de los alimentos se estudia la transferencia de materia para realizar procesos de escalado u optimización. Las aproximaciones matemáticas para dicho proceso se realizan sobre la base de los fenómenos de difusión entre el material y la interfase con el seno del aire. La difusión descrita por Fick (Ec. 4.1), explica el movimiento de la sustancia A, a través de una mezcla de A y B debido al gradiente de concentración de A (Crank, 1975).

$$F_C = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (4.1)$$

Donde  $F_C$  es la velocidad de transferencia por unidad de área,  $C_A$  la concentración de la sustancia que difunde,  $x$  la coordenada medida de la sección transversal a la transferencia y  $D_{AB}$  la difusividad o coeficiente de difusión. Los alimentos tienen estructuras internas variables, por tanto en el modelo de transferencia de materia se utiliza un coeficiente de difusión efectivo  $D_{ef}$ , que asocia el flujo de agua con un gradiente de humedad englobando posibles mecanismos de transporte como el movimiento capilar del líquido, difusión de vapor, variación del flujo debido a cambios de presión y también la condensación- evaporación en el frente de secado (Gerla y col., 2005).

El caso particular donde el coeficiente de difusión efectivo no cambia en función del tiempo dentro del sistema estudiado se considera la segunda ley de Fick, y puede utilizarse para describir el transporte de humedad durante el secado en los geles pécticos deshidratados fijando su espesor en su valor inicial (Ec. 4.2). Para solucionar la ecuación se considera la geometría del GPD como una placa plana con espesor L.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Siendo W la humedad local en base seca, t el tiempo de secado, x la coordenada en la dirección del flujo de agua.

Para este caso corresponden las siguientes condiciones iniciales y de contorno para el proceso:

$$\text{Condición inicial} \quad t=0 \quad W = W_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.3)$$

$$\text{Condiciones de contorno} \quad t>0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial W}{\partial x} = 0 \quad x=0 \quad (4.4) \\ W = W_e \quad x=L \quad (4.5) \end{array} \right.$$

Teniendo a  $W_e$  como la humedad de equilibrio, en el caso del secado directo esta se podrá calcular con los valores de humedad relativa del aire a la temperatura de secado y la isoterma de sorción descrita en el Capítulo 3 y en el caso de vacío, se aproximará como igual a cero, dado que el medio material que rodea al producto es muy poco denso. Para el cálculo del coeficiente de difusión en ambos métodos de secado se adimensionalizó la humedad media en el espesor ( $W_{ad}$ ) y se planteó la solución analítica para difusión en placa plana con control interno estricto de la velocidad de transferencia de materia (Ec 4.6).

$$W_{ad} = \frac{W_m - W_e}{W_0 - W_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4L^2}}{(2n+1)^2} \quad (4.6)$$

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La masa de formulación a cargar en cada contenedor se calculó con la humedad inicial de la formulación de 2,16 kg agua/kg masa seca, la humedad final del GPD definida como 0,25 kg de agua /kg masa seca, y una masa final de producto de 0,0038 kg, lo que permitió determinar una masa de 0,01 kg de formulación. Posteriormente con esta masa, la densidad de la formulación y las dimensiones del contenedor se calculó el volumen inicial de muestra que fue de  $8,69 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , lo que corresponde a un espesor inicial (L) de 0,0047m.

#### 4.3.1. Secado con aire caliente (SA)

Las experiencias de secado se realizaron por triplicado para cada temperatura; los valores de humedad (promedio de triplicados) se expresan en base seca y se normalizaron para realizar las comparaciones entre las distintas temperaturas. También se graficaron los valores de temperatura superficial y actividad acuosa en función del tiempo (Figura 4.42, Figura 4.43 y Figura 4.44).

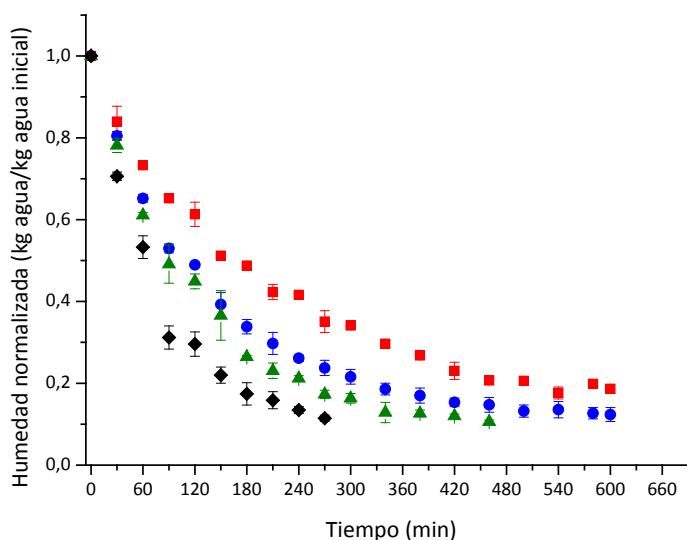


Figura 4.42. Cinéticas de humedad normalizada para SA, (■40°C, ●50°C, ▲60°C, ◆70°C).

Como puede observarse a menor temperatura resulta más lento el proceso de secado, y esto es tan así, que a las temperaturas de 40 y 50°C no se alcanzó la humedad de 0,25 kg de

agua/kg masa seca (equivalente a 0,15 kg de agua/kg agua inicial) necesaria para tener un producto bien formado, mientras que a 60 y 70°C sí se obtuvo el GPD (Tabla 4.16).

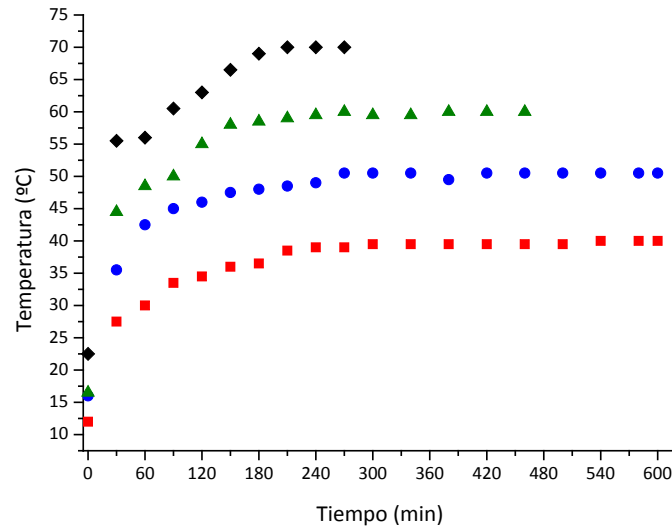


Figura 4.43. Temperatura superficial de la muestra para SA, (■40°C, ●50°C, ▲60°C, ◆70°C).

En cuanto a la temperatura la misma aumento gradualmente hasta alcanzar una asintota con la temperatura de secado. Cuanto mayor fue la temperatura del aire, menor el tiempo que estuvo expuesta la muestra a esa temperatura lo que posiblemente beneficiaría la retención de ácido ascórbico, que es una molécula termosensible (Van den Broeck y col., 1998).

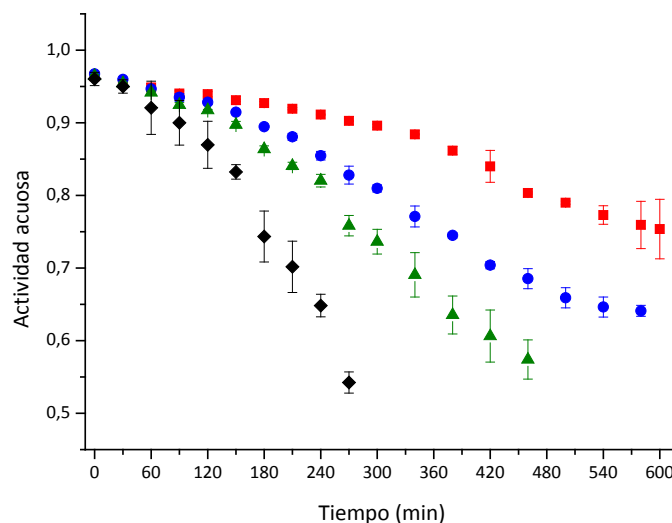


Figura 4.44. Variación de la actividad acuosa en función del tiempo para SA (■40°C, ●50°C, ▲60°C, ◆70°C).

En el caso de la actividad acuosa medida a 25°C luego de permitir que el gradiente de humedad se equilibrara por un lapso de 24 h posteriores al secado, se observó una disminución lenta al principio del proceso siendo similar a las cuatro temperaturas hasta un tiempo 30 minutos para luego disminuir más rápidamente a mayor temperatura de secado. En cuanto a la actividad de agua de seguridad establecida en el Capítulo 3 ( $a_w = 0,7$ ), las muestras secadas a 60 y 70°C alcanzaron valores muy inferiores a ella ( $0,574 \pm 0,027$  y  $0,542 \pm 0,015$  respectivamente), por lo que podría considerarse que no presentarán crecimiento de microorganismos patógenos, de acuerdo a las tablas de Beuchat (1981).

### 4.3.2. Secado en estufa de vacío (SV)

Los ensayos se realizaron por triplicado, y bajo las condiciones de secado se obtuvo que a la temperatura de 40°C, pasado el tiempo estipulado de 10 horas no se obtuvo el producto final, mientras que a 50, 60 y 70°C si, las cinéticas correspondientes a esta metodología de secado se muestra en las Figura 4.45, Figura 4.46 y Figura 4.47.

Tabla 4.16. Tiempo de secado para cada condición de operación.

Temperatura	Tiempo de secado convectivo	Tiempo de secado conductivo
40°C	Más de 10 horas	Más de 10 horas
50°C	Más de 10 horas	500 min
60°C	460 min	300 min
70°C	270 min	180 min

Al igual que en el secado con aire caliente, mayores temperaturas conducen a menores tiempos de proceso y esta disminución también se ve favorecida por el uso de una presión menor que la atmosférica. La Tabla 4.16 muestra los tiempos finales para obtener los GPD en cada condición de secado. Al comparar los dos procesos no se pueden sacar diferencias concluyentes a 40 y 50°C, aunque a 60 y 70°C, sí se observa una reducción del 34% en el tiempo de proceso para cada temperatura.

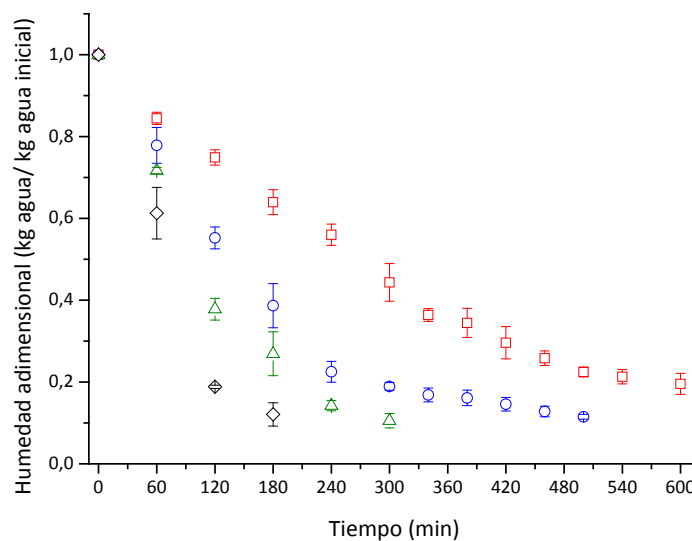


Figura 4.45. Cinéticas de humedad normalizada para SV, (■ 40°C, ○ 50°C, △ 60°C, ◇ 70°C).

Dado que el mecanismo de transferencia de calor es conductivo y la superficie calefactora se encontraba en la parte inferior de las muestras, la parte superior de las mismas tardaron más tiempo en aumentar su temperatura. Tanto fue así, que al final del proceso de secado ninguna de las muestras alcanzó la temperatura de secado establecida, este factor en combinación con

un menor tiempo de secado y poco oxígeno presente se espera que favorezca la retención del ácido ascórbico.

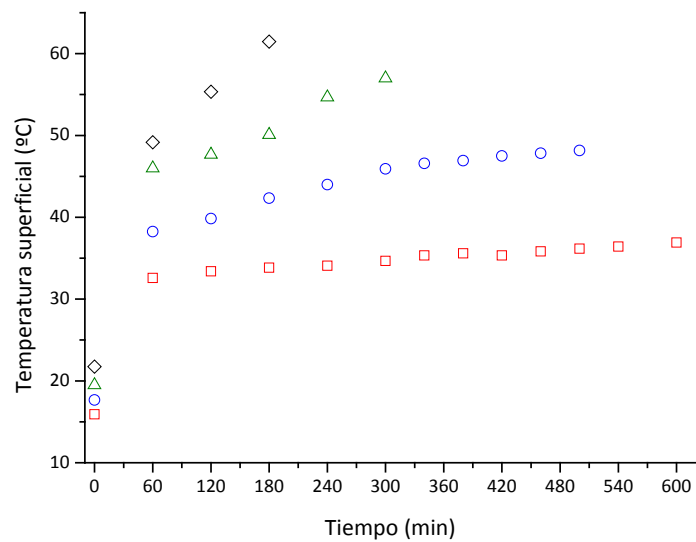


Figura 4.46. Variación de la temperatura superficial para SV, (□40°C, ○50°C, △60°C, ◇70°C).

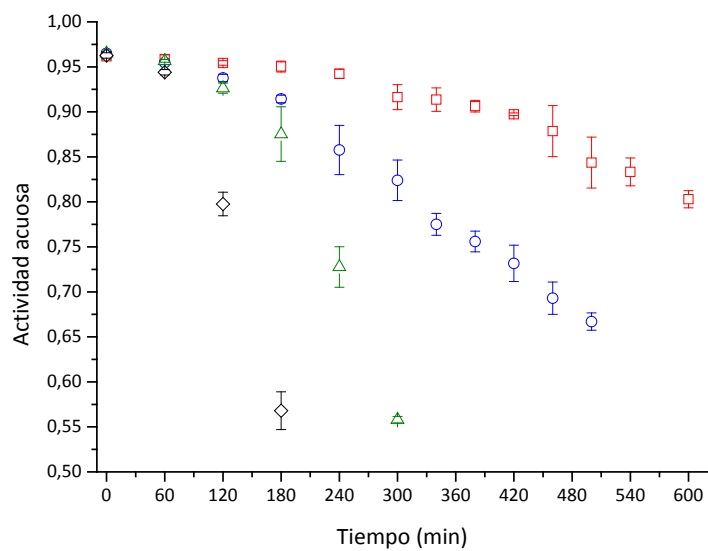


Figura 4.47. Cinética de  $a_w$  para SV, (□40°C, ○50°C, △60°C, ◇70°C).

Respecto del comportamiento de la actividad acuosa, un fenómeno similar al observado en secado con aire caliente sucede hasta los primeros 60 minutos: no hay una clara dependencia con la temperatura debido al alto contenido de humedad en las muestras (este comportamiento es consistente con lo observado en las isothermas donde la dependencia con la temperatura se ve a valores de actividad de agua menores a 0,975 para marcarse más que en el caso de secado convectivo. Los valores finales de  $a_w$  fueron de  $0,667 \pm 0,010$ ,  $0,558 \pm 0,004$  y  $0,568 \pm 0,021$  para 50, 60 y 70°C respectivamente.

### 4.3.3. Diagramas de fase dinámicos

Con los valores obtenidos de humedad y actividad acuosa en función del tiempo de secado, se construyeron diagramas de fase “dinámicos” entre estas variables para las temperaturas de 40 y 60°C del secado SA y se compararon con las isothermas obtenidas por el método estático gravimétrico (Capítulo 3). Se ajustó el modelo de GAB a los datos dinámicos y los valores de los parámetros se resumen la Tabla 4.17.

**Tabla 4.17. Parámetros del modelo de GAB para la isoterma dinámica del secado SA.**

Modelo	Parámetros	Temperatura	
		40°C	60°C
<b>GAB</b>	$m_0$	$0,1526 \pm 0,0056$	$0,0863 \pm 0,0019$
	C	$100,000 \pm 0,000$	$100,000 \pm 0,000$
	K	$0,9586 \pm 0,0038$	$0,9963 \pm 0,0010$
	$r^2$	0,9825	0,9974
	$E_{cm}$	0,0547	0,0308

Al realizar una comparación de los datos en el programa Origin (OriginLab, 2013), se observó que hay una diferencia significativa entre las curvas de datos obtenidas. Los valores dinámicos siempre se encuentran por encima de los valores obtenidos por el método gravimétrico (Figura 4.48 y Figura 4.49). Esto implica que, para una actividad acuosa de seguridad, el método estático gravimétrico prevé un contenido de humedad algo menor y resulta más seguro; desde otro punto de vista, si se considera la humedad del producto igual a 0,25 kg agua/kg masa seca la actividad acuosa determinada por el modelo dinámico es de 0,701 a 60°C, siendo este el valor considerado de seguridad microbiológica, mientras que en el modelo gravimétrico se



tendría una  $a_w$  de 0,765. Es decir, el modelo con los datos estático gravimétrico es más sensible y por tanto más adecuado para pronosticar condiciones de almacenamiento.

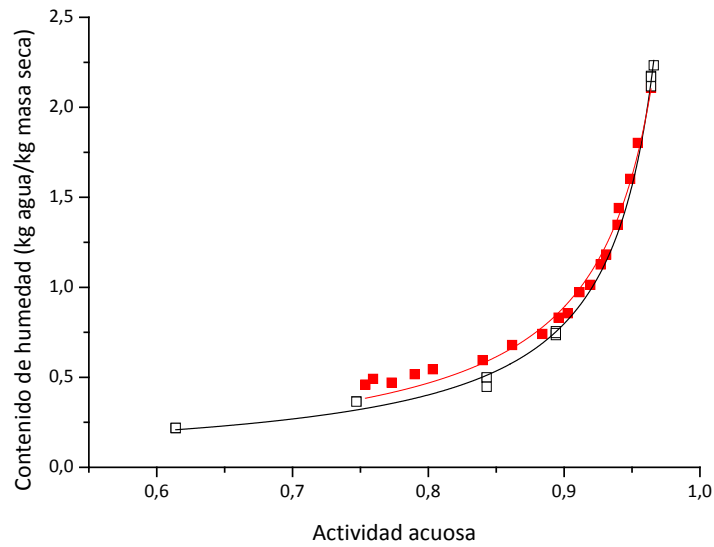


Figura 4.48. Diagrama de fase dinámico secado SA (■) e isoterma gravimétrica (□) a 40°C.

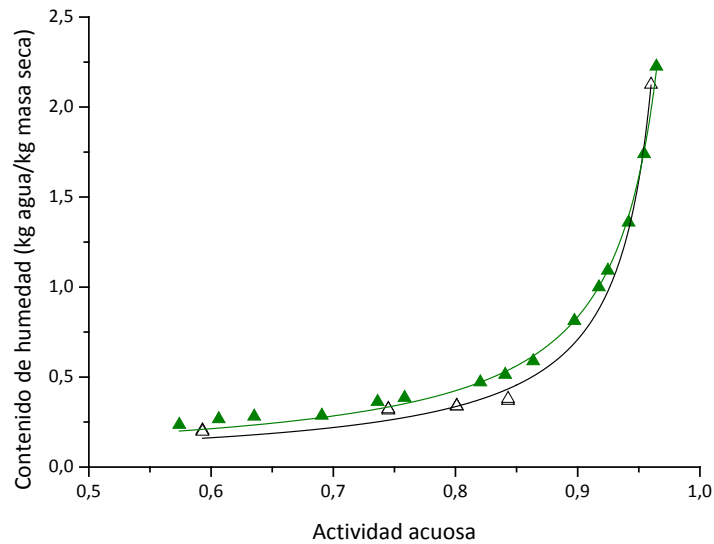


Figura 4.49. Diagrama de fase dinámico secado SA (▲) e isoterma gravimétrica (△) a 60°C.

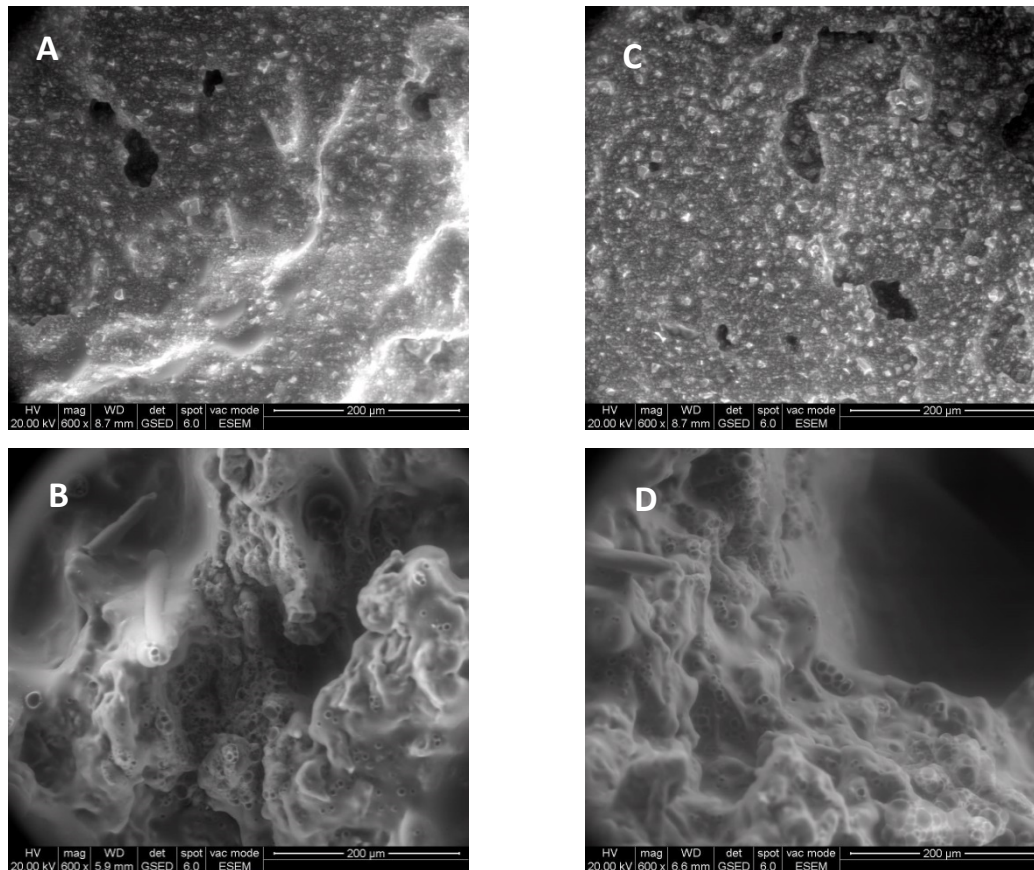
Los productos finales obtenidos por ambos procesos se muestran en la Figura 4.50, siendo más pareja y lisa la macroestructura del GPD secado por SA y más rugosa la obtenida por el secado SV.



