

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

# FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

"CAMBIOS QUÍMICOS Y FISICOQUÍMICOS QUE SE PRESENTAN EN CUBOS DE MANZANA STARKING (Malus doméstica Borkh) DURANTE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA"

> T E S I S QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO EN ALIMENTOS PRESENTA:

JULIO CÉSAR CRUZ CORDOVA

ASESORA: DRA. MARTA ELVIA ROSAS MENDOZA





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

# DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ

Jefa del Departamento de Exámenes

Profesionales de la FES Cualititlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: <u>TESIS</u>

Cambios químicos y fisicoquímicos que se presentan en cubos de manzana starking (Malus doméstic		
borkh) durante la desh	idratación osmótica	

Que presenta el pasante: Julio César Cruz Cordova

Con número de cuenta: <u>09904880-2</u> para obtener el Título de: <u>Ingeniero en Alimentos</u>

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

#### **ATENTAMENTE**

## "POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 17 de Agosoto de 2012.

# PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Sara Esther Valdez Martínez	Small Kaller
VOCAL	Dra. Marta Elvia Rosas Mendoza	wheet.
SECRETARIO	M. en C. Julieta González Sánchez	James 41
1er SUPLENTE	M. en C. Araceli Ulloa Saavedra	Tolis .
2do SUPLENTE	M. en T. A. Omar Reyes Martínez	Quality 1/12

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120). HHA/pm

"La Felicidad solo puede provenir de tu interior y el resultado de tu amor. Cuando te
des cuenta de que ninguna otra persona puede hacerte feliz y que la felicidad es el
resultado de tu amor, habrás conseguido la más importante de las maestrías"

#### Dedicado a:

A mi Dios Jesucristo por esta hermosa oportunidad que me dio de vida y de ser feliz.

A mis padres Elvira Cordova y Agripino Cruz por ese gran esfuerzo de darme siempre lo necesario para ver convertirme en una persona de provecho, por estar siempre al pendiente de mi felicidad y de lo mejor en mi vida. Los amo.

A mi hermano Miguel Ángel, por el apoyo incondicional que siempre me ha dado y que me ha mostrado el valor de la familia.

A mi gran amigo Fray Arturo Bustamante por ser la luz en este caminar, por su consejo y sabiduría. Por levantarme en los momentos más difíciles y aceptarme tal y como soy, y regalarme la más grande de las enseñanzas: la verdadera amista pura y sin condición.

A mis hermanos: Marcos, Miguel, Elsa, Gloria, Lucero, Evelia y Martha por regalarme la oportunidad de ser su hermano. Los amo.

A Erika Itzel Ramos por su gran cariño y amor.

Y a todas las personas que Dios a de disponer en mi vida para caminar juntos!!!!

Gracias a:

A mi asesora la Doctora Martha Elvia Rosas, por ser pilar de la realización de este proyecto y fundamentalmente en mi formación profesional; por su paciencia y siempre ese ánimo contagioso en seguir adelante y llegar al final.

A Rosalía Meléndez y al Doc. Arjona, por su apoyo y consejo en mejorar día con día.

A todas aquellas personas que me han acompañado en las diferentes etapas de mi vida, que me han dado la oportunidad de convertirme en un mejor ser humano y a quienes reconozco como verdaderos amigos:

Ricardo, Ulises, Armando, Cristian, Rodrigo, Mayra y Pedro, Yohana y Pablo, Sergio, Brenda, Rosalva, Ezequiel, Rocío Guadalupe, Israel, Katia y las primas, Estela, Edith, Armando Oliva, Berenice.

Y no podrían faltar a todos mis hermanos de la Jufra, y esos seres de gran sabiduría y ejemplo de vida: Fray Abelardo, Lauro, Emmanuel, Benjamín y Alberto.

A Ma. Del Rocío Lara por su innegable cariño y cálida compañía, por animarme en llegar al final de este proyecto.

A ti Universidad Nacional Autónoma de México que has formado a muchos profesionistas. Por siempre con el orgullo de ser "de piel dorada y sangre azul".

# ÍNDICE GENERAL

RFSI	IMFN		Pagina i
INTR	ODUC	CION	iii
I. AN	TECED	DENTES	1
1.1	Gener	alidades de la Manzana	2
	1.1.1	Clasificación	3
	1.1.2	Variedades cultivadas en México	4
	1.1.3	Producción a nivel nacional	5
	1.1.4	Composición química	
	1.1.5	Cambios que ocurren durante el proceso de maduración	
	1.1.6	Cambios fisiológicos y almacenamiento	13
1.2	Deshi	dratación	14
	1.2.1	Deshidratación osmótica de frutas	15
	1.2.2	Variables del proceso	18
	1.2.3	Mecanismo de deshidratación	21
	1.2.4	Cinética de la deshidratación osmótica	24
		1.2.4.1 Cálculo de parámetros osmóticos	25
	1.2.5	Ventajas y desventajas de la deshidratación osmótica	25
1.3	Trans	ferencia de masa	26
	1.3.1	Mecanismos de transferencia de masa	27
	1.3.2	Transporte de materia por difusión, primera ley de Fick	27
	1.3.3	Cálculo del coeficiente de difusión; segunda ley de Fick	29
	1.3.4	Valores de difusividad en frutas deshidratada osmóticamente	31
1.4	Métod	los de análisis físicos y químicos en alimentos	31
	1.4.1	Humedad	31
	1.4.2	Azúcares reductores	32
	1.4.3	Acidez	32
	1.4.4	Firmeza	33
	1.4.5	Sólidos solubles totales	33
II. MI	ETODO	LOGÍA EXPERIMENTAL	34
2.1	Cuadro	metodológico	35
2.2	Desarro	illo experimental	37