**Figura 4.50. Productos obtenidos luego del secado SA y SV.**

#### **4.3.4. Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM)**

Dado que la formación de los GPD implica una reestructuración de la formulación fluida promovida por el proceso de deshidratación, en las imágenes tomadas se observaron estructuras porosas y desordenadas. Para la toma de imágenes solo se muestrearon los productos deshidratados a 60 y 70°C a los efectos de comparar los dos métodos de secado. No se observaron diferencias causadas por la temperatura de secado pero sí con la metodología empleada. Las imágenes (Figura 4.51) de los productos deshidratados con aire tienen una superficie (A) donde se observan partículas con formas características de cristales de azúcar siendo en este caso de mayor tamaño que para el secado a vacío (C), esta diferencia puede relacionarse con la movilidad molecular, la cual se ve favorecida en el sistema SV lo que genera cristales de menor tamaño y en mayor cantidad. También en el secado con aire se observan en la sección transversal (B) una menor cantidad de poros internos en la estructura (espacios vacíos en las fotos), siendo estos poros de mayor tamaño para el secado a vacío (D).



**Figura 4.51. Micrografías de barrido electrónico de los GPD a 60°C (A-superficie, B-transversal para SA y C-superficie, D-transversal para SV).**

#### 4.3.5. Modelado matemático de la transferencia de materia con solución analítica

Para calcular el coeficiente de difusión efectivo se realizó un proceso de optimización con un programa escrito en el entorno MATLAB (The Mathworks, 2012), donde se supusieron valores del coeficiente de difusividad que minimizara la suma de los cuadrados de las desviaciones entre la humedades adimensionales ( $W_{ad}$ ) experimentales y las calculadas. Se predijeron las curvas para valores de  $D_{ef}$  entre  $5 \times 10^{-12}$  y  $5 \times 10^{-8}$   $m^2/s$  variando de a  $5 \times 10^{-12}$   $m^2/s$ , se calcularon las correspondientes  $W_{ad}$  y se determinó la suma de las diferencias al cuadrado ( $s^2$ ). Se realizó un gráfico de  $s^2$  en función de  $D_{ef}$  y cuando la ordenada pasó por un mínimo se determinó el valor óptimo de  $D_{ef}$  para esa temperatura. El programa correspondiente se incluye en el Anexo 1.

#### 4.3.5.1. Secado con aire caliente (SA)

Del proceso de optimización se obtuvieron para las temperaturas de trabajo los valores reportados en la Tabla 4.18. Con esos valores y la ecuación 4.6 se modelaron las cinéticas de secado, que luego se compararon con los valores experimentales y se obtuvo un coeficiente de determinación  $r^2$  que determina la bondad de ajuste de dicho modelo.

Tabla 4.18. Coeficiente difusivo efectivo por el método analítico para SA.

Temperatura	$D_{ef}$ ( $m^2/s$ )	$r^2$
40°C	$4,053 \times 10^{-10}$	0,9807
50°C	$6,556 \times 10^{-10}$	0,9879
60°C	$8,057 \times 10^{-10}$	0,9880
70°C	$1,256 \times 10^{-9}$	0,9901

Los valores de los ajustes se consideran satisfactorios y esto es visible al graficar los valores de humedad adimensional calculados por el modelo junto los datos experimentales correspondientes en función del tiempo (Figura 4.52)

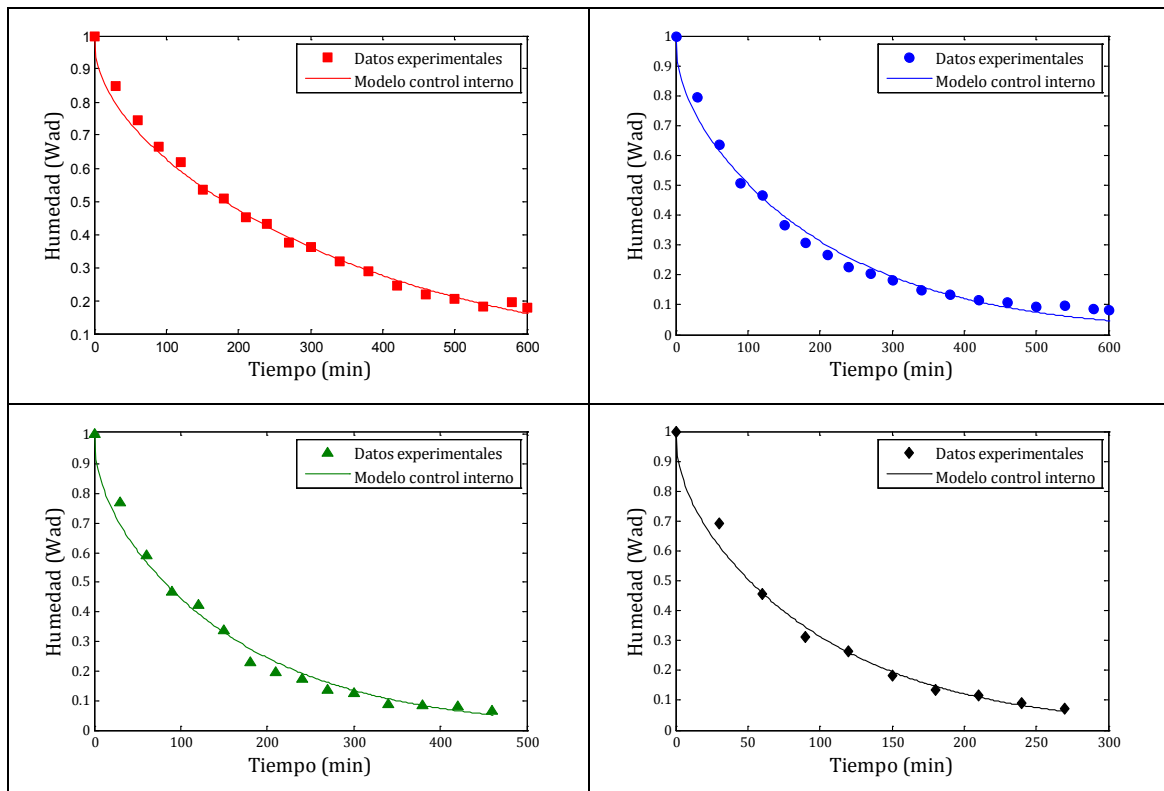


Figura 4.52. Validación de la solución analítica para SA, (■ 40°C, ● 50°C, ▲ 60°C, ◆ 70°C)

Para obtener una expresión que relacione la temperatura con el coeficiente efectivo de difusividad se utilizó la ecuación de Arrhenius (Ec. 4.7).

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-E_{aef}}{R(T+273,16)}\right) \quad (4.7)$$

Con  $R=8,314$  J/mol K, la energía de activación  $E_{aefSA}=32166,09$  J/ mol y el factor pre exponencial  $D_{0SA}= 1,27 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s con  $r^2=0,9743$ .

#### 4.3.5.2. Secado en estufa de vacío (SV)

El modelo propuesto en la sección 4.2.4 también se utilizó para el secado en vacío y los resultados obtenidos no fueron tan buenos como aquellos para el secado con aire caliente (Tabla 4.19). Los coeficientes de determinación fueron altamente significativos pero menores y en los gráficos se observa que la predicción promedia la tendencia de los datos experimentales pero no reproduce fielmente la forma de la curva experimental (Figura 4.53). Debe decirse que la determinación experimental de la curva de secado en un sistema a vacío fue más difícil que en aire caliente. En SV, la toma de datos se hacía interrumpiendo la curva, rompiendo el vacío y pesando la muestra, para luego recuperar el vacío. Si bien el sistema de vacío con el que se cuenta es preciso, rápido y avanzado, la metodología de toma de datos no elimina las perturbaciones que pueda causarse al proceso que está siendo evaluado. Otra causa que podría estar influyendo en el secado a vacío es que el mecanismo de migración de humedad puede ser más complejo que la difusión molecular en virtud de que existe ebullición del agua, expansión a vapor y posiblemente transporte motivado por gradientes de presión total y no de concentraciones o de contenidos de humedad. De todas formas la reducción del tiempo de proceso es buena.

**Tabla 4.19. Coeficiente difusivo efectivo por el método analítico para secado indirecto.**

Temperatura	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s)	$r^2$
40°C	$3,008 \times 10^{-10}$	0,9490
50°C	$6,011 \times 10^{-10}$	0,9437
60°C	$9,014 \times 10^{-10}$	0,9591
70°C	$1,3518 \times 10^{-9}$	0,9545

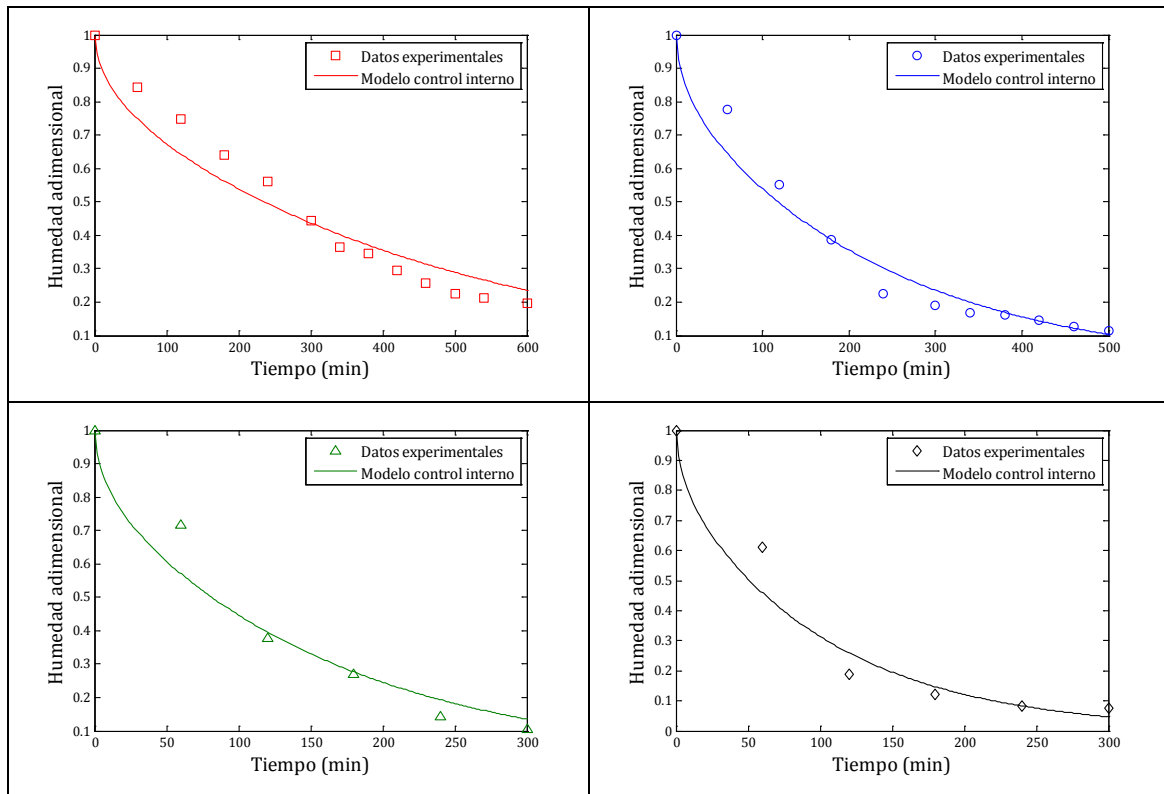


Figura 4.53. Validación de la solución analítica para SV, ( $\square$ 40°C,  $\circ$ 50°C,  $\triangle$ 60°C,  $\diamond$ 70°C)

Para este proceso los valores del coeficiente también se interpretaron en función de la temperatura y se obtuvo una energía de activación  $E_{aefSV}=44032,61$  J/ mol y el factor pre exponencial  $D_{0SV}= 7,128 \times 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s con  $r^2=0,9863$ . La mayor  $E_a$  en el secado SV implica una dependencia más fuerte con la temperatura, es decir a medida que crece la temperatura, la fracción de tiempo en el se produce ebullición de agua puede haber sido mayor.

# **CAPÍTULO 5**

## **EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DURANTE EL SECADO**

## 5.1. INTRODUCCIÓN

Como complemento del estudio realizado en el Capítulo anterior, se realizaron seguimientos de la variación de un parámetro nutricional y de uno organoléptico durante el secado (SA) y (SV) para las condiciones de proceso que permitieron la formación de los GPD. El propósito fue observar los cambios producidos tanto por la temperatura como por la disminución de presión parcial de oxígeno en el sistema. Como ya se había destacado con anterioridad, la molécula de ácido ascórbico es termolábil, fácilmente oxidable siendo un micronutriente importante en la dieta ya que no se produce ni se reserva en el cuerpo. Un valor adecuado de ascórbico ayuda a la formación de proteínas que forman tejidos como la piel, los tendones, y los vasos sanguíneos (Escott-Stump, 2008), además de evitar el escorbuto (Gil Llano y col., 1995) y permitir una mejor asimilación del hierro de fortificación en alimentos (Stekel y col., 1980). En consecuencia, encontrar el proceso de secado que permita retener un mayor contenido de ácido ascórbico en los GPD será un aspecto clave, así como también, dentro de él, hallar las condiciones adecuadas de procesamiento. Como al parámetro organoléptico, se consideró el color superficial por ser un descriptor que a simple vista le permite al potencial consumidor elegir o rechazar el producto (Kemp y col., 2011). A efectos de seleccionar el mejor proceso de secado para la obtención de GPD de rosa mosqueta se eligió usar un índice global de estabilidad (GSI, por "Global Stability Index") (Achour, 2006; Ansorena y col., 2009), que permite la combinación de parámetros de distintas fuentes (sensoriales, microbiológicos y fisicoquímicos) para obtener según las condiciones de procesamiento estudiadas la mejor calidad.

## 5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.2.1. Variación de los parámetros de calidad

Las muestras para el seguimiento de la calidad durante el proceso de secado se obtuvieron en simultáneo con aquellas utilizadas para realizar las cinéticas de humedad, temperatura y actividad acuosa. Las muestras destinadas a la determinación de ácido ascórbico se congelaron dentro de los porta muestras cerrados herméticamente tan pronto se retiraron del secador. El color superficial se midió en las mismas muestras extraídas para determinar el contenido de humedad y la actividad acuosa luego de haber permitido que el perfil de humedad interno llegara al equilibrio. La metodología para estas dos determinaciones sigue las descriptas en el



Capítulo 1. y se analizaron los resultados para las condiciones de secado (SA) a 60 y 70°C y (SV) 50, 60 y 70°C, las que permitieron obtener los GPD en un tiempo menor a 600 minutos.

## 5.2.2. Selección del método de secado

### 5.2.2.1. Ensayo de preferencia sensorial

Para definir las condiciones de proceso que permitieran obtener el mejor producto tanto a nivel organoléptico como nutricional se decidió inicialmente evaluar, mediante una prueba de preferencia pareada, la aceptabilidad del producto debido al tipo de secado (Watts y col., 1992). Se prepararon muestras a 60°C por (SA) y (SV) como condiciones de temperatura intermedia, se codificaron aleatoriamente con números de tres cifras y se presentaron en forma de rectángulos de 1,5 x 3 cm con una planilla (Figura 5.54) solicitándole al panelista que seleccione la muestra de su preferencia, o en caso alternativo, si las muestras le gustaban por igual.

Preferencia de laminado de Rosa Mosqueta	
Nombre: _____	Consumidor #: _____
Por favor pruebe el producto a su izquierda primero. Luego pruebe el producto a su derecha.	
Ahora que ha probado los dos, marque una sola de las frases con una cruz.	
<input type="checkbox"/> Prefiero la muestra 267	
<input type="checkbox"/> Prefiero la muestra 401	
<input type="checkbox"/> Me gustan las dos por igual	

Figura 5.54. Planilla de evaluación de la preferencia de GPD de rosa mosqueta.

### 5.2.2.2. Método del Índice global de estabilidad (GSI)

Este método consiste en cuantificar de forma global la variación de la calidad de un producto durante el almacenamiento o comercialización. El método define y formula un índice global de estabilidad (GSI) que varía de cero a uno tomando en cuenta las variaciones en el tiempo de los parámetros de calidad seleccionados para el producto en estudio. Esto puede permitir el análisis de la degradación microbiológica, fisicoquímica y sensorial de diferentes productos conservados a las mismas condiciones o de un mismo producto a distintas condiciones (envase, temperatura, humedad) (Achour, 2006).

Para mejorar el análisis, los datos experimentales se transforman en términos de variaciones adimensionales ( $V_{ij}$ ) definidas por la ecuación 5.1.

$$V_{ij} = \frac{C_{ij} - C_{i0}}{L_i - C_{i0}} \quad (5.1)$$

Donde  $C_{ij}$  es el valor experimental del parámetro  $i$ -ésimo en el tiempo  $j$ ,  $C_{i0}$  el valor inicial de ese parámetro y  $L_i$  el límite del valor definido por leyes o por prácticas comunes definidas por el productor.

Así, la información experimental se expresa ahora como una matriz de variación  $V_{ij}$  describe la variación observada respecto de la máxima variación tolerada. Como  $V_{ij}$  debe variar entre cero y uno, en el caso de que el valor medido superara el valor máximo permitido el producto sale del límite de calidad impuesto y no se necesitará análisis posterior. Cuando la calidad del producto se encuentre dentro del rango de variación definido se continuará con el cálculo del índice de estabilidad global GSI a cualquier tiempo  $j$  de acuerdo a la ecuación (5.2).

$$GSI_j = 1 - \sum_{i=0}^{i=n} \alpha_i V_{ij} \quad (5.2)$$

Donde  $\alpha_i$  es un factor de peso o de ponderación que refleja la importancia relativa del parámetro estudiado en la estabilidad del producto, variando de uno a cero y adoptando un valor mayor cuanto más importante sea ese parámetro para la calidad final del producto. La sumatoria de los distintos  $\alpha_i$  debe ser igual a la unidad. Considerando los límites de  $V_{ij}$  y  $\alpha_i$ , los valores de GSI también variarán entre cero y uno, donde un valor cercano a uno denota un producto más estable, lo que implica que su calidad ha sido preservada, mientras que la aproximación a cero indicará que la calidad del producto ha disminuido considerablemente.

Se adaptó esta metodología para evaluar el GSI al final de cada proceso de secado (es decir que el valor  $j$  es la humedad y no el tiempo) y así determinar cuál generaba el GPD con mayor calidad, considerando la retención de ácido ascórbico y el color superficial como los dos parámetros de calidad a tener en cuenta.

## 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.3.1. Variación de los parámetros de calidad

#### 5.3.1.1. Contenido de ácido ascórbico.

El contenido de ácido ascórbico se normalizó para cada uno de los ensayos y los resultados para el secado SA se muestra en la Figura 5.55 y para SV en la Figura 5.56. Los valores finales obtenidos se resumen en la Tabla 5.20.

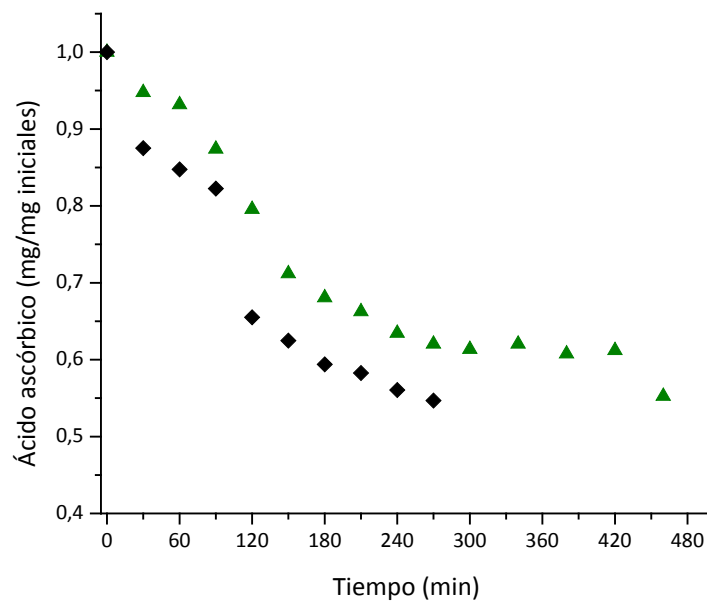


Figura 5.55. Contenido de ácido ascórbico normalizado durante el secado SA a 60°C ▲ y 70°C ◆.