	2.2.1	Actividad preliminar I. Estado de madurez de la manzana	37
	2.2.2	Actividad preliminar II. Adaptación de equipo	
	2.2.3	Actividad preliminar III. Preparación de la muestra	
	2.2.4	Actividad preliminar IV. Elaboración de la solución osmótica	
	2.2.5	Actividad preliminar V. Preparación de reactivos	
	2.2.6	Descripción del proceso de deshidratación osmótica	
		2.2.6.1 Diagrama de bloques	
	2.2.7	Análisis químico y físico-químico de cubos de manzana	
		2.2.7.1 Análisis Estadístico	
	2.2.8	Obtención de parámetros osmóticos	48
	2.2.9	Cálculo de coeficiente de difusión	49
		Coeficientes de difusión a cada tiempo	
III. Al	NALISI	S DE RESULTADOS	51
3.1	Activi	dades preliminares	52
	3.1.1	Selección del estado de madurez de la manzana	
3.2	Proces	so de deshidratación osmótica	53
	3.2.1	Comportamiento de la humedad durante la deshidratación osmótica.	54
	3.2.2	Comportamiento de la acidez durante la deshidratación osmótica	54
	3.2.3	Comportamiento de los sólidos solubles totales durante la deshidratación osmótica	
	3.2.4	Comportamiento de los azúcares reductores durante la deshidratación osmótica	
	3.2.5	Comportamiento de la pectina y sólidos insolubles durante la	50
	3.2.3	deshidratación osmótica	57
3.3	Obten	ción de parámetros osmóticos	59
	3.3.1	Pérdida de agua y ganancia de sólidos	59
	3.3.2	Reducción de peso	61
3.4	Cálcu	o del coeficiente de difusión	62
	3.4.1	Influencia de los componentes de la manzana sobre el coeficiente de difusión	63
CONC	CLUSIC	ONES	68
RECO	OMEND	ACIONES	70
REFE	RENCI	AS BIBLIOGRÁFICAS	71

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fruto de la manzana	_2
Figura 2. Flor de manzana	
Figura 3. Manzana red starking	5
Figura 4. Producción agrícola de manzana en México	
Figura 5. Principales estados productores de manzana en México	6
Figura 6. Producción de manzana red delicious	6
Figura 7. Producción mundial de manzana	
Figura 8. Deshidratación osmótica de un trozo de fruta	
Figura 9. Comportamiento de los materiales en la deshidratación osmótica	21
Figura 10. Célula vegetal simplificada	22
Figura 11. Representación esquemática del tratamiento osmótico	_23
Figura 12. Comportamiento de la velocidad de pérdida de agua y sólidos ganados	
durante la deshidratación osmótica de un material biológico	24
Figura 13. Proceso de difusión molecular	28
Figura 14. Toma de presión en una fruta	_38
Figura 15. Refractómetro de lectura directa para sólidos solubles totales	_39
Figura 16. Puntos de la muestra para medir los grados brix	_39
Figura 17. Espacio de color y variación de color de acuerdo al ángulo de matiz ° Hue	
Figura 18. Histograma de software Adobe PhotoShop	41
Figura 19. Rejilla seccionada para deshidratar cubos de manzana	41
Figura 20. Acoplamiento de la rejillas en seis niveles superpuestos, uno para cada	
tiempo de deshidratación	41
Figura 21. Equipo para deshidratar los cubos de manzana	42
Figura 22. Corte de la manzana	42
Figura 23. Dirección del corte	_43
Figura 24. Obtención de los cubos de manzana	43
Figura 25. Acomodo de los cubos	_43
Figura 26. Cinética de humedad	_54
Figura 27. Cinética de la acidez	_55
Figura 28. Cinética de los sólidos solubles	56
Figura 29. Cinética de los azúcares reductores	_56
Figura 30. Cinética de la pectina	57
Figura 31. Cinética de los sólidos insolubles	
Figura 32. Parámetros osmóticos: pérdida de humedad y ganancia de sólidos.	_60
Figura 33. Cinética del parámetro de reducción de peso	61
Figura 34. Solución gráfica de la segunda ley de Fick, en el proceso de deshidratación	
osmótica de cubos de manzana	
Figura 35. Comportamiento de la humedad, sólidos solubles, acidez, azúcares reductor	
y actividad de agua, de la manzana durante el proceso de difusividad	65

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición aproximada de la manzana cruda, con cáscara	_8
Tabla 2. Solubilidad de la sacarosa	19
Tabla 3. Parámetros físicos de selección de la manzana red delicius	_37
Tabla 4. Reactivos usados y forma resumida de preparación a las concentraciones y	
normalidades solicitadas	_44
Tabla 5. Técnicas empleadas por componente	_47
Tabla 6. Variables de los parámetros osmóticos	_48
Tabla 7. Clasificación de la manzana starking en 5 estados de madurez de acuerdo a sus	3
propiedades físicas	_52
Tabla 8. Propiedades químicas de la manzana fresca y procesada	_53
Tabla 9. Efecto del tiempo de deshidratado osmótico sobre los parámetros WL, SG y	
WR de los cubos de manzana	_59
Tabla 10. Evaluación del coeficiente de difusión a cada tiempo de deshidratación de la	
manzana	64

#### **RESUMEN**

El proceso de la deshidratación osmótica (DO) en los alimentos persigue el mismo objetivo de los demás métodos de deshidratación la cual es la eliminación de agua libre o reducción de la actividad de agua (Aw), a manera que microorganismo no tenga las facilidades para su crecimiento alargando así la vida de anaquel de los alimentos. Una de las diferencia entre los otros métodos con la osmo-deshidratación es que, se emplea menos energía además de que se obtienen productos de mejor sabor y textura en comparación con los deshidratados convencionalmente.

En este trabajo se estudió el comportamiento de los componentes de la manzana de variedad "starking" durante su proceso de deshidratación osmótica. Las manzanas que se utilizaron en este proyecto fueron seleccionadas a partir de índices de madurez conocidos los cuales se establecieron en las pruebas preliminares. Se experimentó con muestras de cubos de manzana con medidas de 1 cm³, inmersos en una solución de sacarosa a 45° brix con una temperatura de 60° C. Primeramente se realizó el análisis químico (humedad, acidez, sólidos insolubles, pectina, sustancias reductoras, sólidos solubles) a la fruta en fresco; es decir, a la manzana sola sin cáscara para más adelante realizar los mismos análisis ahora con la manzana deshidratada osmóticamente en intervalos de 30 minutos hasta cumplir 3 horas de proceso. Al realizar las pruebas en fresco y encada intervalo de tiempo se determinaron las modificaciones de los componentes de la manzana durante el proceso de deshidratación.

En base al análisis estadístico empleado se obtuvieron exitosamente los valores promedio de los componentes químicos y físico químicos analizados, con los cuales se calcularon las cinéticas de cambio para cada componente. De tal forma que se pudieron apreciar el aumento de sólidos solubles totales y de las sustancias reductoras, en contraparte el descenso de contenido de agua, acidez y de la actividad de agua; el contenido de compuestos insolubles y pectina permanecieron constantes durante el todo proceso.

Con los datos de humedad y sólidos solubles se calcularon los parámetros osmóticos: pérdida de humedad (WL), ganancia de sólidos (SG) y reducción de peso (WR). De la misma forma se definieron las cinéticas de los parámetros osmóticos en las cuales se pudo identificar que a los 90 minutos se da la mayor pérdida de agua (WL del 40%), mientras que a los 30 minutos se observó la mayor ganancia de sólidos (SG del 15%), en tanto que el peso de los cubos fue disminuyendo.

El fenómeno de transferencia de masa fue analizado a partir del cálculo de los coeficientes de difusión efectiva para el agua (*Dew*) y solutos (*Des*); dichos coeficientes se obtuvieron de la solución analítica a la segunda ley de Fick, considerando una geometría cúbica en estado no estacionario. De lo anterior los valores que se obtuvieron para *Dew* y *Des* fueron 1.7 x 10<sup>-9</sup> y 2.6 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s respectivamente.

Tomando como referencia el modelo cinético propuesto por Azuara (Azuara y col, 1992) se pudieron determinaron los valores de los coeficientes de difusión efectiva de agua y sólidos a cada tiempo, ya este método asocia el tiempo con la WL y la SG obtenidos del proceso. Los valores de los coeficientes de difusión efectiva a cada tiempo fueron correlacionados con los cambios de los componentes químicos de los cubos de manzana que fueron deshidratados osmóticamente.

Con lo anterior se estableció la relación que guarda cada componente sobre la difusión, estableciendo un modelo matemático (ecuación de comportamiento) durante el proceso modificación. En la representación gráfica se pueden observar las relaciones cuadráticas y cúbicas encontradas, con valores de coeficiente de correlación  $R^2 = 0.99$  para humedad, sólidos solubles totales, acidez, actividad de agua y sustancias reductoras.

# INTRODUCCIÓN

La disminución de la humedad de los alimentos es uno de los métodos más antiguos utilizados para su conservación. En general la operación de deshidratación se escribe como una operación de transferencia simultánea de energía y de materia. Los términos deshidratación y secado se usan indistintamente para describir la eliminación de la mayor parte del agua presente en un alimento, la cual es responsable en gran medida de las reacciones químicas, enzimáticas y microbiológicas que son las tres principales causas de deterioro de un producto.

Durante el secado ocurren cambios que perjudican la calidad del alimento por ejemplo, cambios en el color y la textura, modificación en el sabor debido a la pérdida de compuestos volátiles; aunado a lo anterior la reducción en el valor nutricional. Además el secado es un proceso que utiliza grandes cantidades de energía y los costos de subministro pueden ser relativamente altos. (Badui, 1993; Singh, 1998; Brennan, 2008).

Una alternativa es el método de la deshidratación osmótica (DO), el cual consiste en sumergir un alimento en una solución hipertónica, el agua se desplaza del alimento a la solución bajo la influencia de la presión osmótica; es un proceso de eliminación de agua basado en el movimiento de las moléculas a través de una membrana semipermeable desde un área de concentración elevada a otra donde la concentración es baja (Brennan, 2008; Devlin, 1982). La DO requiere dos a tres veces menos energía que el secado convectivo. La velocidad de pérdida de agua depende de la concentración de la solución osmótica, tiempo de contacto, temperatura de proceso, así como el área superficial expuesta (Sharma y col., 2003).

Por otra parte las propiedades físicas de las frutas osmo-deshidratadas son de gran relevancia para la calidad del producto debido a su relación con la apariencia y textura de producto final. Propiedades como el color y brillo tienen un gran impacto en la aceptación del consumidor (Chiralt y Tolens 2005). A nivel industrial este proceso es conocido como "endulzamiento" o producción de frutas cristalizadas, método que aún está limitado a causa de la transferencia simultánea de solutos y que puede ser excesiva deteriorando el sabor y perfil nutricional del producto final.

## **JUSTIFICACIÓN**

Debido a que las membranas semipermeables no son completamente selectivas algunos compuestos tales como azúcares y ácidos orgánicos pueden salir de las células, mientras que solutos de la solución pueden penetrar al alimento. Al mismo tiempo los daños que ocurren durante la preparación de la fruta originados por los cortes y pelado incrementa el movimiento de los sólidos solubles (Brennan, 2008). Por tal motivo enfocamos este estudio hacia la cinética de cambio de los componentes químicos de los cubos de manzana deshidratados osmóticamente, y la determinación de los parámetros osmóticos y el coeficiente de difusión efectiva durante el proceso de la transferencia de masa.

Gracias a las ventajas de la deshidratación osmótica relacionadas con la energía y calidad, este método está ganando popularidad en el procesamiento de alimentos. Generalmente la deshidratación osmótica es un proceso lento, por lo que ha habido la necesidad de encontrar formas adicionales para aumentar la transferencia de masa sin afectar negativamente la calidad. Sin embargo, aún existen ciertas restricciones para la adopción a escala industrial de la deshidratación osmótica, que deben ser abordados en la investigación actual. Varios de los investigadores han encaminado su estudio en el desarrollo del proceso de la deshidratación osmótica, basándose en la necesidad de expresar los resultados en términos de parámetros más fundamentales como el coeficiente de difusión y parámetros osmóticos. Dentro de los artículos de gran importancia encontramos los reportados por Rastogi (Rastogi y Raghavarao, 2004) y Mujica (Mujica y col. 2002).

La tasa de difusión del agua de algunos materiales compuestos tanto de tejidos depende de factores tales como: temperatura y concentración de la solución osmótica, el tamaño y la geometría del material, la relación de masa con la solución y el nivel de agitación de la solución (Brennan, 2008; Yahia e Higuera, 1992). Un número de publicaciones recientes tienen descritos la influencia de estas variables acerca de la transferencia de masa durante la deshidratación osmótica.