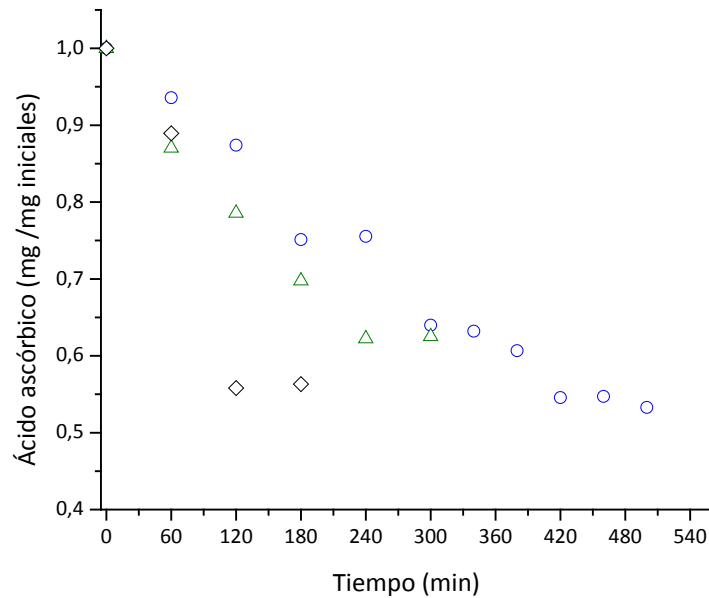


Figura 5.56. Contenido de ácido ascórbico normalizado durante el secado SV a 50°C ○, 60°C △ y 70°C ◇.

Tabla 5.20. Contenido de ácido ascórbico al final del secado.

Proceso	Tiempo (min)	Concentración de ácido ascórbico inicial (kg/100kg masa seca)	Concentración de ácido ascórbico (kg/100kg masa seca)	Retención %	
SA	60°C	460	0,378±0,022	0,210±0,002	55,71±3,73
	70°C	270	0,370±0,007	0,203±0,014	54,82±4,82
SV	50°C	500	0,405±0,011	0,210±0,025	51,88±4,69
	60°C	300	0,474±0,025	0,286±0,002	60,45±2,80
	70°C	180	0,326±0,006	0,180±0,010	55,12±3,95

Las pérdidas de ácido ascórbico durante el proceso de secado fueron inferiores al 50% en todas las condiciones aplicadas. Para el secado SA, se puede observar que existe una mayor pérdida al principio del secado a la temperatura de 70°C, pero al final del proceso el contenido de ácido no difiere significativamente con el del secado a 60°C al realizar una comparación de medias con el test de Tukey ( $p < 0,05$ ). Esto concuerda con lo estudiado por Erenturk y col. (2005) en el secado de frutos enteros de rosa mosqueta, donde a mayor humedad se pierde más ácido y a menores contenidos de humedad el contenido de ascórbico tiende a estabilizarse y se reduce en menor proporción. Un estudio de secado realizado por Pirone y

col. (2007) en frutos enteros mostró que la retención del ácido fue del 42% al secarlos a una temperatura de 60°C, siendo superior a lo estudiado en otros alimentos fuente de vitamina C. Si se tiene en cuenta que el pH del fruto (3,99) se encuentra muy cercano al valor del primer pKa de 4, y que el segundo pK es de 11, este pH sería el que produce la máxima degradación del ácido. En el caso de los GPD el menor valor de pH favoreció la retención del ácido ascórbico.

El secado SV muestra el mismo comportamiento que el secado SA y adicionalmente se observó el efecto de la combinación tiempo-temperatura, donde una menor temperatura (50°C) representa un mayor tiempo de proceso y una menor retención de ácido. Mientras que a mayor temperatura (70°C) el secado es de menor duración y la retención fue mayor que a 50°C, el proceso conducido a 60°C tuvo una retención mayor que a 50 y a 70°C. Es evidente que durante el secado a vacío a 60°C se encuentra la combinación de tiempo de secado y temperatura de proceso que permite obtener la mayor retención. De todas formas, al realizar el análisis de comparación de medias se obtuvo que la retención no difiere significativamente entre los tres tratamientos. Esto nos da una idea de que es posible intentar secar a la temperatura de 70°C en el caso de SA, y que en el caso de SV es conveniente secar a 60°C.

El cambio de un parámetro de calidad en función del tiempo puede expresarse de forma genérica de acuerdo a la Ecuación. 5.3, donde C es el parámetro de calidad evaluado, t el tiempo instantáneo durante el ensayo,  $k_c$  la constante cinética dependiente de la temperatura y n el orden de la "reacción" de pérdida.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = k_c C^n \quad (5.3)$$

Al evaluar para  $n = 0$  y  $n=1$ , se obtiene una expresión lineal y una expresión exponencial respectivamente (Ec. 5.4 y Ec. 5.5). Reemplazando C por el contenido de ácido ascórbico AA y considerando que  $AA_i$  es el valor inicial, la integración de la expresión cinética en el tiempo da:

$$AA = AA_i - k_c t \quad (5.4)$$

$$\frac{AA}{AA_i} = e^{-k_c t} \quad (5.5)$$

Se ajustaron los modelos a los datos y mediante el programa de análisis Origin (Origin, 2009) se determinó cual era el mejor en cada caso.

**Tabla 5.21. Parámetros de ajuste de los modelos lineal y exponencial por la variación de ácido ascórbico durante el secado.**

Temperatura. (°C)	Modelo	AA <sub>i</sub> (mg/mg iniciales)	k <sub>CAA</sub> (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
<b>60 SA</b>	Lineal	1,00±0,00	0,0012±7,1557E-5	0,759
	Exponencial	1,00±0,00	0,0015±8,7067E-4	0,871
<b>70 SA</b>	Lineal	1,00±0,00	0,0020±1,1924E-4	0,858
	Exponencial	1,00±0,00	0,0026±1,4371E-4	0,930
<b>50 SV</b>	Lineal	1,00±0,00	0,0011±3,5159E-5	0,952
	Exponencial	1,00±0,00	0,0014±3,4694E-5	0,985
<b>60 SV</b>	Lineal	1,00±0,00	0,0016±1,0525E-4	0,912
	Exponencial	1,00±0,00	0,0020±1,0698E-4	0,965
<b>70 SV</b>	Lineal	1,00±0,00	0,0028±3,5228E-4	0,882
	Exponencial	1,00±0,00	0,0037±5,6990E-4	0,897

El modelo que mejor describe los datos en todos los casos es el de primer orden (exponencial). Para evaluar la funcionalidad con la temperatura se utilizó la ecuación de Arrhenius (Ec. 5.6) de donde se puede obtener la energía de activación (E<sub>a</sub>) para la degradación de ascórbico durante el secado.

$$k_{CAA} = k_{0AA} e^{\left(\frac{E_{aAA}}{RT}\right)} \quad (5.6)$$

Se obtuvo que para SA la energía de activación  $E_{aAA-SA}$  fue de 52,28 kJ/mol con  $k_{0AA-SA}=12,372 \text{ min}^{-1}$  y  $r^2=1$  y para SV  $E_{aSV-AA}$  de 44,67 kJ/mol,  $k_{0AA-SV}=10,008 \text{ min}^{-1}$  y  $r^2=0,97$ . El modelo de primer orden concuerda con los datos obtenidos por autores como Laing y col. (1978) que analizaron las cinéticas de degradación durante el tratamiento térmico de un sistema modelo donde variaba la actividad acuosa y la humedad, Van den Broeck y col. (1998), que compararon un sistema modelo rico en azúcares adicionado con ácido ascórbico y jugo de naranja fresco y Erenturk y col. (2005) que en frutos enteros y trozos de rosa mosqueta observaban como los trozos tenían menor tiempo de secado y mayor retención. Pirone y col. (2007) también estudiaron la degradación del ácido ascórbico durante el secado con aire caliente de frutos enteros hasta una humedad cercana al 2% y obtuvieron mediante una cinética de primer orden una  $E_a$  de 77,96 kJ/mol y una retención del 42%. Los valores de  $E_a$  obtenidos para el GPD son menores, estos están cerca de los reportados por los autores mencionados anteriormente y se considera que al no tratarse de frutos enteros que están protegidos por una cutícula, la degradación del ácido se favorecería en los geles pécticos deshidratados aunque, como se mencionó anteriormente, otros factores como el pH y la humedad final pudieron haber actuado como barreras de la degradación, lo que permitió obtener mayores retenciones en los GPD.

#### 5.3.1.2. Color superficial.

Primero se analizó cuál de los tres componentes del espacio de color variaba en mayor medida debido al proceso con los datos de la Figura 5.57 a Figura 5.62 y la Ecuación. 5.7, los resultados se muestran en la Tabla 5.22.

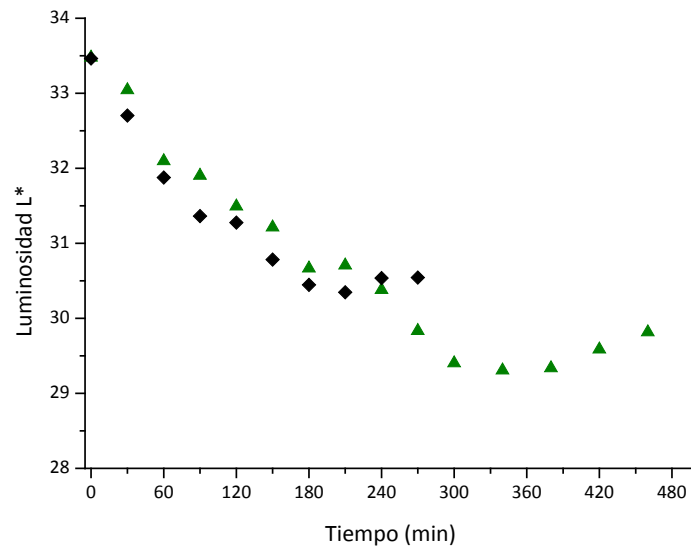


Figura 5.57. Variación de la luminosidad L\* en el secado SA a 60°C ▲ y 70°C ◆.

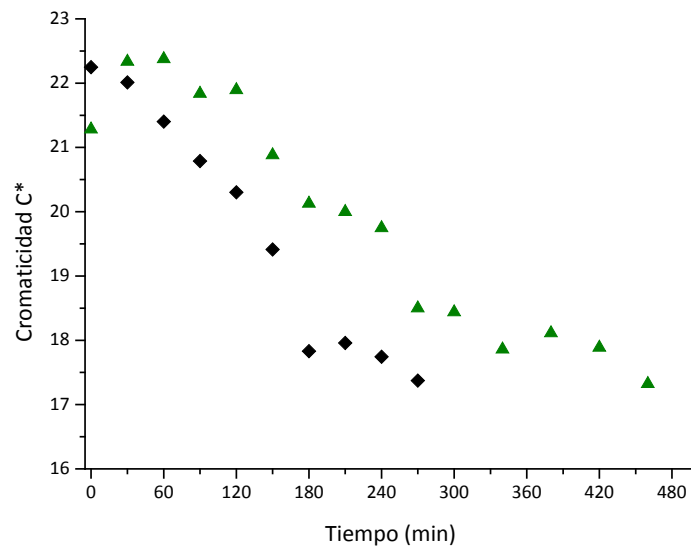


Figura 5.58. Variación de la cromaticidad C\* durante el secado SA a 60°C ▲ y 70°C ◆.



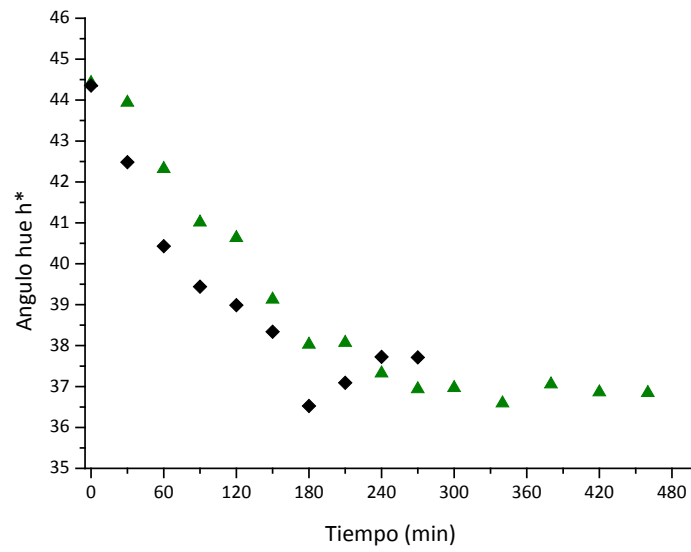


Figura 5.59. Variación del ángulo hue  $h^*$  durante el secado SA a 60°C ▲ y 70°C ◆.

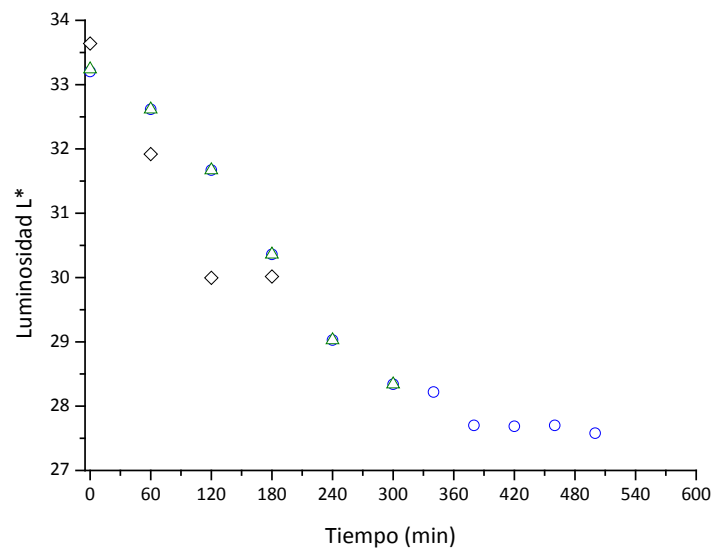


Figura 5.60. Variación de la luminosidad  $L^*$  para el secado SV a 50°C ○, 60°C ▲ y 70°C ◇.

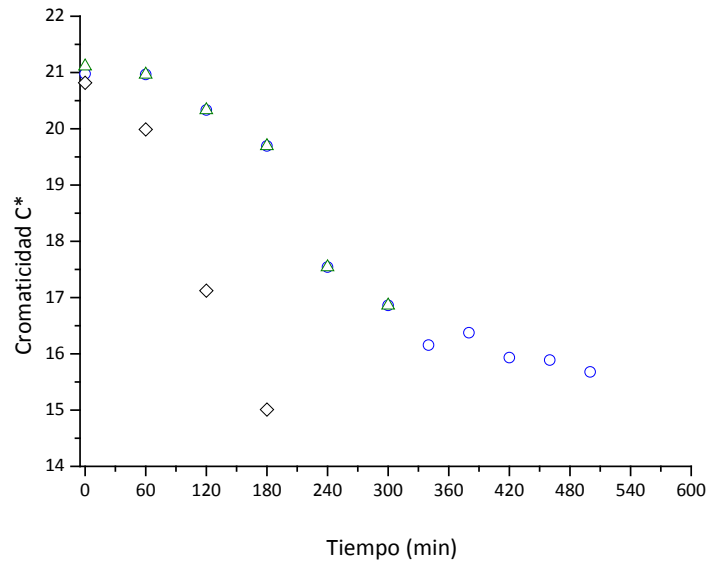


Figura 5.61. Variación de la cromaticidad C\* para SV a 50°C○, 60°C△y 70°C◇.

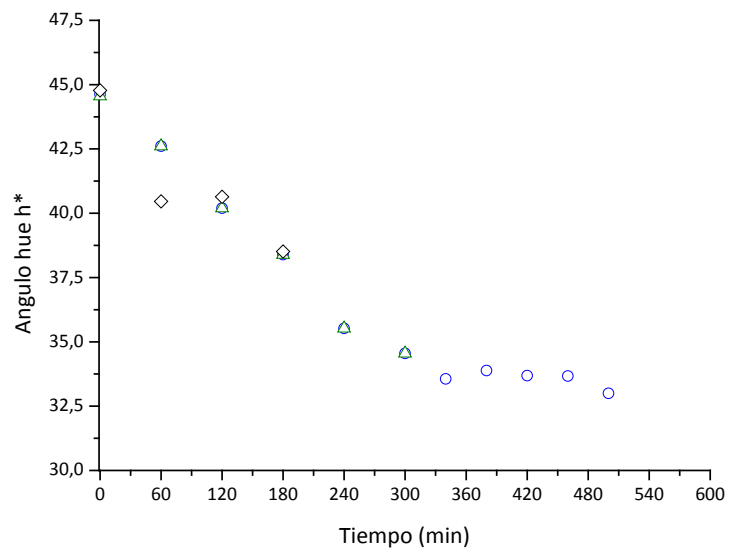


Figura 5.62. Variación del ángulo hue h\* para el secado SV a 50°C○, 60°C△y 70°C◇.

$$\text{Cambio total}\% = \frac{(C_f - C_i)}{C_{max}} * 100 \quad (5.7)$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  son los valores iniciales y finales del parámetro de color estudiado y  $C_{max}$  el valor máximo que puede alcanzar el parámetro ( $L^*=100$ ,  $C^*= 60$ ,  $h^*=360$ )(Minolta, 2007).

Se observó entonces en esta etapa que el valor de  $C^*$  la cromaticidad fue el que más varió de los tres parámetros, entre el siete y el diez por ciento. No obstante, el análisis estadístico no mostró diferencias significativas en el efecto del método de secado al final del proceso. Por tanto, el color, dentro del rango indicado, no depende de la temperatura ni del método de secado.

Al analizar las curvas de luminosidad se observa un incremento del valor al final del proceso de secado por SA. Esto se podría relacionar con los cristales de azúcar que se forman en la superficie como se mostró en el Capítulo 4, micrografías de la figura 4.51, que reflejarían más la luz. En el caso del secado SV este incremento no es evidente y puede deberse a que en general la superficie es más rugosa y tiene menos cristales.

**Tabla 5.22. Variación de los parámetros de color durante el secado SA y SV.**

Proceso		$C_i$	$C_f$	Cambio %
<b>SA 60°C</b>	L*	33,48±0,11	29,82±0,38	4%
	C*	21,28±0,46	17,32±1,17	7%
	h*	45,57±0,15	53,15±0,96	2%
<b>SA 70°C</b>	L*	33,46±0,32	30,54±0,51	3%
	C*	22,25±0,37	17,37±1,72	8%
	h*	45,64±0,54	52,28±1,93	2%
<b>SV 50°C</b>	L*	33,21±0,25	27,58±0,71	6%
	C*	20,98±0,17	15,68±0,55	9%
	h*	45,37±0,20	57,00±0,76	3%
<b>SV 60°C</b>	L*	33,24±0,19	28,34±0,48	5%
	C*	21,11±0,26	16,86±0,52	7%
	h*	45,08±0,17	54,47±0,40	3%
<b>SV 70°C</b>	L*	33,64±0,45	30,02±0,53	4%
	C*	20,82±0,34	15,01±0,44	10%
	h*	45,22±0,84	51,48±0,64	2%

### 5.3.2. Selección del método de secado

#### 5.3.2.1. Ensayo de aceptabilidad sensorial

El panel no entrenado se conformó por 60 personas de las cuales 31 seleccionaron las muestras secada por SA, 23 por SV y 6 consideraron las muestras iguales. Para realizar el análisis estadístico las respuestas consideradas iguales se dividieron en dos y se sumaron a las respuestas individuales, teniendo entonces 34 respuestas para SA y 26 para SV. La tabla del análisis estadístico para una prueba binomial de dos extremos, define que el número mínimo de respuestas de preferencia para un nivel de significación del 5% es de 37 (Watts y col., 1992). Es decir que si alguna de las muestras es preferida por 37 o más panelistas hay una preferencia significativa de una sobre la otra. De esta prueba no se obtuvo una respuesta clara por lo que la selección del proceso para la obtención de los GPD se definirá con el índice global de estabilidad.

#### 5.3.2.2. Índice global de estabilidad (GSI)

Para definir los parámetros de evaluación se consideraron tres casos, el primero donde los dos parámetros tienen la misma importancia ( $\alpha_{C^*} = \alpha_{AA} = 0,5$ ) y los otros dos donde uno de los parámetros es más importante que el otro ( $\alpha_{C^*} = 0,1$  y  $\alpha_{AA} = 0,9$ ;  $\alpha_{C^*} = 0,9$  y  $\alpha_{AA} = 0,1$ ). Los límites se definieron para el color, como el menor valor de  $C^*$  medido al final del proceso y para el ácido ascórbico (AA) se consideró la mitad del valor inicial. Además,  $C_{C^*}$  y  $C_{AA}$  son los valores de los parámetros para el GPD y  $C_{C^*0}$  y  $C_{AA0}$  los valores iniciales (formulación). Las variaciones se calcularon como se explica en el numeral 5.2.2.2. y los resultados se muestran en la Tabla 5.23.

**Tabla 5.23. Valores de los parámetros de calidad y de los parámetros de evaluación para calcular el índice GSI.**

Proceso	Parámetros de cálculo								$\alpha_{C^*}$ y	$\alpha_{C^*}=0,1$	$\alpha_{C^*}=0,9$
	$C_{C^*}$	$C_{AA}$	$C_{C^*0}$	$C_{AA0}$	$L_{C^*}$	$L_{AA}$	$V_{C^*}$	$V_{AA}$	$\alpha_{AA}$	y	y
									=0,5	$\alpha_{AA}=0,9$	$\alpha_{AA}=0,1$
SA 60°C	17,32	55,71	21,28	100	17,05	50	0,94	0,89	0,09	0,11	0,07
SA 70°C	17,37	54,81	22,24	100	17,37	50	1,00	0,90	0,05	0,09	0,01
SV 50°C	15,67	55,12	20,97	100	15,53	50	0,97	0,90	0,06	0,09	0,03
SV 60°C	16,86	60,45	21,11	100	15,02	50	0,69	0,79	0,26	0,22	0,29
SV 70°C	15,01	55,12	20,81	100	15,01	50	1,00	0,90	0,05	0,09	0,01

Al observar los valores del índice GSI para cada caso se observó que para los tres casos planteados el proceso SV a 60°C obtuvo el mayor valor, esto coincide con el resultado parcial de evaluar individualmente la retención de ácido ascórbico y con la falta de diferenciación del color de los productos obtenidos. Por tanto se seleccionara ésta, como la mejor metodología para elaborar los GPD a base rosa mosqueta.