Ahora toca en este estudio, analizar la conducta de los componentes químicos y físico químico durante el proceso de la deshidratación osmótica de la manzana y al mismo tiempo intentará definir o establecer la influencia de estos componentes sobre el coeficiente de difusión, relacionando la cinética con el fenómeno de transferencia de masa.

# I. ANTECEDENTES

#### I. ANTECEDENTES

#### 1.1 Generalidades de la manzana

La manzana es una fruta perteneciente de la familia *Rosaceae* y subfamilia pomácea comestible obtenida del manzano doméstico (*Malus domestica Bork*), de forma, tamaño, color y sabor característicos de acuerdo con la variedad (NMX-FF-061-SCFI-2003).

El manzano se cultiva por sus frutos desde hace muchos siglos, es comercialmente cultivada en las regiones templadas del mundo en las latitudes entre 30° y 60° Norte y Sur. Los primeros cultivadores seleccionaron variedades mejores a partir de semillas de formas silvestres y las reprodujeron mediante injerto. Actualmente se obtienen muchas variedades por medio del cruce controlado de parentales escogidos. En general, se considera que las variedades modernas son resultado de la polinización cruzada entre varias especies, ya que son heterocigóticas, es decir, que no siempre reproducen el tipo original cuando se multiplican.

Las mutaciones beneficiosas de variedades comunes son también fuente de nuevas variedades; por ejemplo, la manzana starking que procede de Estados Unidos, siendo una mutación de la Red Delicious (*Malus doméstica Bork*).

La manzana, botánicamente es un "pomo"; es un fruto carnoso que contiene varias semillas llamadas pepitas, las que se hallan en el interior de un endocarpio membranoso (Figura 1). La zona externa del fruto, la que ocupa el mayor volumen y constituye la parte comestible no proviene del ovario, sino del desarrollo del receptáculo. La parte interna del fruto junto con las semillas a la que se llama corazón constituye el fruto propiamente dicho, ya que se deriva de las paredes del ovario (Calderón, 1997).

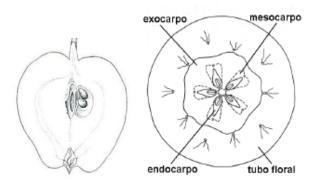


Figura 1. Fruto de la manzana (Calderón, 1997)

Es una fruta que crece del árbol del: "Manzano" (Figura 2), los cuales se adapta bien en climas donde el promedio de temperaturas en invierno está cerca de la congelación por lo menos dos meses. El manzano es un árbol caducifolio distribuido sobre todo por las regiones templadas. Las hojas son anchas, ovales, aterciopeladas por el envés. La flor abierta es globosa, a veces blanca pero casi siempre teñida o estriada de rosa, unas pocas especies presentan flores de color rojo vivo; la fase de producción de la fruta comienza a finales de la primavera cuando los árboles tienen flores que parecen rosas pequeñas. Las flores producen polen y néctar que atrae a las abejas y otros insectos que polinizan las flores, para convertirse en fruta madurada alrededor de 140-170 días. Botánicamente entendemos siempre bajo el término "fruto" solo la pared del ovario que envuelve las semillas (Hui y col., 2006).



Figura 2. Flor de la manzana

#### 1.1.1 Clasificación

Los criterios de clasificación de las frutas se basa de acuerdo a la naturaleza, perecibilidad, fisiología y categoría comercial (Rodríguez y Simón, 2008). Situando a la manzana dentro de esta clasificación, encontramos que:

- De acuerdo a la naturaleza (clasificación botánica); están dentro del segundo tipo de fruta carnosa o también conocidas como drupa, como la cereza, pera, durazno.
- De acuerdo a la perecibilidad, están en la categoría de semi-perecederos, que son aquellos que mediante un manejo adecuado pueden conservarse durante algunas semanas sin mostrar deterioro apreciable, como: ciruelas, coco, durazno, guayaba, piña, frutas cítricas (Parra y Hernández, 2008).

- De acuerdo a su fisiología (respiración durante la maduración) se les considera como frutos climatéricos, ya que presentan un incremento respiratorio temporal, el cuál ocurre cuando la fruta alcanza su pleno desarrollo y tamaño y comienza la etapa de madurez. La maduración y senescencia están asociadas con el coincidente incremento de la producción de etileno. En esta división encontramos también: chabacano, guayaba, higo, kiwi, mango, melón, papaya, pera, plátano, zarzamora (Ulloa, 2007).
- De acuerdo a su categoría comercial en función de la norma de calidad o de comercialización. Por ejemplo la Norma Mexicana para productos agrícolas no industrializados para consumo humano- fruta fresca- manzana, establece las categorías: "Extra", "T" y "II" en base a los criterios como: la forma, el desarrollo, color, alteraciones de la pulpa o defectos en la epidermis (Rodríguez y Simón, 2008; NMX-FF-061-SCFI-2003).

#### 1.1.2 Variedades cultivadas en México

A nivel mundial existen más de 7,500 variedades de manzanas. Las diferentes variedades se distribuyen en climas templados y subtropicales ya que los manzanos no florecen en las zonas tropicales, pues es una de las especies frutales que requiere acumular mayor cantidad de horas de frío (temperaturas < 7° C) durante el reposo invernal.

Las variedades comerciales de manzana producidas en los Estados Unidos Mexicanos se dividen en cuatro grupos de acuerdo a su coloración:

- 1) variedades rojas
- 2) mixtas o parcialmente rojas
- 3) amarillas
- 4) verdes

Dentro de las que se pueden encontrar en estos cuatro grupos señalados a la Golden Delicious, Red Delicious, y las mutaciones de esta última, de las que destacan la Starking y la Starkimson (Diario Oficial de la Federación, 2010).

La manzana "Starking", es una de las más conocidas (Figura 3). Su piel es brillante con estrías rojas y verdosas; en estado maduro puede cubrirse toda su superficie de rojo. Su carne es blanca amarillenta y crujiente, de sabor dulce. Tiene forma de muela y en general el fruto presenta un diámetro mayor en la parte superior, con respecto al de la base. Se encuentra de septiembre a junio en el mercado (Diario Oficial de la Federación, 2010).