# **CAPÍTULO 6**

## **EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO**

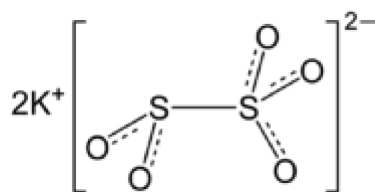
## 6.1. INTRODUCCIÓN

Luego de haber definido cuál es el mejor proceso para la obtención de los GPD a base de rosa mosqueta, el estudio de este producto se complementó realizando ensayos de almacenamiento considerando dos factores, el agregado de un aditivo y la temperatura.

En la industria de los alimentos, se utilizan aditivos para lograr beneficios como la retención de un nutriente original, la mejora por fortificación o enriquecimiento, la pérdida de color y la inhibición del deterioro por microorganismos e insectos, entre otros propósitos (Damodaran y col., 2010). Existen diferentes tipos de aditivos y en este caso se estudiará el efecto de uno perteneciente a la familia de los sulfitos que tienen un efecto inhibidor y antioxidante, con acción antimicrobiana (JECFA, 1999).

Los geles pécticos a base de fruta obtenidos por deshidratación no son un producto definido específicamente dentro del Código Alimentario Argentino (CAA). Consideramos que los mismos se puede incluir en el capítulo XI del CAA (fruta deshidratada), ya que en el Codex Alimentarius se los incluye en su apartado correspondiente a frutas deshidratadas (GSFA, 2009), donde los niveles permitidos para los conservantes de la familia de los sulfitos (medidos como  $\text{SO}_2$ ) es de 1000 ppm, lo que coincide con el valor permitido en el CAA. Estos niveles, sin embargo, resultan demasiado elevados en nuestra opinión, a la luz de los potenciales problemas que puede causar a las personas alérgicas (Ortolani y Pastorello, 2006). Comparado con otras fuentes del dióxido de azufre como los sulfitos y bisulfitos (Beveridge y Weintraub, 1995) los más utilizados actualmente son el metabisulfito de sodio o potasio debido a que tienen mayor proporción de  $\text{SO}_2$  por g de aditivo. De estas sustancias se seleccionó el metabisulfito de potasio para no promover la ingesta adicional y en cierto modo “oculta” de sodio, lo que es especialmente importante para combatir la hipertensión arterial (Delgado Marroquín y Martín Espíllora, 2006)

A continuación se muestra un esquema de la molécula de metabisulfito de potasio ( $\text{K}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ) (MBK), Figura 6.63, peso molecular: 222,32 g/mol (Anexo 2).



**Figura 6.63. Molécula de metabisulfito de potasio.**

Este reductor se usa en jugos, jarabes, frutas deshidratadas y vinos. Es efectivo contra levaduras, hongos y bacterias. Su IDA (Ingesta diaria admisible) es de 0,7 mg/kg de peso corporal (JECFA, 1999). Como característica especial no debe usarse en alimentos que contengan tiamina (vitamina B1) ya que la destruyen.

Para determinar la vida útil de los GPD teniendo en cuenta los factores de calidad (contenido de ácido ascórbico y color superficial) teniendo en cuenta la influencia de la temperatura, se realizan ensayos de almacenamiento conocidos como “almacenamiento acelerado”, que se caracterizan por el uso de temperaturas consideradas altas (30-50°C) y tiempos cortos para el almacenamiento de alimentos, lo que reduce el tiempo de espera necesario para definir la vida útil y por medio de un factor conocido como  $Q_{10}$ , estimar teóricamente el cambio de la vida útil a menores temperaturas (Steele, 2004), similares e incluso inferiores a la ambiente.

En este caso en el que se desea tener en cuenta todos los parámetros de calidad simultáneamente, se hará uso del GSI como se definió en el Capítulo 6. Para determinar la vida útil del GPD se evaluaron los cambios de color superficial y ácido ascórbico al almacenarlo a tres temperaturas 20, 30 y 40°C. Se ajustaron modelos cinéticos a los datos experimentales y se determinaron los factores de influencia de temperatura  $Q_{10}$ . También se realizó un seguimiento microbiológico durante el proceso de almacenamiento ya que debe verificarse la inocuidad en un producto alimentario.

Para preservar los productos deshidratados durante el almacenamiento se reconocen los factores siguientes como causantes de deterioro: humedad del producto, temperatura del medio y tiempo de almacenamiento, nivel de oxígeno y luz (Krotchta, 2007). Por esta razón para la conservación de los GPD se consideró conveniente utilizar un material de envase que proporcionara barreras al oxígeno, muy baja permeabilidad al vapor de agua y que evitara el paso de la luz. Un rango de materiales de envase que tienen estas características son los conocidos como envases retortables. Estos pueden ser laminados flexibles que pueden ser



sometidos a procesos térmicos hasta cierto límite sin perder sus características estructurales, combinando las ventajas de los envases metálicos y plásticos. Se los puede adquirir en la forma de película (en rollos), o bien en envases preformados (Holdsworth y Simpson, 2007).

## 6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.2.1. Obtención de las muestras

A la formulación desarrollada en el Capítulo 2, se la va a definir como la formulación control (C), se prepararan tres formulaciones adicionales conteniendo 100, 500 y 1000 ppm de  $SO_2$  en el producto final. Para calcular la cantidad necesaria de metabisulfito de potasio equivalente se tiene en cuenta que a partir de su degradación se pueden obtener 2 moles de anhídrido sulfuroso (Ec. (6.1)). A modo de ejemplo se calculará la cantidad para 100 ppm:



$$100 \text{ ppm} = \frac{100 \text{ mg } SO_2}{\text{kg de GPD}} * \frac{g \text{ } SO_2}{1000 \text{ mg } SO_2} * \frac{\text{mol } SO_2}{64 \text{ g}} = \frac{1,56 * 10^{-3} \text{ mol } SO_2}{\text{kg de GPD}} \quad (6.2)$$

$$\frac{1,56 * 10^{-3} \text{ mol } SO_2}{\text{kg de GPD}} * \frac{1 \text{ mol MBK}}{2 \text{ mol } SO_2} * \frac{222,32 \text{ g MBK}}{1 \text{ mol MBK}} = \frac{0,1737 \text{ g MBK}}{\text{kg de GPD}} \quad (6.3)$$

$$C_{MBKpf} = \frac{0,1737 \text{ g MBK}}{\text{kg de GPD}} = 173,7 \text{ ppm de MBK} \quad (6.4)$$

Para calcular la cantidad de aditivo que se debe agregar ( $m_A$ ) en la formulación se debe determinar la cantidad de laminado que se obtendrá después del secado  $m_v$ , (Ec. (6.5)) Esta, por su parte, se determina mediante un balance de conservación de materia seca a partir de la

formulación sin secar (Ec. 3.3) El valor de  $W_0$  se tomó del capítulo 2 siendo igual a  $2,1825 \pm 0,0848$  kg agua/kg materia seca, El valor de  $W_t$  se fijó en 0,25 kg agua/kg masa seca.

$$m_A = C_{MBK_{pf}} * m_t \quad (6.5)$$

Donde  $C_{MBK_{pf}}$  es la concentración de metabisulfito a utilizar en el producto final (Ec. 6.4). Siendo 868,5 y 1737,0 ppm de MBK equivalentes a 500 y 1000 ppm de  $SO_2$ .

### 6.2.2. Material de envase de las muestras

El producto obtenido se envasó en sobres hechos en el laboratorio con un material denominado CRYOVAC M7340, provisto gentilmente por la empresa Sealed Air (Figura 6.64 y Figura 6.65). Está compuesto por capas de: PET (tereftalato de polietileno) para la resistencia al calor, aluminio como barrera a la luz y la humedad, poliamida para la resistencia mecánica y EVOH (Etilen Vinil Alcohol) como barrera al oxígeno (Holdsworth y Simpson, 2007). Las características técnicas del laminado se encuentran en la Tabla 6.24

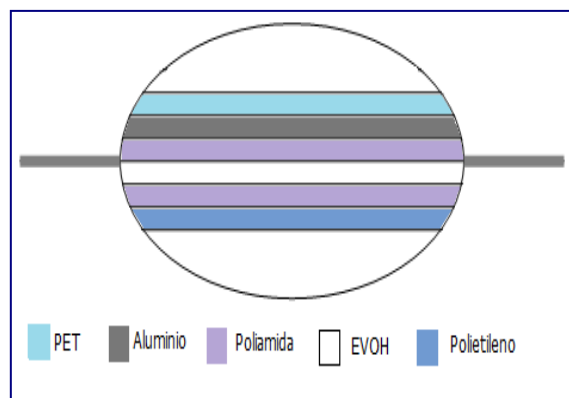


Figura 6.64. Capas que forman el material de envase

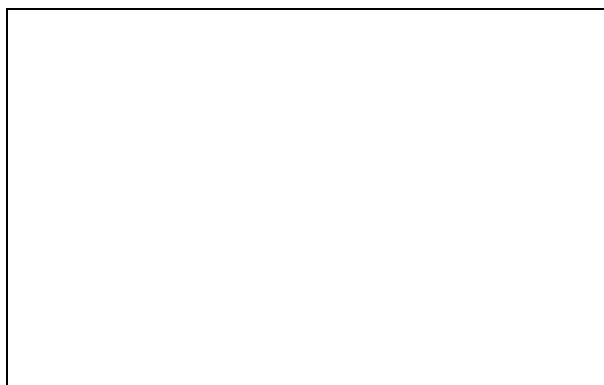


Figura 6.65. Muestra del material de envase.

Tabla 6.24 Características técnicas del material de envase laminado

DATOS DEL LAMINADO	Unidad	Valores	Determinación
<b>PROPIEDADES DE APLICACIÓN</b>			
Temperatura de Sellado	°C	130 - 200	
Tratamiento Térmico	°C	hasta 100	
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>			
Rotura por elongación	%	50 / 70	ASTMD-882
Fuerza Tensil	kg/ cm <sup>2</sup>	---	ASTMD-882
Fuerza de sellado	kg/25mm	4	COV-E243
Opacidad	%	---	ASTMD-1003
Brillo	Unidad de Brillo	90	ASTMD-2457
<b>PERMEABILIDAD</b>			
- O <sub>2</sub> a 23°C , 0% R.H.	cm <sup>3</sup> /24h m <sup>2</sup> bar	Max. 1,0	ASTMD-3985
- CO <sub>2</sub> a 23°C , 0% R.H.	cm <sup>3</sup> /24h m <sup>2</sup> bar	Max. 1,0	ASTMD-1434
- WVTR <sup>1</sup> a 23°C , 90% R.H.	gr/24h m <sup>2</sup> bar	Max. 1,0	ASTME-96
<b>LEYES QUE LO APRUEBAN:</b> Legislación de la FDA, la EU y SENASA			
<sup>1</sup> <b>WVTR: Velocidad de transmisión de vapor de agua</b>			

### 6.2.3. Almacenamiento

Las muestras envasadas se colocaron dentro de una bandeja plástica y su almacenamiento se realizó de forma convencional en una cámara a 20°C y 57% HR (Figura 6.66), durante 360 días, el período entre muestreos fue de 30 días (1 mes). En simultáneo se realizaron dos almacenamientos acelerados a 30 y 40°C durante 60 días dentro de una estufa de cultivo con una humedad relativa media de 75%, la que se monitoreó con el uso de un termo-higrómetro Testo 608-H2 (Figura 6.67), el período de muestreo en estos casos fue de 5 días.



Figura 6.66. Cámara de almacenamiento a

20°C



Figura 6.67. Estufa de cultivo operada a 30 y

40°C

### 6.2.4. Parámetros de calidad

Las metodologías utilizadas fueron iguales que para el seguimiento de la calidad durante el secado. Se realizaron las determinaciones del contenido de humedad, ácido ascórbico y los resultados se expresaran en función de la materia seca presente en la muestra.

#### 6.2.4.1. Variación del color $\Delta E_{2000}$ .

La variación de color durante el almacenamiento se realizó utilizando las mediciones en el espacio de color CIELAB las que se transformaron a los parámetros  $C^*$  y  $h^*$ , y en la diferencia de color  $\Delta E_{2000}$  (CIEDE2000), establecida por la comisión internacional de iluminación (CIE, por sus siglas en francés). Esta nueva fórmula considera algunos parámetros además de los ya mencionados para mejorar la diferenciación en la escala de los azules y de los grises.

Para el cálculo del valor  $\Delta E_{2000}$  se divide en 4 pasos el procesamiento de los datos (Sharma y col.; Luo y col., 2001) teniendo para el tiempo inicial  $L^*_0$ ,  $a^*_0$ ,  $b^*_0$

Paso 1: medir  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y calcular  $C^*_{ab}$

$$C^*_{ab} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (6.6)$$

Paso 2: Calcular  $a'$ ,  $C'$  y  $h'$

$$L' = L^*; b' = b^* \quad (6.7)$$

$$\overline{C^*_{ab}} = \frac{C^*_{ab0} + C^*_{ab}}{2} \quad (6.8)$$

$$G = 0,5 * \left( 1 - \sqrt{\frac{\overline{C^*_{ab}}^7}{\overline{C^*_{ab}}^7 + 25^7}} \right) \quad (6.9)$$

$$a' = (1 + G) * a^* \quad (6.10)$$

$$h' = \tan^{-1} \left( \frac{b'}{a'} \right) \quad (6.11)$$

$$C' = \sqrt{a'^2 + b'^2} \quad (6.12)$$

Paso 3: Calcular  $\Delta L'$ ,  $\Delta C'$ ,  $\Delta H'$

$$\Delta L' = L' - L'_0 \quad (6.13)$$

$$\Delta C' = C' - C'_0 \quad (6.14)$$

$$\Delta h' = h' - h'_0 \quad (6.15)$$

$$\Delta H' = 2 * \sqrt{C' * C'_0} * \sin \left( \frac{\Delta h'}{2} \right) \quad (6.16)$$

Paso 4: Calcular  $\Delta E_{2000}$ , donde  $\bar{L}$ ,  $\bar{C}$ ,  $\bar{h}$  son las medias aritméticas de los pares  $L'$ ,  $C'$  y  $h'$ .

$$\Delta E_{2000} = \sqrt{\left( \frac{\Delta L'}{K_L * S_L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C'}{K_C * S_C} \right)^2 + \left( \frac{\Delta H'}{K_H * S_H} \right)^2} + R_T * \left( \frac{\Delta C'}{K_C * S_C} \right) * \left( \frac{\Delta H'}{K_H * S_H} \right) \quad (6.17)$$

Dónde:

$$T_{\Delta E} = 1 - 0,17 * \cos(\bar{h} - 30^\circ) + 0,24 * \cos(2\bar{h}) + 0,32 * \cos(3\bar{h} + 6^\circ) - 0,20 * \cos(4\bar{h} + 63^\circ) \quad (6.18)$$

$$S_L = 1 + \frac{0,015 * (L' - 50)^2}{\sqrt{20 + (L' - 50)^2}} \quad (6.19)$$

$$S_C = 1 + 0,045 * \overline{C'} \quad (6.20)$$

$$S_H = 1 + 0,015 * \overline{C'} * T_{\Delta E} \quad (6.21)$$

$$\Delta\theta = 30 * \exp \left\{ - \left[ \frac{(\overline{h} - 275^\circ)}{25} \right]^2 \right\} \quad (6.22)$$

$$R_c = 2 * \sqrt{\frac{\overline{C'}^7}{\overline{C'}^7 + 25^7}} \quad (6.23)$$

$$R_T = - \sin(2 * \Delta\theta) * R_c \quad (6.24)$$

Para realizar el cálculo del GSI se procederá de forma similar a lo realizado en el Capítulo 5. Se evaluará cuál de los tres parámetros sufre el mayor cambio porcentual y el elegido será el utilizado en lugar del valor  $\Delta E_{2000}$ .

#### 6.2.4.2. Recuentos microbiológicos

Por último se realizó el seguimiento de la población microbiana. Este análisis se realizó para asegurar que el producto fuera inocuo para los potenciales consumidores. Los laminados deshidratados de fruta tienen características que previenen el crecimiento de las bacterias, dado que éstas, como se ve en la Tabla 6.25 (Beuchat, 1981), sólo crecen a valores de  $a_w$  mayores a 0,86. El bajo pH crea otra barrera para el crecimiento (Leistner y Gould, 2002) permitiendo que sólo los considerados acidófilos puedan reproducirse; los microorganismos que son capaces de proliferar en este medio y que por tanto se pueden encontrar en productos vegetales son los mohos y levaduras; ambos son fácilmente encontrados en alimentos donde la matriz es menos favorable para el crecimiento bacteriano por el bajo pH (5 o <5), baja humedad,  $a_w \approx 0.75$ , alto contenido de sal o azúcar y baja temperatura de almacenamiento. Por tal razón, fue éste el grupo de microorganismos seleccionado para realizar los análisis de población microbiana específicos y también se realizó un recuento de las bacterias mesófilas complementario.

**Tabla 6.25. Valores críticos de  $a_w$  para el crecimiento de microorganismos en alimentos.**

$a_w$	Bacteria	Moho	Levadura	Producto típico
-------	----------	------	----------	-----------------

0,97	<i>Clostridium botulinum</i> <i>Pseudomonas</i>	-----	-----	Carne fresca, frutas y verduras, frutas y verduras enlatadas
0,95	<i>Escherichia coli</i> <i>Clostridium perfringens</i> <i>Salmonella spp.</i> <i>Vibrio cholerae</i>	-----	-----	
0,94	<i>Clostridium botulinum</i> A,B <i>Vibrio parahemolyticus</i>	<i>Stachybotrys atra</i>	-----	Algunos quesos, carne curada (jamón), productos de panadería
0,93	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Rhizopus nigricans</i>	-----	
0,92	<i>Listeria monocytogenes</i>	-----	-----	
0,91	<i>Bacillus subtilis</i>	-----	-----	
0,9	<i>Staphylococcus aureus</i> (anaerobio)	<i>Trichotheciun roseum</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	
0,88	-----	-----	<i>Candida</i>	Leche condensada, quesos madurados, salamines, carne seca, jugo de fruta concentrado,
0,87	<i>Staphylococcus aureus</i> (aerobio)	-----	-----	
0,85	-----	<i>Aspergillus clavatus</i>	-----	
0,84	-----	<i>Byssochlamys nivea</i>	-----	
0,83	-----	<i>Penicillium expansum</i> <i>Penicillium islandicum</i> <i>Penicillium viridicatum</i>	<i>Debarymoces hansenii</i>	
0,82	-----	<i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus parasiticus</i>	-----	
0,81	-----	<i>Penicillium cyclopium</i> <i>Penicillium patulum</i>		
0,8	-----		<i>Saccharomyces bailii</i>	
0,79	-----	<i>Penicillium martensii</i>		
0,78	-----	<i>Aspergillus flavus</i>		
0,77	-----	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus ochraceous</i>	-----	Mermelada, mazapan, frutas cristalizadas, higos deshidratados, pescado salado y seco.
0,75	-----	<i>Aspergillus restrictus</i> <i>Aspergillus candidus</i>	-----	
0,71	-----	<i>Eurotium chevalieri</i>	-----	
0,7	-----	<i>Eurotium amstelodami</i>	-----	Frutas secas, licores, goma de mascar alimento para mascotas, caramelos, miel, pasta, galletas..
0,62	-----	-----	<i>Saccharomyces rouxii</i>	
0,61	-----	<i>Monascus bisporus</i>	-----	
0,6-0,2	no hay crecimiento microbiano			

Todos los procedimientos se realizaron en zonas estériles y por duplicado; con este fin se trabajó dentro de una cámara de flujo laminar para asegurar que no haya contaminación proveniente del ambiente.

Un ventilador fuerza el paso del aire en flujo laminar a través de un filtro de gran superficie (filtro HEPA, High Efficiency Particulate Absorbing) situado en la pared frontal (flujo horizontal) y que con una eficiencia del 99,999 % retiene las partículas de un tamaño superior a un cierto límite, que en este caso es de  $0,2 \mu\text{m}$  (Carlberg, 2005).

Se introdujeron cinco gramos de muestra y 45 mL de agua peptona estéril para crear una dilución de 1:10 en una bolsa de Stomacher. Esta se colocó en el Homogeneizador (Figura 6.68) durante un minuto.



**Figura 6.68. Homogeneizador Seward Stomacher 400**

El método utilizado se denomina “siembra por inmersión”: se coloca un mililitro de inóculo en una placa o caja de Petri y sobre el mismo se vierte el medio de cultivo agar YGC (yeast glucose chloramphenicol) previamente fundido en una caja y en otra el agar PCA (Plate count agar) (Anexo 3).

Se agitan las cajas y se espera a que el medio solidifique para luego incubarlo durante 5 días a  $25^{\circ}\text{C}$  en el caso de YGC y de 72 hs a  $30^{\circ}\text{C}$  para PCA. Pasado el tiempo de incubación se contaron las colonias presentes de hongos, levaduras y bacterias por separado y se calculan las unidades formadoras de colonias por gramo de la muestra analizada. Si se observan más de 10 colonias en la caja, se multiplica el número de éstas por el inverso de la dilución correspondiente.



En el caso de las cajas que contengan menos de 10 colonias (UFC) de hongos, levaduras y/o bacterias, se debe informar el número obtenido de UFC indicando la dilución correspondiente, sin trasladar el resultado a la muestra. En el caso de no encontrar colonias características de hongos, levaduras y/o bacterias, el resultado a informar es: “menos de 10 UFC/g ó bien menos de 10 UFC/mL” (sensibilidad del método). Para cualquiera de los casos citados se deberá reportar el tiempo de incubación empleado en la determinación (Velázquez, 2009)

### 6.2.5. Determinación de la vida útil

Para determinar el tiempo de vida útil que tienen los GPD, se empleará el índice global de estabilidad; se calculará para cada punto de muestreo a las tres temperaturas de ensayo un valor de GSI y luego con éstos se realizarán gráficos en función del tiempo. Se estudiarán las cinéticas de orden cero y uno para las variaciones del índice GSI. Con las constantes cinéticas se calcula el factor  $Q_{10}$  (Ec. 6.27), que relaciona la velocidad de un proceso a una temperatura  $T+10$  respecto del valor a  $T$ . Dicho factor puede emplearse para estimar la velocidad que tendría el proceso a una menor temperatura, para la cual no se midieron parámetros de calidad durante el almacenamiento (Steele, 2004).

$$Q_{10} = \frac{k_c(T+10)}{k_c(T)} \quad (6.25)$$

Los límites de los parámetros de calidad durante el almacenamiento para el cálculo del GSI se definieron para el ácido ascórbico como el valor contenido en una misma cantidad de naranja fresca (53,2 mg AA/ 100 g de muestra (U. S. Department of Agriculture, 2014)) mientras que para el color se propone la realización de un panel sensorial.