Figura 3. Manzana Red "Starking"

#### 1.1.3 Producción a nivel Nacional

En la producción agrícola de manzana a nivel nacional, se emplean 2 modalidades las cuales son el sistema de riego y sistema de temporal (Figura 4). La primera modalidad en base a sistemas de riego; es decir, bombeo de pozo genera 547, 450 toneladas; y la segunda es la fruticultura de temporal o sin infraestructura de riego genera 91, 442 toneladas. La producción agrícola de manzana en base al sistema de riego en nuestro país es el más rentable, según datos recopilados por el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP-SAGARPA, 2011).



Figura 4. Producción agrícola en México, según el Avance de Siembras y Cosechas Nov-2011. SIAP

La manzana se produce en la región norte-centro del país; el estado de Chihuahua produce la mejor manzana a nivel nacional, incluso se le ha llegado a considerar como la mejor en sabor a nivel mundial; ocupa el primer lugar en estados productores de manzana en México, en las variedades de Golden Delicius, Red Delicious, Rome Beauty y el restante de Oregonspur, Starking, Starkinson y criollas.

La superficie cultivada en el país en 2011, según las estadísticas del SIAP (SAGARPA, 2011) fue de 60,621 hectáreas con una producción de 638,892 toneladas. Como se muestra en la Figura 5, los principales estados productores fueron: Chihuahua, Coahuila, Durango y Puebla aportando entre estos estados 86% de la superficie sembrada y el 93% de la producción nacional.

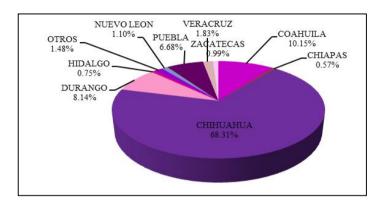


Figura 5. Principales estados productores de manzana en México. SIAP, 2011

El cultivo de la manzana variedad Red Delicius durante el 2010 en México fue de 194,553 ton, en una superficie de 20,785 ha, de las cuales 142,181 ton se produjeron en el estado de Chihuahua, principalmente en el municipio de Cuauhtémoc, y 231,846 ton en Durango. Tan solo estos dos estados generan el 92% de la producción nacional (Figura 6).

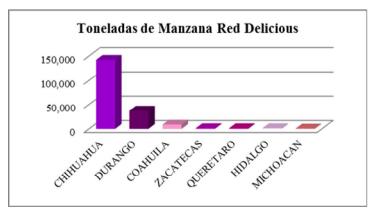


Figura 6. Producción de manzana Red Delicious. SIAP, 2010

La manzana es uno de los frutos más consumidos en el mundo. La gran cantidad de variedades existentes hacen que se encuentren al alcance del consumidor durante todo el año. Cuando se habla en forma genérica de manzanos se habla manzanos verdes y rojos. Estas variedades representan la inmensa mayoría del comercio mundial de manzanas. A nivel mundial se producen aproximadamente 60 millones de toneladas de manzana al año en una superficie de 5.6 millones de hectáreas, siendo China el principal productor (Figura 7) con más de 30 millones de toneladas, seguido de Estados Unidos de América con 4.5 millones (FAO, 2009). Estos países aportan el 45% de la producción mundial, mientras que México aportó 589, 216 ton en el año 2010 (SIAP, 2010).

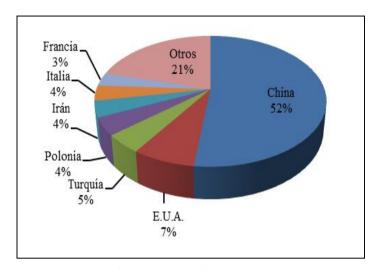


Figura 7. Producción mundial de manzana en 2010. SIAP

La contribución de las cadenas de frutales caducifolios perecederos, como lo es la manzana, es de gran importancia en la industria alimentaria, tanto en su consumo fresco como en la elaboración de productos derivados. A nivel nacional se está dejando atrás la vieja cadena productiva para dar paso a una nueva cadena producto-manzano en donde cambia la visión en cuanto al consumo. Este cambio contempla los hábitos del consumidor, la organización en la comercialización, el almacenamiento, el modo de empaque, el procesamiento industrial, la producción agropecuaria, la provisión de insumos e infraestructura para adoptar nuevas tendencias. En esta nueva visión se le da mayor importancia al estudio de la cadena en Universidades y mayor apoyo en investigación, lo cual dará como resultado un mejor manejo de la misma y mayores posibilidades de financiamiento para los productores.

## 1.1.4 Composición Química

Las frutas constituyen un grupo de alimentos indispensable para el equilibrio de la dieta humana, especialmente por su aporte de fibra y vitaminas; además de caracterizarse por su bajo aporte calórico; típicamente, las manzanas contienen aproximadamente 85 % de humedad, 14 % de carbohidratos, alrededor 0.3 % de proteínas y una cantidad insignificante de lípidos 0.1 % y otro tanto de minerales, y vitaminas (Tabla 1). La composición química de las frutas depende en gran medida de la localidad de cultivo, variedad, madurez de cosecha, agronomía y condiciones del medio ambiente (Gil y Ruíz, 2010; Hui y col., 2006).

Tabla 1. Composición aproximada de manzanas "crudas y con cáscara" (Hui y col, 2006)

Commonwet	Valor en 100 g	Valor / en porción
Componente	"cruda"	(154 g) con cáscara
Agua	85.56 g	131.76 g
Proteína	0.26 g	0.40 g
Lípidos	0.17 g	0.26 g
Cenizas	0.19 g	0.29 g
Carbohidratos totales	13.81 g	21.27 g
Azúcares (total)	10.39 g	16.00 g
Sacarosa	2.07 g	3.19 g
Glucosa	2.43 g	3.74 g
Fructosa	5.90 g	9.09 g
Almidón	0.05 g	0.08 g
Fibra dietética	2.40 g	3.70 g
Calcio	6.0 mg	9.0 mg
Magnesio	5.0 mg	8.0 mg
Fósforo	11.0 mg	17.0 mg
Potasio	107 mg	165 mg
Sodio	1.0 mg	2.0 mg
Zinc	0.04 mg	0.06 mg
Vitamina C	4.60 mg	7.10 mg
Colesterol	0.0 mg	0.0 mg
Calorías	52.0 Kcal	80.0 Kcal

Las frutas son muy ricas en compuestos fenólicos. En este grupo se incluyen los monofenoles, polifenoles, ácidos fenólicos y flavonoides.