A los panelistas se les proporcionó una planilla (Figura 6.69) y las fotografías de 6 muestras almacenadas a 20°C (meses pares), dentro de una cabina acondicionada para el ensayo donde la iluminación y el Angulo de visión del panelista siempre fueran iguales (Figura 6.70). Se les solicitó que ordenaran las muestras basándose en su preferencia por el color; este ensayo del tipo selección forzada, permite mediante el método de Friedman determinar si hay diferencia significativa en la preferencia de las muestras. (Lawless y Heymann, 2010).

Ensayo de preferencia	
Nombre: _____	Fecha: _____

<p>Evaluador: # _____</p> <p>Frente a usted encontrara seis fotografías, observe y ordénelas según su preferencia de <b>color</b> para un producto a base de rosa mosqueta.</p> <p>Nota: no puede haber empate entre las muestras</p> <p>_____ más preferida</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____ menos preferida</p> <p>Gracias por su colaboración</p>
--

Figura 6.69. Planilla para realizar el ensayo de preferencia de color durante el almacenamiento.



Figura 6.70. Cabina de muestreo y presentación de las muestras a evaluar.

El análisis estadístico para resolver la prueba se realizó con el método de Friedman que se utiliza para analizar los resultados de los test de ordenación o ranking considerando que las respuestas son del tipo no paramétrico y es equivalente a un análisis de varianza sin interacciones. La ecuación de Friedman está basada en la distribución  $X^2$  (Ec. 6.26), donde  $Z$  es el número de panelistas,  $J$  el número de muestras,  $T_j$  la sumatoria de los puntajes globales de cada muestra y los grados de libertad para  $X^2$  son  $(J-1)$ .

$$x^2 = \left\{ \frac{12}{[Z * J * (J+1)]} [\sum_{j=1}^J T_j^2] \right\} - 3 * Z * (J + 1) \quad (6.26)$$

Si el valor calculado de  $X^2$  es mayor que el que se encuentra en las tablas estadísticas existirán diferencias significativas en la preferencia de las muestras.

Para definir esas diferencias se calcula el valor LSRD (“least significant ranked difference”) con la ecuación 6.27, donde  $t$  es el valor crítico de  $t$  a un  $\alpha=0,5$  y  $(J-1)$  grados de libertad.

$$LSRD = t_{student} * \sqrt{\frac{J*Z*(J+1)}{6}} \quad (6.27)$$

Para determinar las diferencias significativas entre las muestras se calculan las diferencias numéricas entre los puntajes globales; si estas resultan menores al valor del LSRD no hay diferencia, y sí las hay en caso contrario.

### 6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los componentes se mezclaron y se obtuvo la formulación control como se describe en el Capítulo 2, a ésta se le adicionó la cantidad equivalente de MBK en tres niveles 100, 500 y 1000 ppm de SO<sub>2</sub> en el producto final. Se realizaron un total de 18 experiencias de secado para obtener triplicados de cada formulación. El proceso se llevó a cabo en una estufa de vacío a 60°C mantenida a una presión de 5 kPa. El proceso se consideró terminado al alcanzar la muestra una humedad de 0,25 kg agua/ kg materia seca (equivalente a 5 horas de secado).

Las muestras se envasaron como se indica en la Figura 6.71, las que fueron almacenadas a las tres temperaturas definidas.



**Figura 6.71. Muestra de GPD envasada para el almacenamiento (0,07 m x 0,05 m).**

Una vez alcanzado el período de almacenamiento las muestras se retiraron del envase, se tomaron fotografías y se midió el color superficial de las mismas. Una fracción se congeló a -80°C para su posterior análisis de ácido ascórbico. Las muestras nunca permanecieron un período de tiempo mayor a 4 meses congeladas luego de haber salido del almacenamiento.

### 6.3.1. Contenido de ácido ascórbico

El contenido de ácido inicial para cada formulación se utilizó para normalizar los resultados, estos se graficaron comparando inicialmente las 4 formulaciones a cada temperatura (Figura 6.72, Figura 6.73 y Figura 6.74).

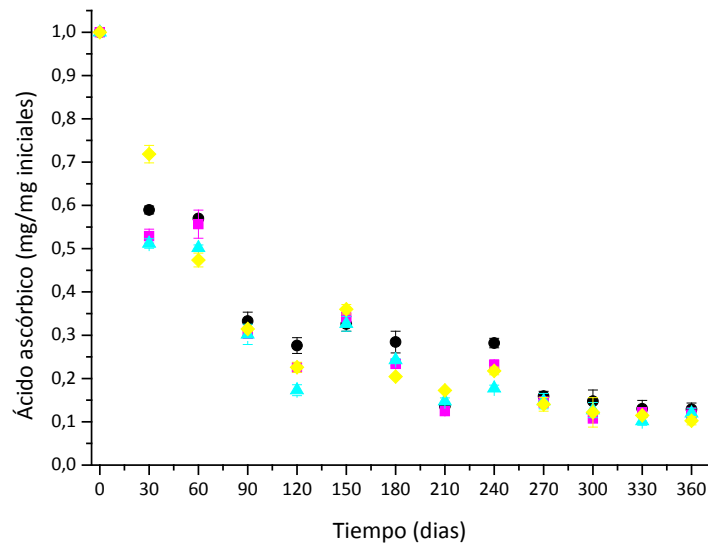


Figura 6.72. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 20°C (● control, ■ 100 ppm, ▲ 500 ppm, ◆ 1000 ppm).

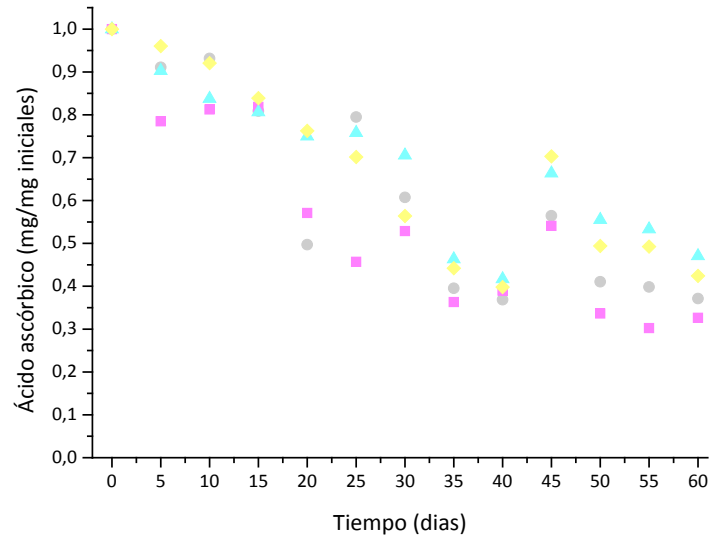


Figura 6.73. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 30°C (● control, ■ 100 ppm, ▲ 500 ppm, ◆ 1000 ppm).

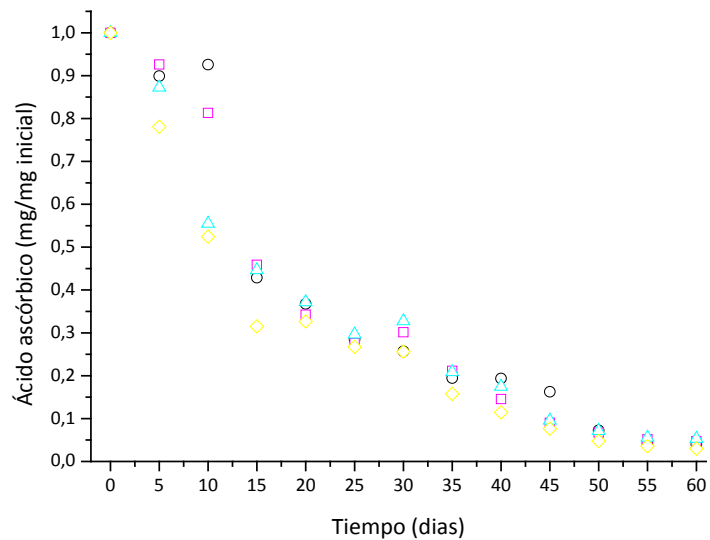
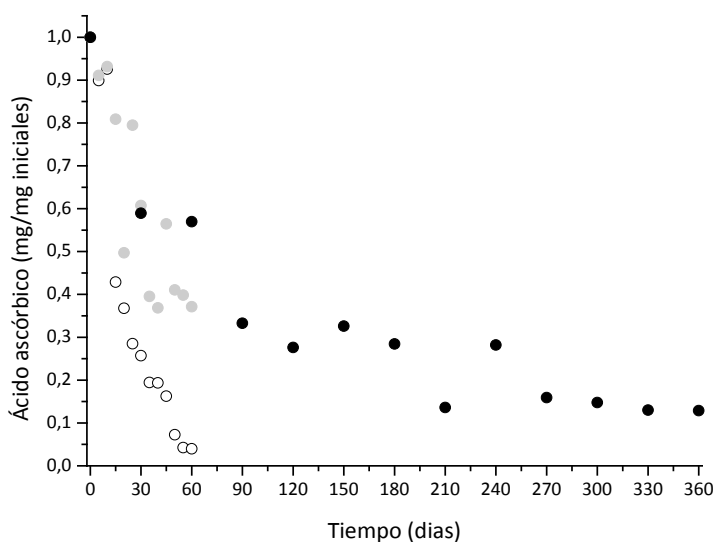


Figura 6.74. Contenido normalizado de ácido ascórbico en función del tiempo para las formulaciones almacenadas a 40°C (○ control, □ 100 ppm, △ 500 ppm, ◇ 1000 ppm).

Se realizó un ensayo de comparación de las cinéticas y se observó que para una misma temperatura no hay diferencias significativas entre las formulaciones respecto del contenido de ascórbico. Por lo tanto se resolvió utilizar los resultados de la formulación control para realizar una comparación a las tres temperaturas y los datos se muestran en la Figura 6.75. El hecho de que no se observe una influencia del MBK en el contenido de ácido ascórbico de los GDP, hace pensar que tal vez esta familia de aditivos no sea la adecuada para lograr el efecto protector buscado; sumado a que la forma de incluir el aditivo en la formulación previa a su deshidratación pueda disminuir su efecto por degradación térmica (Lewis, 1989).



**Figura 6.75. Contenido normalizado de ácido ascórbico en la formulación control para tres temperaturas de almacenamiento (●20°C, ●30°C, ○40°C).**

Se puede observar un decrecimiento pronunciado en las muestras almacenadas a 30 y 40°C reduciendo el contenido de ascórbico a un 37 y 4% al final del almacenamiento respectivamente; mientras que en las muestras almacenadas a 20°C la retención fue del 57% luego de dos meses de almacenamiento, 28% luego de seis meses y del 13% al final del almacenamiento de un año. Para evaluar si la retención era aceptable contra frutos que se consideran fuente de vitamina C, se compararon los valores obtenidos y se observó para los GDP sin MBK almacenados a 20°C, un contenido de AA 1,7 veces mayor que el de la misma cantidad de naranja fresca luego de seis meses de almacenamiento y apenas un 20% menos luego de un año de almacenamiento.

### 6.3.2. Color superficial

Para la variación del parámetro color se realizaron los gráficos de la diferencia de color durante el almacenamiento comparando las cuatro formulaciones para cada temperatura de almacenamiento (Figura 6.76, Figura 6.77 y Figura 6.78).

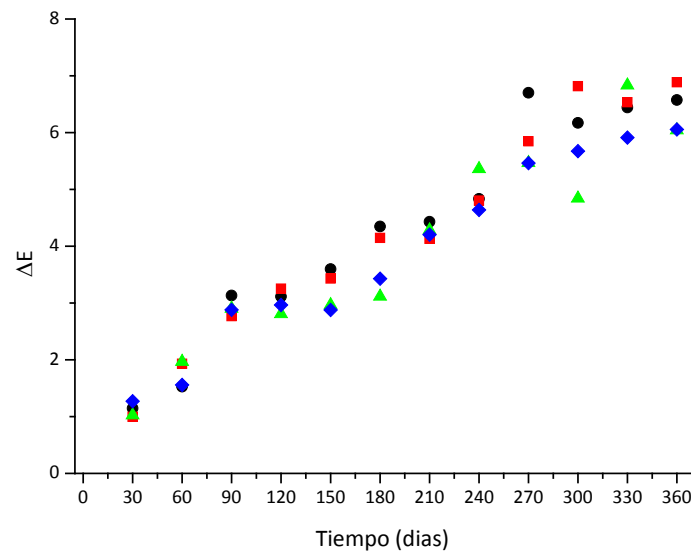


Figura 6.76. Variación del color durante el almacenamiento a 20°C (● control, ■ 100 ppm, ▲ 500 ppm, ◆ 1000 ppm).

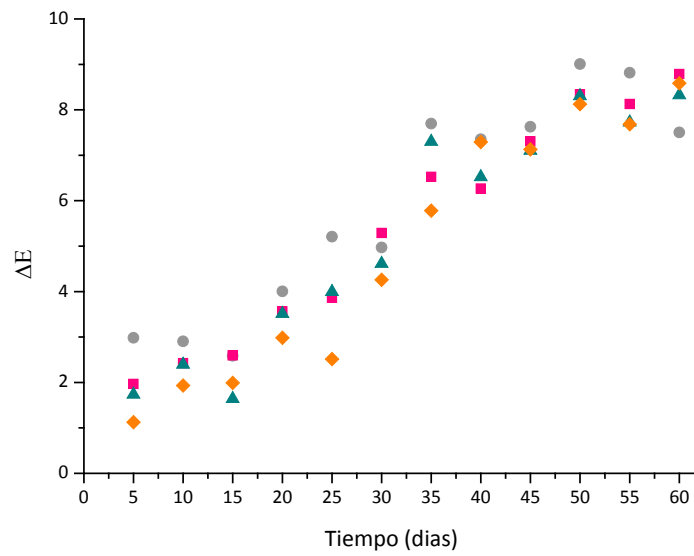


Figura 6.77. Variación del color durante el almacenamiento a 30°C (● control, ■ 100 ppm, ▲ 500 ppm, ◆ 1000 ppm).

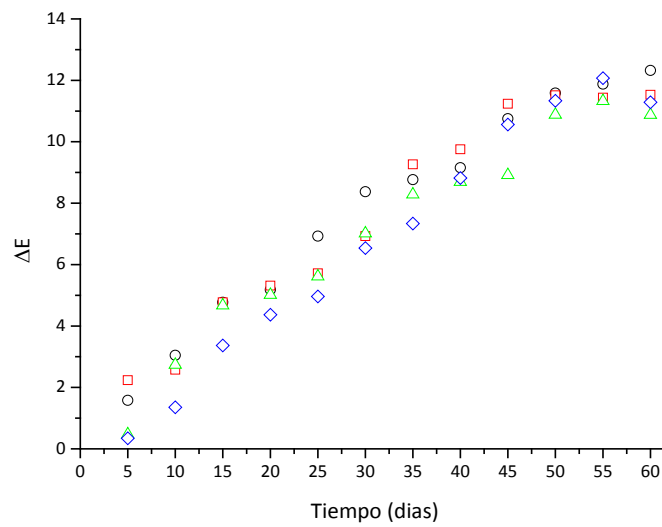


Figura 6.78. Variación del color durante el almacenamiento a 40°C (○ control, □ 100 ppm, △ 500 ppm, ◇ 1000 ppm).

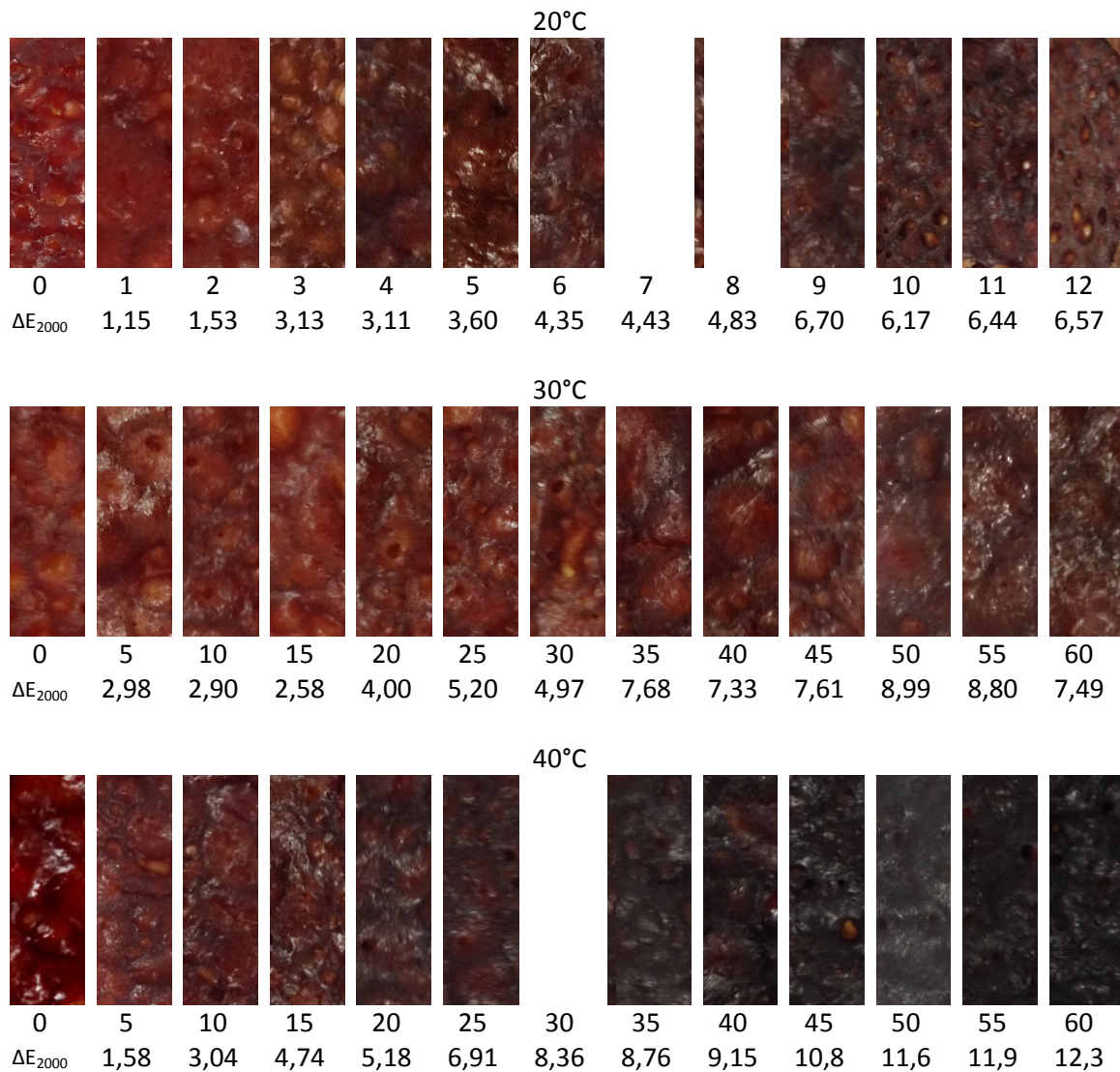


Se realizó un análisis estadístico del tipo F-test y se observó que no hay variaciones significativas en el color entre las formulaciones, por lo que se consideró la formulación control para comparar entre las temperaturas, en las Figura 6.79 se observan las fotografías de las muestras y el valor  $\Delta E_{2000}$  correspondiente.

Para definir el tiempo de vida útil de los GPD se utilizara el índice GSI y para ello se determinó cual fue el parámetro de color que más cambio al final del almacenamiento, se utilizó la ecuación 5.7 y los resultados se muestran en la Tabla 6.26.

**Tabla 6.26. Variación de los parámetros de color durante el almacenamiento.**

Almacenamiento		$C_i$	$C_f$	Cambio %
<b>20°C</b>	L*	31,63±0,54	28,57±1,26	3%
	C*	25,07±1,53	13,10±1,61	20%
	h*	57,81±1,80	52,83±1,39	1%
<b>30°C</b>	L*	34,56±0,95	28,94±0,40	6%
	C*	27,72±0,42	15,22±1,13	21%
	h*	54,27±0,39	55,76±0,92	1%
<b>40°C</b>	L*	31,13±0,17	24,97±0,47	6%
	C*	22,52±1,11	5,02±0,70	29%
	h*	57,47±1,98	59,61±1,39	1%



**Figura 6.79. Variación de color durante el almacenamiento a 20, 30 y 40°C de la formulación control.**

Al igual que durante el secado, la cromaticidad  $C^*$  fue la que más cambió disminuyendo su valor, la luminosidad también sufrió una disminución pero no tan marcada y teniendo un porcentaje de cambio similar al sufrido durante el proceso de secado y finalmente el ángulo hue varió muy poco. Esto se nota al ver en las fotografías que el tono rojizo-naranja casi no varía, el brillo se pierde un poco y el color es menos intenso al final del almacenamiento.

### 6.3.3. Recuentos microbiológicos

A pesar de las características del laminado (bajo pH y  $a_w$  intermedia), se realizó un análisis para determinar la posible existencia de microorganismos en los GPD. Muestras de las cuatro formulaciones se almacenaron envasadas a 20°C y se muestrearon al inicio y a los 3, 6 y 12

meses. Para las placas sembradas en el agar PCA los recuentos fueron menores a 10 UFC/ por ml en una dilución 1:10 de los GPD, siendo igual para todas las formulaciones. Durante el almacenamiento este resultado no varió, por tanto se consideró que el producto bajo las condiciones de almacenamiento probadas no tuvo crecimiento de bacterias.