- El color de las manzanas, constituye uno de los factores organolépticos más atrayentes; la clorofila es la que proporciona el color verde característico, que enmascara la presencia de otros pigmentos; las antocianinas se encuentran en la piel de esta fruta, dándole el color rojo; los carotenoides son los responsables del color amarillo por ejemplo el contenido de este en la piel es de 5.6 mg/kg, mientras que en la porción carnosa encontramos del 0.9 a 5 mg/kg. Por otra parte, el ácido clorogénico es el sustrato clave para las coloraciones pardas cuando la fruta se pela o se corta, debido a la acción enzimática (Gil y Ruiz, 2010).
- El aroma es una de las características organolépticas más atractiva de las frutas y este se debe a la presencia de compuestos volátiles. Existen más de 500 compuestos volátiles de bajo peso molecular como ésteres, alcoholes, aldehídos, ácidos, cetonas y derivados terpénicos. En la manzana se encuentra identificado el compuesto volátil: "etil-2-metilbutirato, hexanal, trans-2-hexenal"; que en realidad son varios compuestos, de los cuales uno es el principal que determina el aroma típico de la manzana. Otros componentes de la fracciones volátiles de la manzana son el acetato de propil, el butirato de butilo, propianato t-butil, acetato 2-metilpropil, acetato de butilo, butirato de etilo, etil 3-metilbutirato y el hexil butirato (Gil y Ruiz, 2010; Hui y col., 2006).
- Los componentes éster tales como el propianato de etilo y el acetato de butilo dan las características del sabor de la manzana; por ejemplo el sabor y sensación a dulce están dados por el acetato de hexilo y el 1-butanol. Los componentes responsables para los sabores indeseables se encuentran: acetaldehído, trans-2-hexanal y propianato de butilo (Hui y col., 2006).

#### 1.1.5 Cambios que ocurren durante el proceso de maduración

La composición química de la porción comestible de las fruta frescas depende no solo de la variedad botánica, prácticas de cultivo y climatología; si no también del grado de madurez que cambia con respecto al tiempo de acuerdo a su proceso natural de vida.

Tras la recolección, las frutas sufren cambios fisicoquímicos determinantes de su calidad. Esto supone una serie de cambios metabólicos, modificaciones de aspecto y atributos físicos, que señala el final del desarrollo del fruto y el comienzo de su senescencia (Hernández y Ruiz 2010).

#### Color

Es aspecto más común de estas modificaciones es la pérdida del color verde debido a la descomposición de la clorofila. Las causas pueden ser el cambio de pH, por el desarrollo de procesos oxidativo y por la acción de la clorofilasa. La descomposición de la clorofila va asociada a la síntesis o al desenmascaramiento de pigmentos como: carotenoides y antocianinas (Gil y Ruiz, 2010).

#### Hidratos de carbono

Durante la maduración se produce una hidrólisis casi total de los hidratos de carbonos complejos, particularmente la conversión del almidón en azúcares; por efecto y acción de las enzimas diastásicas ( $\alpha$ -amilasa,  $\beta$ -amilasa y glucosidasa) que gracias a estas enzimas se obtienen azúcares simples (Calaveras, 2004). El aumento del contenido de azúcares incrementa el sabor dulce y su aceptabilidad, además de constituir el componente mayoritario de los hidratos de carbono presentes en la frutas, siendo estos los sólidos solubles totales. En las manzanas los sólidos solubles totales sirven como índices de madurez con rangos de aceptación en el mercado de alrededor de 9 a 15° brix dependiendo de la variedad (Hui y col., 2006).

Otros hidratos de carbono presentes son las pectinas y las hemicelulosas, los cuales al degradarse deshabilitan las paredes celulares y las fuerzas de cohesión que mantiene unas células unidas a otras. Las pectinas están unidas inicialmente en el fruto por enlaces cruzados a otras cadenas poliméricas a través de puentes de calcio, dando lugar a polímeros de gran tamaño. Durante la maduración la protopectina va degradándose por acción de las pectasas, dando fracciones de peso molecular más bajo y más solubles en agua, lo que origina el ablandamiento de la fruta (Hernández & Ruíz 2010).

Con la hidrólisis del almidón se hacen presentes los azúcares reductores, que son macromoléculas que tienen un grupo aldehído, una cetona y varios hidroxilos; las cuales pueden verse afectadas por los ácidos, álcalis, altas temperaturas y agentes oxidantes o reductores que provocan isomerización, enolización, deshidratación, ciclización, oxidación, reducción, obscurecimiento, etc. (Badui, 1993).

Como otros aldehídos, las aldosas (por ejemplo; glucosa) se oxidan con facilidad y producen los ácidos carboxílicos correspondientes, que se denominan ácidos aldónicos. Las aldosas reaccionan con el reactivo de Tollens (Ag<sup>+</sup> en NH<sub>3</sub> acuoso), con reactivo de Fehling (Cu<sup>2+</sup> en tartrato de sodio acuoso) o con el reactivo de Benedict (Cu<sup>2+</sup> en citrato de sodio acuoso) y producen azúcar oxidada y el ion metálico reducido. Las tres reacciones sirven como pruebas químicas sencillas de los azúcares reductores (reductor porque el azúcar reduce al agente oxidante) (McMurry, 2001; Macarulla, 2007).

#### Sólidos insolubles

A diferencia de la pectina; la protopectina que también es una sustancia péctica, es la parte insoluble de los tejidos vegetales y se halla asociada a los otros constituyentes de la membrana (celulosa, hemicelulosa y lignina etc.) mediante uniones físicas y/o químicas, dando rigidez a los tejidos (Navarro y Navarro, 1985). La cantidad de protopectina se mantiene, como la celulosa; ya que es insoluble en agua además de ser una sustancia relativamente inerte, que solo puede quedar completamente degradada después de un tratamiento químico muy energético (Devlin, 1982).

#### Acidez.

Las frutas se caracterizan por su riqueza en ácidos orgánicos, entre los que destacan lo hidroxiácidos, como el ácido cítrico, málico, succínico, tartárico y tánico. Estos compuestos son responsables de la acidez en la fruta verde y disminuyen durante la maduración, al modificarse en parte en azúcares simples. Sirve como indicador de madurez durante la cosecha de manzanas el cual está presente en un rango de 0.3 a 1% del contenido total de la masa (Hui y col., 2006).

La disminución de acidez en esta fruta durante el almacenamiento se debe a la pérdida de ácido málico; este junto con los azúcares constituye los principales sustratos en la respiración de esta fruta. El pH del ácido málico en las manzanas se encuentra en un rango de 3.0 a 3.7 (Worobo y Splittstoeser, 2005; Charley, 1987).

#### Humedad

Durante la maduración de las manzanas existe una pérdida de peso ocasionada por la transpiración, la cual se efectúa cuando existe una diferencia entre la presión de vapor del ambiente y la presión interna de los tejidos. Esta fruta contiene entre el 80 y 85 % de agua en su estructura tisular, presentándose pérdidas de hasta un 7% o más, reduciendo la calidad y valor del producto (Fidler y Mann, 1980; Gil y Ruiz, 2010).

Para explicar esta pérdida de agua es necesario citar que en los tejidos vegetales el agua no está uniformemente distribuida debido a los complejos hidratados que se establecen con proteínas, hidratos de carbono, lípidos y otros constituyentes; sin considerar que, existen zonas o regiones microscópicas que debido a una acumulación de lípidos no permiten su presencia y la obligan a distribuirse en forma heterogénea. El citoplasma de las células presenta un alto porcentaje de proteína capaz de retener más agua que los organelos que carecen de macromoléculas hidrófilas semejantes; para tener un sistema estable los diferentes componentes de los alimentos deben encontrarse en equilibrio entre si respecto al potencial químico, la presión osmótica y la presión de vapor de agua que desarrollen.

Esta situación hace que existan diferentes estados energéticos y de comportamiento fisicoquímico de las moléculas de este disolvente; es decir, no toda el agua del fruto tiene las mismas propiedades, y esto se puede comprobar fácilmente por las diversas temperaturas de congelamiento que se llegan a observar. Si se toma en cuenta un alimento que se congela a -20 °C, aún en estas condiciones una fracción de agua permanece líquida y requiere de temperaturas más bajas, por ejemplo -40° C para que solidifique; este tipo de consideraciones ha llevado a que tradicionalmente se empleen términos como "agua ligada" y "agua libre" para referirse a la forma y al estado energético. Se considera que el agua ligada es aquella porción que no congela en las condiciones normales de congelamiento. Por otra parte, el agua libre es la que se volatiliza fácilmente, se pierde con el calentamiento, se congela primero y es la principal responsable de la actividad acuosa (Badui, 1993).

#### Actividad Acuosa $(A_w)$

Del agua contenida en un alimento dependen las propiedades reológicas y de textura, pero también es responsable en gran medida de las reacciones químicas, enzimáticas y microbiológicas, que son las responsables del deterioro de un producto así como las transformaciones hidrolíticas.

El agua libre es la única disponible para este tipo de reacciones, mientras que el agua ligada está unida a la superficie sólida y no puede intervenir en estos procesos.

La  $A_w$  puede predecir la estabilidad de un alimento en una escala de medición de 0 (en un producto absolutamente seco) a 1 (agua pura). En el caso de las frutas la actividad de agua es alta, por ejemplo en la manzana se han llegado a registrar valores de 0.98 (Yahía, 1992).

Durante la maduración de los frutos la actividad de agua se modifica, después de haber sido separados del árbol los tejidos siguen siendo capaces de llevar a cabo transformaciones metabólicas provocando la pérdida de humedad en la estructura física, ya que el proceso de transpiración continua mediante la evaporación de agua libre a través de la superficie de la fruta. Situación diferente en la que el fruto aun estando en la planta o árbol, la pérdida de humedad es menor (Badui, 1993).

#### 1.1.6 Cambios fisiológicos y almacenamiento

Hay que tomar en cuenta que, las manzanas tienen varios tipos de desórdenes fisiológicos como: núcleo de agua, amargamiento, escaldado, degradación interna, quemaduras por sol y ciertos tipos de daños por frío para algunas variedades. Los principales patógenos son *Botrytis*, *Penicillium y Mucor*, con una gran variedad adicional de patógenos menores. A medida que la fruta madura fisiológica y comercialmente su susceptibilidad a los hongos aumenta marcadamente; en cuanto que la manzana procesada y producto de esta, el daño es causado por levaduras y hongos o bacterias ácido-lácticas (Yahia e Higuera, 1992).

La respiración de las manzanas se encuentra estrechamente relacionada con la temperatura, por lo que tal actividad constituye un indicador de la forma en que se desarrolla el proceso de su envejecimiento. Ya desde la cosecha se toman en cuenta muchas previsiones y requerimientos de almacenamiento, porque la cosecha prematura afecta el sabor, color, tamaño

y capacidad de almacenamiento (susceptible al picado amargo y escaldado); al mismo tiempo la cosecha retardada puede resultar en frutas más suaves con una vida de anaquel más corta. Para almacenar las manzanas a largo plazo deberán considerarse las ventajas que aporta la modificación de la atmósfera de la cámara junto con la refrigeración, o dicho otras palabras deberá emplearse la atmósfera controlada (Fidler y Mann, 1980; Hui y col, 2004).

Una alternativa de retardar el proceso de envejecimiento de la manzana o evitar los posibles ataques por microorganismos es desarrollando productos de frutas de humedad intermedia (IMF); productos que son estables hasta un año sin refrigeración o tratamiento térmico y pueden consumirse como tales sin rehidratación, o los almíbares derivados del proceso pueden almacenarse sin refrigeración durante 3-8 meses de acuerdo al tipo de fruta (Ulloa, 2007). Para obtener fruta de humedad intermedia o alta vida de anaquel usualmente requiere disminuir el "Aw" añadiendo un agente depresor, secado o la combinación de ambos. Lo común es añadir el agente depresor del Aw, dando un tratamiento de deshidratación o concentración osmótica (Sharma y col., 2003; Yahia e Higuera, 1992).

#### 1.2 Deshidratación

La deshidratación es el método más antiguo de conservación de alimentos usado por el hombre. La sección de deshidratación de la industria alimentaría es grande y se extiende a todos los países del mundo. Los términos de deshidratación y secado se usan indistintamente para describir la eliminación de la mayor parte del agua, normalmente presente en un alimento (Brennan, 2008).