Para el caso de los mohos y levaduras al inicio del ensayo los recuentos fueron menores a 10 UFC/ g en una dilución 1:10 para todas las formulaciones analizadas; estos valores son muy bajos y no sobrepasaron el valor admitido para alimentos deshidratados que es de unas 1000 UFC/ g, según Greensmith (1998). Durante el almacenamiento estos valores tampoco cambiaron.

De los resultados obtenidos al realizar el seguimiento microbiológico se puede concluir que el producto es una matriz que por sus características de pH, humedad, contenido de sólidos solubles y  $a_w$ , limita el crecimiento de los microorganismos y que el material de envase protegió el producto de tal manera que luego de un año de almacenamiento los recuentos no aumentaron.

#### 6.3.4. Tiempo de vida útil

Con los resultados individuales para cada parámetro de calidad estudiado, se decidió que la formulación control, que no contiene el aditivo MBK es la que se analizará para determinar la vida útil de los GPD a las tres temperaturas de almacenamiento.

El ácido ascórbico se va expresar en términos de la retención y como se explicó en los materiales y métodos el límite para éste parámetro será cuando el contenido alcance un valor de 53,2 mg/100 g muestra, que transformándolo en porcentajes se tiene para la temperatura de 20°C una retención del 16% luego de un año, para 30°C 37% y para 40°C el 19% luego de dos meses. Para el color se calculó que el parámetro que más varió fue C\* para todas las temperaturas de almacenamiento y el límite se obtuvo del ensayo sensorial, donde 50 panelistas organizaron las muestras según la preferencia del atributo color.

Los resultados para las muestras correspondientes a los meses pares del almacenamiento a 20°C se decodificaron y se realizaron los cálculos de los puntajes globales obtenidos por cada muestra, para aplicar el método de Friedman. A fines de determinar la preferencia se utilizaron los resultados resumidos en la Tabla 6.27

Tabla 6.27. Resultados del panel sensorial de preferencia de color.

Parámetros de la ecuación 6.26	Valor	
<b>Z (número de panelistas)</b>	50	
<b>J (número de muestras)</b>	6	
<b>T<sub>j</sub> (puntajes globales de cada muestra)</b>	2 meses	71
	4 meses	96
	6 meses	173
	8 meses	192
	10 meses	239
	12 meses	279
<b><math>\chi^2</math> calculado</b>	184,35	
<b><math>\chi^2</math> tablas estadísticas</b>	11,07	

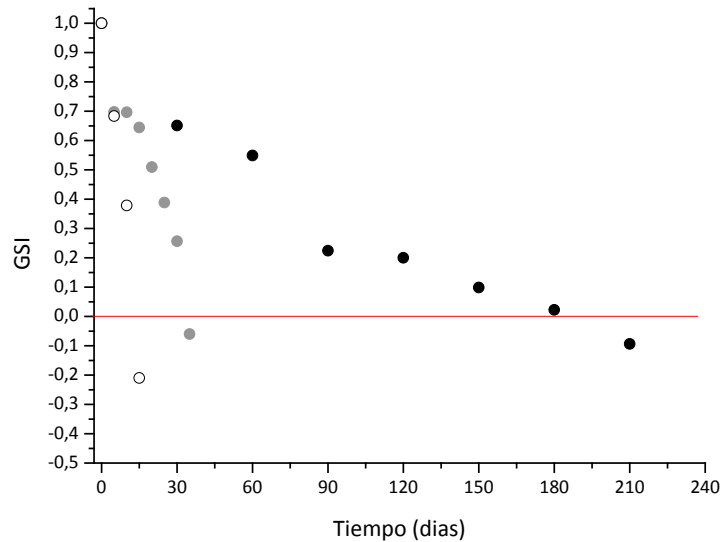
Los puntajes globales muestran que hay una preferencia por el color de las muestras al principio del almacenamiento. Al calcular el valor  $\chi^2$  este es mucho mayor que el que se encuentra en las tablas estadísticas, por lo que existen diferencias significativas entre la preferencia de las muestras. Se calculó entonces el LSRD teniendo este un valor de 37,69, las muestras se diferenciaron estadísticamente como se muestra en la Tabla 6.28

Tabla 6.28. Preferencia del atributo color

Muestra	Puntaje global	Diferencia estadística
<b>2 meses</b>	71	a
<b>4 meses</b>	96	a
<b>6 meses</b>	173	b
<b>8 meses</b>	192	b
<b>10 meses</b>	239	c
<b>12 meses</b>	279	d

De este análisis se estableció que al no existir diferencias significativas hasta el cuarto mes y que para el sexto mes si la hay, el límite del parámetro color sería el valor de C\* en el tiempo intermedio de 5 meses el cual tiene un valor de 17,94±0,098.

Se calcularon los valores del índice GSI para cada tiempo de almacenamiento considerando a  $\alpha_{AA}=\alpha_{C^*}=0,5$ , es decir los dos parámetros de calidad tienen la misma importancia. El valor de GSI se graficó en función del tiempo de almacenamiento para cada una de las temperaturas (Figura 6.80)



**Figura 6.80. Variación del GSI durante el almacenamiento (●20°C, ●30°C, ○40°C).**

Se observa que el valor de GSI decrece rápidamente a mayores temperaturas y es lo esperable por tratarse de almacenamientos acelerados, se observa que para el valor de GSI=0 se ha alcanzado el límite de calidad establecido, por lo que se define ese tiempo como el tiempo de vida útil del GPD almacenado a esa condición (Tabla 6.29)

**Tabla 6.29. Tiempo de vida útil de los GPD a base de rosa mosqueta.**

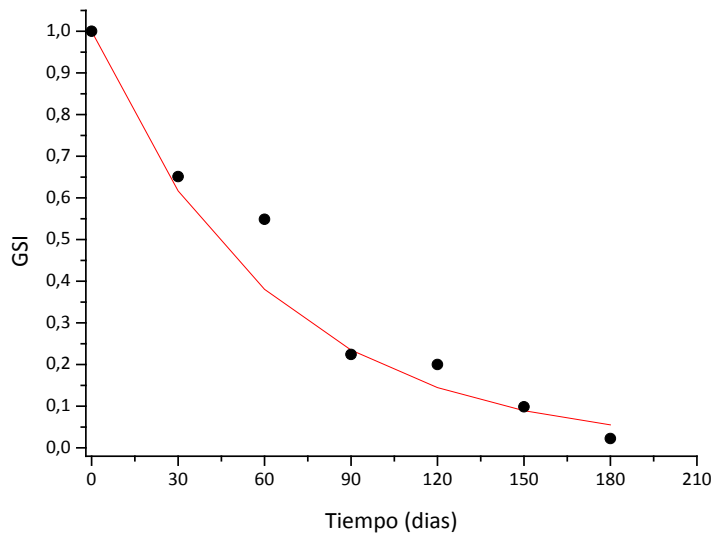
Almacenamiento	Tiempo de vida útil
20°C	180 días
30°C	30 - 35 días
40°C	10 - 15 días

A los datos obtenidos de GSI, se les ajustaron modelos matemáticos de orden cero y uno obteniéndose los resultados de la Tabla 6.30.

**Tabla 6.30. Ajuste de las cinéticas de orden cero y uno para el valor GSI durante el almacenamiento.**

Temperatura	Modelo	GSI <sub>i</sub>	k <sub>cGSI</sub>	r <sup>2</sup>
20°C	Lineal	1,00±0,00	0,0063±0,0005	0,862
	Exponencial	1,00±0,00	0,0139±0,0011	0,972
30°C	Lineal	1,00±0,00	0,0252±0,0016	0,900
	Exponencial	1,00±0,00	0,0379±0,0034	0,917
40°C	Lineal	1,00±0,00	0,0624±0,0003	0,985
	Exponencial	1,00±0,00	0,0888±0,0073	0,998

En el caso de todos los almacenamientos el modelo que mejor ajustó fue el exponencial, con los valores de las constantes cinéticas a 30 y 40°C se calculó el factor Q<sub>10</sub> con la ecuación 6.25 y se obtuvo un valor de 2,34. Para validar esta aproximación se calculó una constante cinética teórica para 20°C cuyo valor fue de 1,61x10<sup>-2</sup>. Este valor se sustituyó en el modelo exponencial y los datos calculados y experimentales se graficaron en función del tiempo (Figura 6.81) un análisis estadístico con la función compare data set del programa Origin (OriginLab, 2013) dio como resultado que no existe una diferencia significativa entre los datos, por lo que el valor de Q<sub>10</sub> obtenido con los almacenamientos acelerados sería apropiado para predecir la variación de la calidad de los GPD de rosa mosqueta.



**Figura 6.81. Comparación de los valores de GSI experimentales y calculados a 20°C (●experimental, - predicho).**

Entendiendo que actualmente muchos consumidores de alimentos funcionales buscan productos libres de aditivos se pensó en la posibilidad de almacenar los GPD en condiciones de refrigeración para extender su vida útil. Con el factor  $Q_{10}$  se predijo una constante cinética de 0,00594 para una temperatura de 10°C, que al ser sustituida en el modelo exponencial da un tiempo de vida útil de aproximadamente de un año y medio. Es decir, se puede lograr una extensa vida útil refrigerando el gel péctico deshidratado de rosa mosqueta.

# **CAPÍTULO 7**

## **COSTOS DE PRODUCCIÓN**



## 7.1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de productos, como parte de los trabajos de investigación enfocados a la transferencia tecnológica a la pequeña, mediana o gran industria, debe incorporar un costo estimativo del producto en cuestión. Los costos considerados serán los necesarios para la puesta en marcha de un emprendimiento que pueda enmarcarse dentro de los requisitos de un programa conocido como “Capital Semilla”. Este, por medio del Ministerio de Industria de la Nación otorga préstamos de honor a tasa 0% durante 5 años a los proyectos ganadores de un concurso que tiene por objetivo promover y fortalecer las economías regionales, impulsando proyectos productivos que incorporen innovación, diseño, impacto regional o que presenten alto valor agregado en origen y que pertenezcan a las cadenas de valor priorizadas en el Plan Estratégico Industrial Argentina 2020 correspondientes a los siguientes sectores: Cuero, Calzado y Marroquinería; Automotriz y Autopartista; Medicamentos; Maquinaria Agrícola; Materiales de Construcción; Bienes de Capital; Textiles y Confecciones; Alimentos; Madera, Papel y Muebles; y Software (Industria, 2015).

Dado que en la Argentina no existen hasta el momento empresas que produzcan los GPD, se propondría enmarcar el desarrollo de geles pécticos deshidratados en la categoría B que hace referencia a la puesta en marcha de un proyecto, la cual otorga hasta PESOS SESENTA MIL (\$ 60.000), para ser invertidos en: activos fijos (maquinarias, equipos, mobiliario), activos intangibles (marcas, patentes) y capital de trabajo (insumos, materia prima, mano de obra tercerizada).

Por definición los costos de producción (también llamados costos de operación) son los gastos necesarios para mantener un proyecto, línea de procesamiento o un equipo en funcionamiento. En una compañía estándar, la diferencia entre el ingreso (por ventas y otras entradas) y el costo de producción indica el beneficio bruto. Los costos de producción pueden dividirse en dos grandes categorías: (1) directos o variables, o proporcionales a la producción como la materia prima, y (2) los costos indirectos, también llamados fijos, independientes de la producción, tales como los impuestos que paga el edificio. La suma de estos costos será el costo total, el cual puede dividirse por la producción para determinar el costo unitario (Ec. 7.1 y 7.2) (Sapag Chain y Sapag Chain, 1995; Zugarramurdi y col., 1998)

$$costo_{total} = costo_{fijo} + costo_{variable} \quad (7.1)$$

$$costo_{unitario} = \frac{costo_{total}}{producción} \quad (7.2)$$

## 7.2. MATERIALES Y MÉTODOS

La descripción detallada del proceso de obtención de los geles pécticos deshidratados se encuentra en el Capítulo 4 apartado 4.2.3. La base de cálculo para el proceso productivo será de un año, lo que equivale a un total de 245 días de trabajo (para el período 1/1/2015 a 31/12/2015) (workingdays.org, 2015).

### 7.2.1. Costos fijos

Los costos fijos para la puesta en marcha de un proceso de elaboración de GPD están definidos como:

$$costo_{fijo} = costo_{equipos} + costo_{amortización} + costo_{mantenimiento} + costo_{mano\ de\ obra} \quad (7.3)$$

La Tabla 7.31. Resume las características técnicas relevantes al consumo energético para los equipos utilizados en el desarrollo de la presente tesis y se toman como base para el montaje de una pequeña empresa. Se incluye en este listado el *freezer* donde se almacenó congelada la pulpa de rosa mosqueta antes de su uso en la elaboración de la formulación, que aunque no es un equipo que se utiliza para el proceso de secado, sí genera un consumo energético en la etapa previa a éste.

Tabla 7.31. Descripción equipos utilizados en la producción de GPD.

EQUIPO (marca)	CARACTERÍSTICA	POTENCIA (W)	PRECIO (pesos)
<b>Freezer (GAFA)</b>	Modelo Eternity L, horizontal	165	2400
<b>Balanza (OHAUS)</b>	Modelo PA1502, granataria hasta 1,5 kg	4	3500
<b>Estufa de secado (Arcano)</b>	Modelo 6020, control digital de temperatura	400	7600
<b>Bomba de vacío (Vacuubrand)</b>	Modelo PC511NT, control automático de la presión	180	19900
<b>Termoselladora (Lipari)</b>	Modelo C300, graduación variable de temperatura	300	300

El consumo energético del *freezer* se consideró como el estipulado por el fabricante en 360 kWh/año de operación.

Los costos de mantenimiento se calcularon como el 1,5% del costo total de los equipos y la amortización se calculará con la ecuación 7.5

$$costo_{amortización} = \frac{costo_{equipo} - valor_{residual}}{n} \quad (7.5)$$

Donde n es el periodo de 10 años de depreciación estimada de los equipos al cabo del cual el equipo puede venderse a un valor residual, que para este caso se estimó como cero.

La mano de obra requerida se calculará en función de las horas totales de producción, para un operario (técnico calificado) con un salario de 63,06 pesos/hora brutos (Consejo Nacional del Empleo, 2014).

### 7.2.2. Costos variables

Los costos variables se generaran por la obtención de las materias primas, el costo fabril (electricidad, agua, gas) requeridos para elaborar una cantidad definida de producto (Ec. 7.6).

$$costo_{variable} = costo_{materia\ prima} + costo_{fabril} \quad (7.6)$$

En la Tabla 7.32 se especifica el precio de las materias primas requeridas para la elaboración de la formulación, todos ellos actualizados al mes de Marzo de 2015.

**Tabla 7.32. Precio insumos utilizados para la elaboración de GPD.**

MATERIA PRIMA	PRECIO
<b>Pulpa de rosa mosqueta</b>	8 pesos/kg
<b>Sacarosa</b>	10 pesos/kg
<b>Ácido cítrico</b>	20 pesos/kg
<b>Sucralosa</b>	560 pesos/kg
<b>Envase</b>	26,61 pesos/kg

El costo fabril debido a la electricidad se calculará con las tarifas del mes de Marzo de 2015 provistos por la empresa distribuidora de energía en la ciudad de La Plata (EDELAP, 2015), considerando si la elaboración del producto se realiza en una zona residencial (Tabla 7.33.).

**Tabla 7.33. Importes al consumo energético**

IMPORTE	COSTO
<b>Consumo fijo</b>	18,02 pesos (bimestral) 20 pesos alumbrado público (bimestral)
<b>Consumo variable</b>	0,4350 pesos /kWh
<b>Subsidio</b>	100 %
<b>Subsidio al consumo</b>	-0,3280 pesos /kWh
<b>Impuestos</b>	44,16 % sobre el consumo

Por la modificación a la resolución de convergencia tarifaria Nación-Provincia SSP N° 5/14, se realiza un descuento adicional al consumo sin subsidio del 17%.

## 7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.3.1. Costos fijos

Para poner en marcha y mantener operativa la empresa durante un año (245 días) los costos fijos se calcularon con la ecuación 7.3 y la información de la Tabla 7.1.

$$\text{costo}_{\text{equipo}} = 33700 \text{ pesos} \quad (7.7)$$

$$\text{costo}_{\text{amortización}} = \frac{33700 \text{ pesos}}{10 \text{ años}} = 3370 \text{ pesos/año} \quad (7.8)$$

$$\text{costo}_{\text{mantenimiento}} = 33700 \text{ pesos} * 1,5\%/\text{año} = 505,5 \text{ pesos/año} \quad (7.9)$$

$$\text{costo}_{\text{mano de obra}} = 123597,6 \text{ pesos/año} \quad (7.10)$$

En el caso del programa capital semilla la mano de obra se considerara nula para el primer año ya que se espera que el joven emprendedor sea quien realice las acciones correspondientes a los procesos productivos.

Teniendo entonces un costo fijo para el primer año de operación de

$$\text{costo}_{\text{fijo}} = 33700 \text{ pesos} + 3370 + 505,5 + 0 = 37575,5 \text{ pesos} \quad (7.11)$$

### 7.3.2. Costos variables

Si se considera la base de cálculo de un año de producción, se tendrán entonces que considerar los consumos energéticos de los equipos en función del tiempo de uso y de las materias primas para hacer la formulación. Por cada batch o lote de secado en la escala estudiada se pueden obtener 0,091 kg de producto final. Se presenta un detalle del tiempo y de la energía consumida para el secado en la Tabla 7.34.

Tabla 7.34. Consumo energético para un batch de secado.

EQUIPO	HORAS DE USO	ENERGÍA CONSUMIDA
<b>Balanza (OHAUS)</b>	0,5	2 Wh
<b>Estufa de secado (Arcano)</b>	5,5	2000 Wh
<b>Bomba de vacío (Vacuubrand)</b>	5	900 Wh
<b>Termoselladora (Lipari)</b>	0,09	27Wh
<b>Total</b>	5,6	2929 Wh

El tiempo de proceso por batch se obtiene al sumar el tiempo requerido por cada operación, con la consideración de que algunas de las operaciones se realizan en simultáneo como se describe en la Tabla 7.35.

Tabla 7.35. Distribución de los tiempos de operación durante el secado.

OPERACIÓN	1	2	3	4	5	6	7
<b>Pesado de las muestras</b>	■						
<b>Energía térmica de la estufa</b>	■	■	■	■	■	■	
<b>Generación de vacío</b>	■	■	■	■	■	■	
<b>Empaque de las muestras</b>						■	

Si se trabajan 245 días, en un franja de ocho horas, se tiene que el operario realizará 350 procesos de secado y la producción anual sería de 31,85 kg, La cantidad de materia prima requerida se detalla en la Tabla 7.36., para un batch de producción y para la masa final de producto luego de un año de producción.

Tabla 7.36. Cantidad de insumos requerida para la elaboración de GPD.

INSUMO	CANTIDAD POR BATCH	CANTIDAD PARA UN AÑO DE PRODUCCIÓN
<b>Pulpa de rosa mosqueta</b>	0,1871 kg	65,485 kg
<b>Sacarosa</b>	0,0504 kg	17,64 kg
<b>Ácido cítrico</b>	0,0024 kg	0,84 kg
<b>Sucralosa</b>	$1,2 \times 10^{-4}$ kg	0,042 kg
<b>Envase</b>	24 rectángulos de 0,12 x 0,06 m Peso individual (0,002 kg)	8400 rectángulos de 0,12 x 0,06 m Peso total (16,8 kg)

Tenemos entonces con los datos de las Tablas 7.2 y 7.5., que los costos de materia prima son:

$$\text{costo}_{\text{materia prima}} = (8 * 65,489)_{\text{pulpa}} + (10 * 17,64)_{\text{sacarosa}} + (20 * 0,84)_{\text{ácido}} + (560 * 0,042)_{\text{sucralosa}} + (26,61 * 16,8)_{\text{envase}} = 1187,68 \text{ pesos} \quad (7.12)$$

El consumo en energético anual sería de 1795,21 kWh, por lo que el monto correspondiente para los costos fabriles será de:

$$\begin{aligned} \text{costo}_{\text{fabril}} = & (18,02 * 6 + 20 * 6)_{\text{consumo fijo}} + (1385,15 * 0,4350)_{\text{consumo variable}} - \\ & (830,66 * 0,17)_{\text{convergencia}} + (1385,15 * -0,3280)_{\text{subsidio}} = 235,12 + \\ & (235,12 * 0,4416)_{\text{impuestos}} = 338,94 \text{ pesos} \end{aligned} \quad (7.13)$$

$$\text{costo}_{\text{variable}} = 1187,68_{\text{materia prima}} + 338,94_{\text{fabril}} = 1526,62 \text{ pesos} \quad (7.14)$$

### 7.3.3. Costo total y punto de equilibrio

Bajo las premisas del programa estudiado, después del primer año se debe empezar a regresar parte del préstamo por lo que se hace necesario definir el precio de venta y el punto de equilibrio de la producción para generar una ganancia que permita realizar dicho pago. En este caso el préstamo sería de 40000 pesos y su devolución se hace a cuotas fijas anuales de 10000 pesos, ya que el préstamo se paga a partir del segundo año. El costo de los equipos se considera entonces como una compra a cuotas fijas sin interés por lo que el costo fijo del primer año sería de 3875,5 pesos equivalentes a la amortización y los gastos por mantenimiento.

El costo total y unitario para el primero año sería entonces de:

$$\text{costo}_{total} = 3875,5_{fijo} + 1526,62_{variable} = 5402,12 \text{ pesos} \quad (7.15)$$

$$\text{costo}_{unitario} = \frac{5402,12 \text{ pesos}}{8400 \text{ unidades}} = 0,64 \text{ pesos/unidad} \quad (7.16)$$

El costo variable por unidad (CVU) producida será de 0,18 pesos, si se considera el sector del mercado donde se quiere introducir el producto el precio de venta sería de 3 pesos, por lo que el punto de equilibrio de la producción se calcularía como:

$$\text{punto de equilibrio} = \frac{\text{costo fijo}}{\text{precio venta} - \text{costo variable unitario}} = \frac{3875,5}{3 - 0,18} = 804 \text{ unidades} \quad (7.17)$$

Se obtendría entonces que las ganancias para el primer año estarían dadas por la diferencia de los costos totales y el ingreso por ventas del producto siendo en este caso de 19797,9 pesos, una proyección a 5 años que es el tiempo otorgado para el uso del "Capital Semilla" con un incremento de los costos variables y el precio de venta del 20% anual darían los resultados de la Tabla 7.37.



**Tabla 7.37. Resumen de los costos de producción**

AÑO	C. FIJO	C. VARIABLE	C. TOTAL	CU	CVU	PV	PE	GANANCIA
1	3875,5	1526,6	5402,1	0,64	0,18	3,00	1375	19797,9
2	12300,5	1831,9	14132,4	1,68	0,22	3,60	3637	16107,6
3	12300,5	2198,3	14498,8	1,73	0,26	4,32	3031	21789,2
4	12300,5	2638,0	14938,5	1,78	0,31	5,18	2526	28607,1
5	12300,5	3165,6	15466,1	1,84	0,38	6,22	2105	36788,6

Se observó que el mayor costo en todo el proceso es el de la bomba de vacío, por lo que se analizó la situación económica si se comprara una bomba de origen nacional (Dosivac DVR II 3A) que tiene un valor de venta en el mercado de 3650 pesos, esto disminuiría el valor del préstamo a 25000 pesos, por tanto un nuevo cálculo de los costos arrojó los resultados resumidos en la Tabla 7.38.

**Tabla 7.38. Resumen de los costos de producción con una bomba de vacío de origen argentino.**

AÑO	C. FIJO	C. VARIABLE	C. TOTAL	CU	CVU	PV	PE	GANANCIA
1	2006,75	1526,6	3533,4	0,42	0,18	3,00	712	21666,6
2	8256,8	1831,9	10088,7	1,20	0,22	3,60	2441	20151,3
3	8256,8	2198,3	10455,1	1,24	0,26	4,32	2035	25832,9
4	8256,8	2638,0	10894,7	1,30	0,31	5,18	1695	32650,9
5	8256,8	3165,6	11422,3	1,36	0,38	6,22	1413	40832,4

Este cambio aumentaría las potenciales ganancias al comprar la bomba de origen nacional, lo que permitiría comprar más equipamiento para aumentar la producción en un menor tiempo.

# CONCLUSIONES

## CAPÍTULO 1

Mediante las técnicas descritas fue posible caracterizar la pulpa de rosa mosqueta, determinando la composición de macrocomponentes y parámetros fisicoquímicos, que servirán de base para el desarrollo de una formulación con el objetivo de transformarla en un gel péctico deshidratado, entre ellos la  $a_w=0,977$ ,  $pH=3,75$ , contenido de pectina de  $3,92 \text{ kg de AG/ 100 kg de pulpa seca}$  y sólidos solubles de  $14^\circ\text{Brix}$ .

Se cuantificó el contenido de ácido ascórbico inicial, que será utilizado como parámetro de calidad a lo largo del proceso y posterior almacenamiento de los productos desarrollados en este trabajo de tesis.

## CAPÍTULO 2

Se elaboró una formulación mediante el seguimiento de parámetros físicos que permitió la obtención de GPD en condiciones de secado de  $60^\circ\text{C}$  en estufa de aire caliente. Mediante pruebas sensoriales se definió que una concentración de sucralosa de  $0,109\% \text{ (p/p)}$  en geles pécticos deshidratados de rosa mosqueta, resulta adecuada para impartir un nivel de dulzor percibido como ideal por los consumidores frecuentes de mermeladas de fruta. Por tanto se estableció la formulación como  $77,95\%$  de pulpa de rosa mosqueta,  $21\%$  de sacarosa,  $1\%$  de ácido cítrico y  $0,05\%$  de sucralosa.

## CAPÍTULO 3

Se obtuvieron las isotermas de desorción por dos metodologías (gravimétrica e higrométrica). Al comparar las curvas de los dos métodos se observó que los contenidos de humedad a elevadas actividades de agua eran similares, mientras que para actividades de agua menores, los resultados del método higrométrico fueron inesperados y poco representativos de la muestra estudiada, estando más vinculados con la humedad relativa del cuarto donde se realizó el ensayo. En el caso de las determinaciones gravimétricas ese comportamiento no se observó, ya que las muestras tuvieron un periodo de equilibrio prolongado (15-60 días). Por tanto, no se recomienda el método higrométrico para  $a_w$  menores a  $0,6$  en este tipo de productos. Para ese rango se recomienda estimar el  $a_w$  con el valor del contenido de humedad

y un modelo matemático de equilibrio sorcional ajustado a datos del método estático gravimétrico.

Las isotermas de desorción para la formulación a base de rosa mosqueta tuvieron una forma de "J" correspondiente a la curva tipo III en la clasificación BET. Se encontró que el modelo de GAB fue el más adecuado para ajustar los datos en el rango de temperaturas estudiado.

Se determinó que existe un efecto de la temperatura en las isotermas de desorción, por lo que se calculó, mediante una forma de la ecuación de Clausius-Clapeyron, el calor neto isostérico  $q_s$  para varias humedades de equilibrio y posteriormente el calor isostérico de sorción  $Q_s$  para la formulación propuesta para la obtención de geles pécticos deshidratados a base de rosa mosqueta. Este valor tiene importancia práctica porque se relaciona con la demanda energética del secado.

## CAPÍTULO 4

Se obtuvo que el secado SA a 40 y 50°C no permitió la obtención del producto deseado (no llegó a la humedad de formación del gel en un tiempo razonable), al igual que el secado SV a 40°C. A las otras condiciones de secado sí fue posible obtener un producto con las características físicas deseadas en un rango de tiempo de 3 a 8,5 horas.

Las características de la macro y microestructura cambiaron debido al tipo de secado y no a la temperatura. Se observó una superficie más lisa y estructura menos porosa para los productos obtenidos por secado SA y una estructura aireada y superficialmente rugosa para el producto obtenido por el secado SV.

El uso de una solución analítica para la transferencia de materia en una placa plana infinita durante el proceso de secado, permitió calcular el coeficiente de difusividad para el sistema y un parámetro indicativo de la bondad de ajuste. Los valores calculados reprodujeron satisfactoriamente la forma de la curva experimental para SA, constituyendo para SV un sistema predictivo práctico aunque no riguroso. Esto pudo deberse a varias causas, como perturbación del sistema a vacío al hacer cada pesada y la coexistencia de distintos mecanismos de migración de agua, como ebullición y difusión de vapor, flujo producido por gradientes de presión total, entre otros.

## CAPÍTULO 5

Luego de analizar el porcentaje de retención del ácido ascórbico durante el secado se observó que aunque a mayor temperatura hay una mayor velocidad de disminución inicial, el valor final es muy similar, siendo las condiciones de 60°C y vacío las que permitieron tener la mayor retención, igual al 60,45%. La cinética de reducción del ácido ascórbico durante el secado siguió una reacción de primer orden. El efecto de la temperatura fue determinado por la Energía de activación  $E_a$  de 52,28 kJ/mol para SA y de 44,67 kJ/mol para SV.

Los tres parámetros de color superficial disminuyeron con el secado siendo la cromaticidad  $C^*$  la que más varió. Se analizó entonces este parámetro y se observó que tiene un comportamiento similar a la reducción del ácido ascórbico, que a mayor temperatura disminuye más rápido. No obstante, al final del secado no se establece una diferencia significativa en la cromaticidad debida al tipo de proceso o temperatura utilizada. Así, para seleccionar el mejor proceso de obtención de los GPD a base de rosa mosqueta, se realizó un panel sensorial y los resultados del mismo no fueron concluyentes. Por tanto, se empleó el cálculo del índice GSI que utiliza los dos parámetros de calidad seleccionados permitiendo ahora encontrar que el secado a vacío a una temperatura de 60°C por un tiempo de 300 minutos es el que conduce a una mayor calidad en el producto desarrollado.

## CAPÍTULO 6

Para las concentraciones de metabisulfito de potasio utilizadas, no se encontró una diferencia significativa de este aditivo sobre la retención del ácido ascórbico ni en la variación de color expresada como  $\Delta E_{2000}$ , durante el almacenamiento convencional y acelerado. Por tanto, se considera que este aditivo no es útil en la mezcla con la formulación de los GPD para mejorar la retención de ascórbico, ni para conservar el color.

El tiempo de vida útil para los GPD de rosa mosqueta se estableció en 6 meses a una temperatura de 20°C utilizando el índice de estabilidad global

El factor  $Q_{10}$  calculado con las constantes cinéticas ajustadas a datos de almacenamiento acelerado (30 y 40°C) da 2,34 y resulta apropiado para estimar la variación de la calidad de los GPD de rosa mosqueta a 20°C, temperatura para la que también se midieron datos experimentales, lo que permitió validar este procedimiento. Al utilizar este valor de  $Q_{10}$  para

simular la vida útil a una temperatura de refrigeración (10°C) con el índice GSI, se encontró un valor de aproximadamente un año y medio de los GPD a base de rosa mosqueta por lo que la combinación de deshidratación y refrigeración extiende enormemente la vida útil del producto y se recomienda para alimentos ricos en ácido ascórbico

## **CAPÍTULO 7**

La realización del estudio económico preliminar enfocado en el costo de producción para la puesta en marcha de un emprendimiento a pequeña escala de producción de geles pécticos a base de rosa mosqueta se enmarcó dentro del programa “Capital Semilla”. Se observó que con la capacidad productiva de los equipos utilizados en el laboratorio es posible lograr una ganancia que permita devolver el valor del préstamo en el tiempo establecido por dicho programa.

Se determinó que el costo unitario para los GPD elaborados para el desarrollo de esta tesis es de 0,64 pesos y que el mismo es competitivo al ser comparado con el precio de una barra de cereal, que sería la franja del mercado al cual podría ingresar el producto. También se determinó que este precio puede mejorarse si se reemplaza la bomba por una de origen nacional, generando un costo unitario de 0,42 pesos para el GPD.

## **CONCLUSIÓN GENERAL**

Se desarrolló un producto mediante la gelificación péctica en medio ácido de una formulación a base de rosa mosqueta; el mismo es estable microbiológicamente, tiene una buena aceptabilidad sensorial y puede considerarse como una fuente de vitamina C. Luego del proceso de secado a vacío a una temperatura de 60°C el gel péctico deshidratado conservó un 60,45% del contenido inicial de ácido ascórbico y mediante el cálculo de un índice global de estabilidad se estableció que su tiempo de vida útil es de 180 días a una temperatura de 20°C, y podría extenderse a un año y medio en un almacenamiento moderadamente refrigerado a 10°C.

## BIBLIOGRAFÍA

- Achour, M. (2006). "A new method to assess the quality degradation of food products during storage." *Journal of Food Engineering* 75(4): 560-564.
- Ansorena, M. R., Goñi, M. G., Aguëro, M. V., Roura, S. I. y Di Scala, K. C. (2009). "Application of the General Stability Index method to assess the quality of butter lettuce during postharvest storage using a multi-quality indices analysis." *Journal of Food Engineering* 92(3): 317-323.
- AOAC (1998). *Official methods of analysis*. Gaithersburg, USA. AOAC International.
- Azeredo, H. M. C., Brito, E. S., Moreira, G. E. G., Farias, V. L. y Bruno, L. M. (2006). "Effect of drying and storage time on the physico-chemical properties of mango leathers." *International Journal of Food Science and Technology* 41(6): 635-638.
- Badui Dergal, S. (2006). "Química de los alimentos." México: Alhambra Mexicana.
- Baker, R. A. (1997). "Reassessment of some fruit and vegetable pectin levels." *Journal of food science* 62(2): 225-229.
- Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana Jr, A. J., Schmidt, S. J. y Labuza, T. P. (2008). *Water activity in foods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Barros, L., Carvalho, A. M., Morais, J. S. y Ferreira, I. C. F. R. (2010). "Strawberry-tree, blackthorn and rose fruits: Detailed characterisation in nutrients and phytochemicals with antioxidant properties." *Food Chemistry* 120(1): 247-254.
- Beuchat, L. R. (1981). "Microbial stability as affected by water activity." *Cereal Foods World* 26(7): 345-349.
- Beveridge, T. y Weintraub, S. E. (1995). "Effect of blanching pretreatment on color and texture of apple slices at various water activities." *Food Research International* 28(1): 83-86.
- Bower, J. (2009). *Statistical Methods for food Science*. Edinburgh, UK. Wiley-Blachwell.
- 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.
- Bruno, T. J. y Svoronos, P. D. N. (2011). *Handbook of basic tables for chemical analysis*. CRC Press.
- Cameroni, G. (2013). *Ficha técnica de Rosa Mosqueta*. D. d. Agroalimentos. Argentina, Subsecretaría de Agregado de Valor y Nuevas Tecnologías.: 8.
- Carlberg, D. M. (2005). *Cleanroom Microbiology for the Non-microbiologist*. Boca Raton, USA. CRC Press.

- Consejo Nacional del Empleo, I. P. y. e. S. M. V. Y. M. (2014). Salario mínimo, vital y móvil. I. P. y. e. S. M. V. Y. M. Consejo Nacional del Empleo. Boletín oficial del 2-9-2014, Ministerio de Economía y Finanzas Públicas, República Argentina
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Oxford, Eng. Clarendon Press.
- Chan, H. T. y Cavaletto, C. G. (1978). "Dehydration and storage stability of papaya leather." *Journal of Food Science* 43(6): 1723-1725.
- Cheftel, J. C. y Cheftel, H. (1992). Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos. Zaragoza, España. Editorial Acribia.
- Chinachoti, P. y Steinberg, M. P. (1986). "Moisture Hysteresis is Due to Amorphous Sugar." *Journal of Food Science* 51(2): 453-455.
- Damodaran, S., Parkin, K. L. y Fennema, O. R. (2010). FENNEMA Química de los Alimentos. Zaragoza. Acribia.
- Delgado Marroquín, M. T. y Martín Espíllora, M. N. (2006). "Dieta en la hipertensión arterial." *FMC - Formación Médica Continuada en Atención Primaria* 13(Supplement 5): 20-21.
- Demarchi, S. M., Quintero Ruiz, N. A., Concellón, A. y Giner, S. A. (2013). "Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers." *Food and Bioproducts Processing* 91(4): 310-318.
- Demarchi, S. M., Quintero Ruiz, N. A., De Michelis, A. y Giner, S. A. (2013). "Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods." *LWT - Food Science and Technology* 52(1): 21-26.
- Demarchi, S. M., Quintero Ruiz, N. A. y Giner, S. A. (2014). "Sorptional behaviour of rosehip leather formulations added with sucrose or polydextrose." *Biosystems Engineering* 118: 83-94.
- Demir, F. y Özcan, M. (2001). "Chemical and technological properties of rose (*Rosa canina* L.) fruits grown wild in Turkey." *Journal of Food Engineering* 47(4): 333-336.
- Drouzas, A. E., Tsami, E. y Saravacos, G. D. (1999). "Microwave/vacuum drying of model fruit gels." *Journal of Food Engineering* 39(2): 117-122.
- Duckworth, W. M. y Stephenson, W. R. (2002). "Beyond traditional statistical methods." *The American Statistician* 56(3).
- EDELAP (2015). Liquidación de servicios públicos clase B, Empresa Distribuidora La Plata S.A.
- Ercisli, S. (2007). "Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species." *Food Chemistry* 104(4): 1379-1384.



- Erenturk, S., Gulaboglu, M. S. y Gultekin, S. (2005). "The effects of cutting and drying medium on the vitamin C content of rosehip during drying." *Journal of Food Engineering* 68(4): 513-518.
- Escott-Stump, S. (2008). *Nutrition and diagnosis-related care*. Lippincott Williams & Wilkins.
- Fiorentini, C., Demarchi, S. M., Quintero Ruiz, N. A., Torrez Irigoyen, R. M. y Giner, S. A. (2015). "Arrhenius activation energy for water diffusion during drying of tomato leathers: The concept of characteristic product temperature." *Biosystems Engineering* 132: 39-46.
- Fiorentini, C., Leiva Diaz, E. y Giner, S. A. (2008). "A mass-transfer model for the drying of an innovative tomato gel." *Food Science and Technology International* 14(1): 39-46.
- Gerla, P., Garreiro, J. M., Zecchi, B. y Clavijo, L. (2005). *Modeling vacuum and convective dehydration of vegetables*. Proceeding of.
- Gil Llano, J., Crespo Rincón, L., Ruiz Llano, F., Costo Campoamor, A., Mateos Polo, L. y González, M. (1995). "Escorbuto, una grave y rara avitaminosis de fácil diagnóstico y tratamiento. Presentación de un caso." *An Med Inter (Madrid)* 12: 450-452.
- Giner, S. A. y Gely, M. C. (2005). "Sorptional Parameters of Sunflower Seeds of Use in Drying and Storage Stability Studies." *Biosystems Engineering* 92(2): 217-227.
- González, E. F. (1999). "Sucralosa, un nuevo concepto edulcorante." *Énfasis, Alimentación* 5(6): 28-35.
- Greensmith, M. (1998). *Practical dehydration*. Cambridge, UK. Woodhead Publishing Limited.
- Greenspan, L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions." *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81A(1): 89-96.
- GSFA (2009). *Norma General para Aditivos Alimentarios. Frutas desecadas 04.1.2.2. FAO/OMS*.
- Gujral, H. S., Oberoi, D. P. S., Singh, R. y Gera, M. (2013). "Moisture diffusivity during drying of pineapple and mango leather as affected by sucrose, pectin, and maltodextrin." *International Journal of Food Properties* 16(2): 359-368.
- Hirsch, H., Zimmermann, H., Ritz, C. M., Wissemann, V., Wehrden, H. v., Renison, D., Wesche, K., Welk, E. y Hensen, I. (2011). "Tracking the Origin of Invasive *Rosa rubiginosa* Populations in Argentina." *International Journal of Plant Sciences* 172(4): 530-540.
- Holdsworth, D. y Simpson, R. (2007). *Thermal Processing of Packaged Food*. Pullman, USA. Springer.
- Hornero-Méndez, D. y Mínguez-Mosquera, M. I. (2000). "Carotenoid Pigments in *Rosa mosqueta* Hips, an Alternative Carotenoid Source for Foods." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(3): 825-828.

- Hossain, M. D., Bala, B. K., Hossain, M. A. y Mondol, M. R. A. (2001). "Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple." *Journal of Food Engineering* 48(2): 103-107.
- Huang, X. y Hsieh, F.-H. (2005). "Physical Properties, Sensory Attributes, and Consumer Preference of Pear Fruit Leather." *Journal of Food Science* 70(3): E177-E186.
- Idaho, U. o., University, O. S. y University, W. S. (2009). *Drying Fruits & Vegetables*. Idaho, Oregon, Washington, USA. Pacific Northwest Extension.
- Industria, M. d. (2015). Resolución 45/2015 de micro, pequeñas y medianas empresas. República Argentina, Ministerio de industria.
- Irwandi, J. y Che Man, Y. B. (1996). "Durian leather: development, properties and storage stability." *Journal of Food Quality* 19(6): 479-489.
- Jaturonglumlert, S. y Kiatsiriroat, T. (2010). "Heat and mass transfer in combined convective and far-infrared drying of fruit leather." *Journal of Food Engineering* 100(2): 254-260.
- JECFA (1999). Compendium of Food Additives Specification. FAO Food and Nutrition Paper (FNP) 52. FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Add. 7.
- Kafkas, E., Koşar, M., Türemiş, N. y Başer, K. H. C. (2006). "Analysis of sugars, organic acids and vitamin C contents of blackberry genotypes from Turkey." *Food Chemistry* 97(4): 732-736.
- Kaya, S. y Kahyaoglu, T. (2005). "Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather)." *Journal of Food Engineering* 71(2): 200-207.
- Kaymak-Ertekin, F. y Gedik, A. (2004). "Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes." *LWT - Food Science and Technology* 37(4): 429-438.
- Kemp, S., Hollowood, T. y Hort, J. (2011). *Sensory evaluation: a practical handbook*. John Wiley & Sons.
- Kiranoudis, C. T., Maroulis, Z. B., Tsami, E. y Marinos-Kouris, D. (1993). "Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables." *Journal of Food Engineering* 20(1): 55-74.
- Krotchta, J. (2007). Chapter 13 Food Packaging. *Handbook of Food Engineering*. D. Heldman y D. Lund. Boca Raton, USA. CRC Press.
- Laing, B. M., Schlueter, D. L. y Labuza, T. P. (1978). "DEGRADATION KINETICS OF ASCORBIC ACID AT HIGH TEMPERATURE AND WATER ACTIVITY." *Journal of Food Science* 43(5): 1440-1443.
- Lawless, H. T. y Heymann, H. (2010). *Sensory evaluation of food: principles and practices*. Springer Science & Business Media.

- Leiva Díaz, E., Giannuzzi, L. y Giner, S. (2009). "Apple pectic gel produced by dehydration." *Food and Bioprocess Technology* 2(2): 194-207.
- Lewis, R. J. (1989). *Food additives handbook*. Springer Science & Business Media.
- Lomauro, C., Bakshi, A. y Labuza, T. (1985). "Moisture transfer properties of dry and semimoist foods." *Journal of Food Science* 50(2): 397-400.
- Luo, M. R., Cui, G. y Rigg, B. (2001). "The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000." *Color Research & Application* 26(5): 340-350.
- Mabellini, A., Ohaco, E., Ochoa, M. R., Kessler, A. G., Márquez, C. A. y Michelis, A. D. (2011). "Chemical and Physical Characteristics of Several Wild Rose Species Used as Food or Food Ingredient." *International Journal of Industrial Chemistry* 2(3): 158-171.
- Matissek, R., Schnepel, F.-M. y Steiner, G. (1998). *Análisis de los alimentos. Fundamentos, métodos, aplicaciones*. España. Editorial Acribia S.A.
- Minolta, K. (2007). "Precise color communication: color control from perception to instrumentation." Japan: Konica Minolta Sensing Inc.
- Moyle, A. L. (1981). "Drying of apple purees." *Journal of Food Science* 46(3): 939-942.
- Mrad, N. D., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N. y Courtois, F. (2012). "Moisture Sorption Isotherms, Thermodynamic Properties, and Glass Transition of Pears and Apples." *Drying Technology* 30(13): 1397-1406.
- Mujumdar, A. S. (2006). *Handbook of Drying Technology*. Boca Raton, USA. CRC Press.
- Nojavan, S., Khalilian, F., Kiaie, F. M., Rahimi, A., Arabanian, A. y Chalavi, S. (2008). "Extraction and quantitative determination of ascorbic acid during different maturity stages of *Rosa canina* L. fruit." *Journal of Food Composition and Analysis* 21(4): 300-305.
- Nollet, L. M. (2004). *Handbook of Food Analysis: Physical characterization and nutrient analysis*. CRC Press.
- Origin (2009). *OriginPro 8.1*. Northampton, USA, Originlab Corporation.
- OriginLab (2013). *OriginPro 9.0.0*. Northampton, USA, Originlab Corporation.
- Ortolani, C. y Pastorello, E. A. (2006). "Food allergies and food intolerances." *Best Practice & Research Clinical Gastroenterology* 20(3): 467-483.
- Phimpharian, C., Jangchud, A., Jangchud, K., Therdthai, N., Prinyawiwatkul, W. y No, H. K. (2011). "Physicochemical characteristics and sensory optimisation of pineapple leather snack as affected by glucose syrup and pectin concentrations." *International Journal of Food Science and Technology* 46(5): 972-981.

- Pirone, B. N., Ochoa, M. R., Kessler, A. G. y Michelis, A. D. (2007). "Chemical characterization and evolution of ascorbic acid during dehydration of rosehip (*Rosa eglantheria*) fruits." *American Journal of Food Technology* 2: 10.
- Quintero Ruiz, N. A., Demarchi, S. M. y Giner, S. A. (2014). "Effect of hot air, vacuum and infrared drying methods on quality of rose hip (*Rosa rubiginosa*) leathers." *International Journal of Food Science & Technology* 49(8): 1799-1804.
- Quintero Ruiz, N. A., Demarchi, S. M., Massolo, J. F., Rodoni, L. M. y Giner, S. A. (2012). "Evaluation of quality during storage of apple leather." *LWT - Food Science and Technology* 47(2): 485-492.
- Raab, C. y Oehler, N. (1976). *Making Dried Fruit Leather*, Oregon State University. Extension Service.
- Raab, C. y Oehler, N. (1999). *Making dried fruit leather*, Oregon State University. Extension Service.
- Rahman, M. S. (2009). *Food Properties Handbook*. Boca Raton, EUA. CRC press.
- Ratti, C. (2009). *Advances in food dehydration*. Boca Raton, Florida, USA. CRC Press.
- Roos, Y. H. (1995). *Phase transitions in food*. San Diego. Academic Press, Inc.
- Sapag Chain, N. y Sapag Chain, R. (1995). "Preparación y evaluación de proyectos." Mc Graw Hill 5.
- Saravacos, G. D., Tsiourvas, D. A. y Tsami, E. (1986). "Effect of Temperature on the Water Adsorption Isotherms of Sultana Raisins." *Journal of Food Science* 51(2): 381-383.
- Seasolve-Software (2003). Peakfit v4.12.00.
- SENASA (2014). *Situación de la producción orgánica en la Argentina durante el año 2013*. C. d. P. E. Dirección Nacional de Inocuidad y Calidad Agroalimentaria. Argentina: 43.
- Sharma, G., Wu, W. y Dalal, E. N. "The CIEDE2000 color-difference formula: Implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations."
- Steele, R. (2004). *Understanding and measuring the shelf-life of food*. Cambridge, UK. Woodhead Publishing Limited.
- Stekel, A., Pizarro, F., Amar, M., Chadud, P. y Llaguno, S. (1980). "LECHE FORTIFICADA CON HIERRO Y ACIDO ASCORBICO EN LA ALIMENTACIÓN DEL LACTANTE (\*)." *Apartado de cuadernos médico sociales*. XXI, pág 74.
- The Mathworks, I. (2012). *MATLAB*, The Mathworks, Inc. R2012a.
- Torley, P. J., de Boer, J., Bhandari, B. R., Kasapis, S., Shrinivas, P. y Jiang, B. (2008). "Application of the synthetic polymer approach to the glass transition of fruit leathers." *Journal of Food Engineering* 86(2): 243-250.

- Torres, C. A., Romero, L. A. y Diaz, R. I. (2015). "Quality and sensory attributes of apple and quince leathers made without preservatives and with enhanced antioxidant activity." *LWT - Food Science and Technology*(0).
- U. S. Department of Agriculture, A. R. S. (2014). "USDA National Nutrient Database for Standard Reference." Release 27. Retrieved 2 de Marzo, 2014, from <http://www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/ndl>.
- Vaclavik, V. A. y Christian, E. W. (2002). *Fundamentos de Ciencia de los Alimentos*. Acribia.
- Vaikousi, H., Koutsoumanis, K. y Biliaderis, C. G. (2008). "Kinetic modelling of non-enzymatic browning of apple juice concentrates differing in water activity under isothermal and dynamic heating conditions." *Food Chemistry* 107(2): 785-796.
- Valls, J. S., Prieto, E. B. y de Castro Martín, J. J. (1999). *Introducción al análisis sensorial de los alimentos*. Edicions Universitat Barcelona.
- Van Arsdel, W. B., Copley, M. J. y Morgan Jr, A. (1973). *Food dehydration. Vol. 1. Drying methods and phenomena*.
- Van den Broeck, I., Ludikhuyze, L., Weemaes, C., Van Loey, A. y Hendrickx, M. (1998). "Kinetics for isobaric-isothermal degradation of L-ascorbic acid." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(5): 2001-2006.
- Velázquez, O. (2009). *Técnicas Para el Análisis Microbiológico de Alimentos*. México D.F, México. Facultad de Química, UNAM.
- Vijayanand, P., Yadav, A. R., Balasubramanyam, N. y Narasimham, P. (2001). "Storage Stability of Guava Fruit Bar Prepared Using a New Process." *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 33(2): 132-137.
- Visser, J. y Voragen, A. (1995). *Pectins and Pectinases*. Amsterdam, Holanda. Elsevier Science B.V.
- Vullioud, M., Márquez, C. A. y De Michelis, A. (2006). "Equilibrium Sorption Isotherms and Isothermic Heat of Rose Hip Fruits (*Rosa Eglanteria*)." *International Journal of Food Properties* 9(4): 823-833.
- Walkinshaw, J. W., Thurman, R. G. y Jakubsen, S. F. (2002). *Equilibrium relative humidities over saturated salt solutions*. TAPPI. 0808-03: 3.
- Watts, B. M., Ylimaki, G., Jeffery, L., Elías, L., Salas y Ortueta, E. d., Franco Durán, J., Castillo, A., Silvestre, F. d., Niño de Zepeda, A. y Cárdenas, J. (1992). *Métodos sensoriales básicos para la evaluación de alimentos*, CIID, Montevideo (Uruguay).

- Welti-Chanes, J., Alzamora, S. M., López-Malo, A. y Tapia, M. S. (2000). Minimally processed fruits using hurdle technology. *Innovations in food processing*. G. V. Barbosa-Cánovas y G. W. Gould. Technomic Pub. Co.: 123-140.
- workingdays.org (2015). "Días laborables en Argentina." Retrieved 25/02/2015, 2015, from <http://argentina.workingdays.org/#a8>.
- Wu, J., Gao, H., Zhao, L., Liao, X., Chen, F., Wang, Z. y Hu, X. (2007). "Chemical compositional characterization of some apple cultivars." *Food Chemistry* 103(1): 88-93.
- Yemm, E. y Willis, A. (1954). "The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone." *Biochemical Journal* 57(3): 508.
- Yılmaz, F. M., Yükksekaya, S., Vardin, H. y Karaaslan, M. "The effects of drying conditions on moisture transfer and quality of pomegranate fruit leather (pestil)." *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*(0).
- Zaro, M. J., Chaves, A. R., Vicente, A. R. y Concellón, A. (2014). "Distribution, stability and fate of phenolic compounds in white and purple eggplants (*Solanum melongena* L.)." *Postharvest Biology and Technology* 92(0): 70-78.
- Zugarramurdi, A., Parín, M. A. y Lupin, H. M. (1998). *Ingeniería económica aplicada a la industria pesquera*. Food & Agriculture Org.

## ANEXO 1:

### Calculo del coeficiente de difusividad efectivo para la transferencia de materia y resolución del balance de materia con solución analítica

#### Secado con aire caliente:

```

clear all, clc, close all
Datos = xlsread('airecaliente_rosa','40','a2:f20'); % hoja de Excel donde se consignan los datos
timex =Datos(:,6); %tiempo experimental
Wadex = Datos(:,3); %humedad adimensional
Wadexfil=Wadex'; % cambio del vector columna a vector fila
lt = length(timex);
Deff = linspace(5e-12,5e-8,1000); % intervalo de prueba del coeficiente de difusión efectivo
ndeff=length(Deff);
for j=1:ndeff
    dmtL=4.7e-3;
    Wad(1)=1;
    for i=2:lt
        ter=1;
        n=0;
        sumter=0;

        while ter >=1e-4

            ter=1/(2*n+1)^2*exp(-(2*n+1)^2*pi.^2*Deff(j)*timex(i)/(4*dmtL.^2));
            sumter = sumter +ter;
            n=n+1;
        end
        Wad(i)=8/pi^2*sumter;
    end
    res2=(Wadexfil-Wad).^2;
    sc(j)=sum(res2);

```

```
end
```

```
    mins = min(sc)
```

```
    lugar = find (sc==mins);
```

```
    Difsolucion =Deff(lugar)
```

```
plot (Deff, sc)
```

## Secado al vacío:

```
clear all, clc, close all
```

```
Datos = xlsread('vacio_rosa','70','a2:f6'); % hoja de Excel donde se consignan los datos
```

```
timex =Datos(:,6); %tiempo experimental
```

```
Wadex = Datos(:,3); %humedad adimensional
```

```
Wadexfil=Wadex'; % cambio de la matriz columna a matriz fila
```

```
lt = length(timex);
```

```
Deff = linspace(5e-13,5e-8,1000);
```

```
ndeff=length(Deff);
```

```
for j=1:ndeff
```

```
    dmtL=4.7e-3;
```

```
    Wad(1)=1;
```

```
for i=2:lt
```

```
    ter=1;
```

```
    n=0;
```

```
    sumter=0;
```

```
while ter >=1e-4
```

```
    ter=1/(2*n+1)^2*exp(-(2*n+1)^2*pi.^2*Deff(j)*timex(i)/(4*dmtL.^2));
```

```
    sumter = sumter +ter;
```

```
    n=n+1;
```

```
end
```



```
Wad(i)=8/pi^2*sumter;

end

res2=(Wadexfil-Wad).^2;
sc(j)=sum(res2);

end

mins = min(sc)
lugar = find (sc==mins);
Difsolucion =Deff(lugar)

plot (Deff, sc)
```

## ANEXO 2:

### Especificaciones de los aditivos utilizados

#### Ácido cítrico:

Preparado en la reunión 53 de la JECFA (1999), publicado en FNP 52 Add. 7 (1999), reemplazando las especificaciones preparadas en la reunión 51 de JECFA (1998) publicada en FNP 52 Add. 6 (1998).

Grupo IDA no limitado para ácido cítrico y sus sales de calcio, potasio, sodio y amonio, establecido en la reunión 17 de JECFA en 1973

**SINONIMOS** INS No. 330

**DEFINICIÓN** El ácido cítrico puede ser producido o recuperado de fuentes como el limón, el jugo de piña o la fermentación de soluciones de carbohidratos u otro medio utilizando *Candida spp* o una cepa no toxica de *Aspergillus niger*.

Nombres químicos ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico

Número C.A.S. 77-92-9 (anhídrido)

5949-29-1 (monohidratado)

Formula química  $C_6H_8O_7$  (anhídrido)

$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (monohidratado)

Peso molecular 192.13 (anhídrido)

210.14 (monohidratado)

**DESCRIPCIÓN** Sólido cristalino incoloro o blanco, sin olor.

**USOS FUNCIONALES** Acidulante, secuestrante, antioxidante, agente saborizador.

#### CARACTERÍSTICAS

##### IDENTIFICACIÓN

Solubilidad (Vol.4) Muy soluble en agua, libremente soluble en etanol y poco soluble en eter.

Test para citrato (Vol. 4) Pasa el test

## PUREZA

Agua (Vol. 4) Anhídrido: no mas de 0.5% (método Karl Fischer)  
Monohidratado: no menos de 7.5% y no mas de 8.8%  
(método Karl Fischer)

Ceniza Sulfatada (Vol. 4) No más de 0.05%

Oxalato (Vol. 4) No más de 100 mg/kg  
Probar 1.0 g de la muestra por el test de limite de oxalato. Medir la absorbancia a 520 nm en una celda de 10 mm. La solución debe tener menos de 0,023 unidades de absorbancia.

Sulfatos (Vol. 4) No más de 150 mg/kg  
Probar 20 g de la muestra por el test de limite de sulfatos usando 6,0 ml de ácido sulfúrico 0,01N en el patrón

Sustancias carbonizables Calentar 1,0 g de muestra con 10 ml de acido sulfúrico 98% en un baño de agua a  $90\pm 1^{\circ}\text{C}$  por 60 min. Ningún color mas oscuro que el *MatchingFluid K* ( $25^{\circ}\text{C}$ ) debe producirse. (No más de 0,5 unidades de absorbancia a 470nm en una celda de 10mm)

Plomo (Vol. 4) No mas de 0.5 mg/kg  
Determinar utilizando una técnica de absorción atómica apropiada para determinar el nivel la selección del tamaño de la muestra y su método de preparación debe estar basado en los principios del método

descrito en el libro "instrumental Methods" Volumen 4.

#### **METODOS DE ENSAYO**

Pesar lo más aproximado a 2,5 g de muestra y colocarlo en un matraz, disolver en 40 ml de agua y titular con hidróxido de sodio 1N, usando fenolftaleína como indicador.

Cada ml de hidróxido de sodio es equivalente a 64,04 mg de  $C_6H_8O_7$ .

**Metabisulfito de potasio:**

Preparado en la reunión 53 de la JECFA (1999) y publicada en el FNP 52 Add. 7 (1999), reemplazando las especificaciones preparadas en la reunión 51 de la JECFA (1998) publicada en FNP 52 Add. 6 (1998).

Grupo IDA 0- 0,7 mg/kg de peso corporal. Como SO<sub>2</sub> para sulfito establecido en la reunión 51 de JECFA de 1998

**SINÓNIMOS**                      INS No. 224

**DEFINICIÓN**

Nombres químicos:                      Disulfito de potasio

Número C.A.S.:                              16731-55-8

Fórmula química:                            K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Peso molecular:                              222.33

**DESCRIPCIÓN**                              Cristales, polvo cristalino o gránulos, usualmente con olor a dióxido de azufre.

**USOS FUNCIONALES**                              Agente anti-pardeante, antioxidante, conservante.

**CARACTERÍSTICAS****IDENTIFICACIÓN**

Solubilidad (Vol. 4)                              Soluble en agua, insoluble en etanol.

Test de potasio (Vol. 4)                              Pasa el test

Test para sulfitos (Vol. 4)                              Pasa el test

**PUREZA**

Insolubles en agua	Disolver 20g de la muestra en 200ml de agua, la solución debe ser clara con solo un poco de materia suspendida.
Tiosulfato	No mas de 0,1% Un 10% de la muestra en solución de permanecer clara al ser acidificada con acido sulfúrico o acido hidroclorhídrico.
Hierro (Vol. 4)	No más de 10 mg/kg Determinar como se indica en el Test utilizando 0,5 ml de solución patrón de hierro (5 µg Fe) en el control.
Plomo (Vol. 4)	No más de 2 mg/kg Determinar utilizando una técnica de absorción atómica apropiada para determinar el nivel la selección del tamaño de la muestra y su método de preparación debe estar basado en los principios del método descrito en el libro "instrumental Methods" Volumen 4.
Selenio	No más de 5 mg/kg Ver la descripción en la sección TESTS

## TESTS

### TEST DE PUREZA

Selenio	Reactivos: Acido hidroclorhídrico, sulfato de hidracina, solución patrón de selenio (100 µg se/ml)
	Procedimiento: Pesar $2,0 \pm 0,1$ g de muestra y transferirla a un vaso de precipitado de 50 ml, adicionar 10 ml de agua, 5 ml de acido hidroclorhídrico y hervir para remover el SO <sub>2</sub> , en un

segundo vaso de precipitado, pesar  $1,0 \pm 0,1$  g de muestra y adicionar 0,05 ml de solución patrón de selenio y proceder de igual forma que con el vaso anterior.

A cada vaso adicionar 2g de sulfato de hidracina y calentar para disolver, deje actuar por 5 minutos, diluya el contenido de cada vaso hasta 50ml dentro de un tubo de Nessler y compare el color de las dos soluciones. La muestra debe ser menos rosada que aquella que tiene el patrón.

### **MÉTODO DE ENSAYO**

Pesar 250 mg de muestra, adicionar 50,0 ml de iodo 0,1 N en un matraz con tapa. Deje reaccionar 5 min. y añada 1 ml de ácido hidrociorhídrico diluido y titule el exceso de iodo con tiosulfato de sodio 0,1 N utilizando almidón como indicador.

Cada ml de iodo 0,1 N es equivalente a 5,558 mg de  $K_2S_2O_5$ .

## **ANEXO 3:**

### **Especificación de los medios de cultivo utilizados para el recuento de microorganismos.**

#### **Agar glucosa cloranfenicol (YGC-chloramphenicol glucose agar)**

##### **Uso propuesto**

Está destinado para la detección y enumeración de hongos y levaduras en leche y otros productos alimenticios.

##### **Principio**

El extracto de levadura y glucosa favorece el crecimiento de hongos y levaduras; La presencia del cloranfenicol, un antibiótico termo estable inhibe el crecimiento de bacterias contaminantes; la adición de gentamicina, incrementa la selectividad cuando se analiza carne y productos marinos que puedan estar contaminados con bacterias Gram (+).

##### **Preparación**

- Suspender 40.1 g del medio deshidratado en un litro de agua destilada y desionizada.
- Calendar lentamente con agitación constante hasta lograr la dilución completa.
- Separar en botellas de 100 mL.
- Esterilizar en una autoclave a 121°C por 15 minutos

##### **Instrucciones de uso**

- Enfriar y mantener a 44-47°C.
- Si es necesario adicionar la gentamicina reconstituida
- Transferir un mililitro del producto a analizar y sus diluciones en placas de Petri estériles
- Coloque de 10 a 15 mL del medio.
- Homogenice con agitación suave.
- Deje solidificar en una superficie fría.



- Incube a 25°C por 3 a 5 días. No invierta las placas durante la incubación y entre las lecturas, para evitar la re incubación de la superficie con esporas de hongos.

### Resultados

Solo las placas conteniendo menos de 300 colonias pero con más de 10 se utilizan para la enumeración. Cuente por separado los hongos y las levaduras y realice un test de confirmación con el uso del microscopio en cada colonia encontrada.

### Composición del medio (sin gentamicina)

Para un litro de medio

Extracto de levadura	5.0 g
Glucosa	20.0 g
Cloranfenicol	0.1 g
Agar	15.0 g

pH del medio a 25°C : 6.6 ± 0.2.

### Control de calidad

Medio deshidratado: polvo de color beige, homogéneo y que fluye

Medio preparado: agar color ámbar.

Respuesta típica de las colonias luego de 72 horas a 25°C.

Microorganismo	Crecimiento (productividad : PR)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ATCC® 9763	PR ≥ 50%
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	PR ≥ 50%
<i>Aspergillus brasiliensis</i> DSM 799	PR ≥ 50%
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	inhibida
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	inhibida

## Agar PCA (plate count agar)

### Uso propuesto

El PCA que contiene glucosa y extracto de levadura se usa en la microbiología alimentaria para enumerar las bacterias aeróbicas en leche, carne, productos a base de carne y otros alimentos, así como para el análisis de fármacos, cosméticos y otros materiales crudos asociados.

### Principio

Los nutrientes suplidos por la triptona, vitaminas del extracto de levadura y la glucosa usada como Fuente de energía favorece el crecimiento de la mayoría de bacterias.

### Preparación

- Suspender 20.5 g del medio deshidratado en un litro de agua destilada desionizada.
- Calendar lentamente con agitación constante hasta lograr la dilución completa.
- Separar en botellas de 100 mL.
- Esterilizar en una autoclave a 121°C por 15 minutos

### Instrucciones de uso

- Enfriar y mantener a 44-47°C.
- Transferir un mililitro del producto a analizar y sus diluciones en placas de Petri estériles
- Coloque de 10 a 15 mL del medio.
- Homogenice con agitación suave.
- Deje solidificar en una superficie fría.

### Incubación:

- 30°C por 72 h, para detección de bacterias mesófilas.
- 55°C para bacterias termófilas.
- 6.5°C por 10 días para bacterias psicrófilas.

### Resultados

Solo las placas conteniendo menos de 300 colonias pero con más de 10 se utilizan para la enumeración. Cuando se crece en medio PCA conteniendo leche las bacterias caseinolíticas forman un halo claro alrededor de la colonia (proteólisis de la caseína de la leche).

### Composición del medio

Para un litro de medio

- Triptona 5.0 g
- Extracto de levadura 2.5 g
- Glucosa 1.0 g
- Agar 12.0 g

pH del medio a 25°C : 7.0 ± 0.2.

### Control de calidad

Medio deshidratado: polvo de color crema, homogéneo y que fluye

Medio preparado: agar color ámbar claro.

Respuesta típica de las colonias luego de 72 horas a 30°C.

Microorganismo	Crecimiento (productividad : PR)
<i>Escherichia coli</i> ATCC® 25922	PR ≥ 70%
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538P	PR ≥ 70%
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	PR ≥ 70%