En general la deshidratación se describe como una operación de transferencia simultanea de energía y de materia. La evaporación del agua viene provocado por la transferencia de calor sensible y de calor latente al alimento. De todas las técnicas, las más utilizadas en la deshidratación de productos agroalimentarios son la evaporación artificial (secado por aire caliente, secado a vacío, secado solar y secado por microondas), la deshidratación osmótica (convencional o a vacío) y la liofilización. En ocasiones estas técnicas se combinan para la obtención de un determinado producto; por ejemplo, una deshidratación osmótica más secado por aire caliente, o bien constituyen operaciones previas o pretratamiento en un proceso.

Se ha establecido que la eliminación de agua es una importante operación unitaria de los procesos de alimentos para estabilizarlos al disminuir la actividad de agua A<sub>w</sub>. Sin embargo, la

deshidratación que implique evaporación de agua (temperaturas y tiempos altos) repercute en la disminución de la calidad del producto; por ejemplo, produce textura dura (debido al encogimiento celular y del posible cambio del estado gomoso al vítreo), rehidratación lenta o incompleta (ya no se recupera el tamaño y la forma original), pérdida de jugosidad, color, sabor y aroma desfavorables (por eliminación de compuestos volátiles), dando lugar a la disminución del valor nutritivo; adicional a todo lo anterior, utiliza grandes cantidades de energía y los costes de subministro de ésta, pueden ser relativamente altos comparados con otros métodos de conservación. La deshidratación por liofilización se emplea para obtener productos secos de alta calidad aunque, a un mayor costo también (Fito y col., 2001; Brennan, 2008).

Una técnica alterna es la deshidratación osmótica (DO), que es un proceso de disminución de humedad basado en el gradiente de agua y la actividad de solubilidad a través de la membrana semipermeable de una célula, mismo proceso que requiere dos a tres veces menos energía que en el secado convectivo; a temperaturas de proceso relativamente bajas (hasta 50° C) mantiene el color del producto y la retención del sabor, mejorando la calidad final de los productos (Sharma y col., 2003).

#### 1.2.1 Deshidratación osmótica de frutas

Cuando trozos de frutas frescas se sumergen en una solución azucarada o salina, que tiene una actividad acuosa mayor que la del alimento, el agua pasa del alimento a la solución debido a la influencia del gradiente de presión osmótica (Brennan, 2008).

## Ósmosis

La ósmosis puede ser considerada como un tipo especial de difusión, caracterizado por el movimiento de agua a través de una membrana semipermeable desde, un área en la cual la concentración es elevada a otra en la cual la concentración es más baja (Devlin, 1982).

#### Presión Osmótica

La presión osmótica, es la presión necesaria para contrarrestar el paso de agua pura al interior de una solución acuosa a través de una membrana semipermeable. La presión osmótica es una propiedad coligativa de una disolución; es decir, es directamente proporcional al número de moléculas de soluto disueltas en una cantidad dada de disolvente (Devlin, 1982).

Durante la ósmosis las paredes de las células actúan como membranas semipermeables, dejando pasar el agua y reteniendo los solutos. Sin embargo, estas membranas no son completamente selectivas y algunos solutos tales como azúcares, sales, ácidos orgánicos y vitaminas pueden perderse de las células, mientras que solutos de la solución pueden penetrar dentro del alimento tal como lo muestra la Figura 8. Los solutos que entran al alimento desde la solución, pueden ayudar a la reducción de la actividad de agua del alimento (Brennan, 2008).

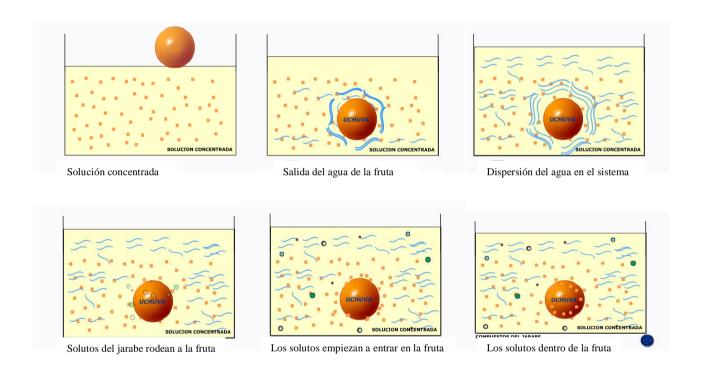


Figura 8. Deshidratación osmótica de un trozo de fruta

Este proceso de deshidratación depende de la existencia de una diferencia de potencial químico ( $\mu$ ) del agua de la fruta y del agua de la solución que rodea. El potencial químico está a su vez, directamente relacionado con la actividad de agua (Aw) o la presión osmótica ( $\pi$ ) a través de:

$$\mu = \mu^o + RT \ln Aw$$
 Ec. (1)

$$\pi = (RT/V)\ln(1/Aw)$$
 Ec. (2)

Donde  $\mu$  es el potencial químico del agua pura a la temperatura en cuestión y V el volumen molar parcial del agua. Es obvio que el medio circulante debe poseer un Aw menor que la de la fruta, ya que causa la migración del agua a la solución externa. Entre mayor sea la diferencia de Aw de la fruta con la del medio de ósmosis, mayor será la transferencia de agua de la fruta a la solución y continuará hasta que se cumpla el requerimiento termodinámico de que el potencial químico o la Aw sea igual en ambos lados de la membrana semipermeable (Yahia e Higuera, 1992).

En general, los trozos de fruta se pueden considerar como soluciones diluidas rodeadas por una membrana semipermeable (dado que contienen azúcares, ácidos orgánicos y otros solutos de bajo peso molecular en pequeñas proporciones, disueltos en agua). Esto hace posible el que, se pueda lograr una deshidratación parcial de los trozos de fruta simplemente por inmersión (Rastogi, 1995) y el estado de la membrana celular puede tener un cambio de permeabilidad a lo largo de proceso.

Durante la extracción osmótica del agua en los alimentos; la deshidratación se desplaza de la superficie del alimento hacia el centro, que da lugar a la desintegración de las células debido al estrés osmótico. Este estrés osmótico responde de acuerdo a la estructura del tejido biológico. La más probable causa de daño celular puede ser atribuido a la reducción en el tamaño durante la pérdida de agua causada por el tratamiento osmótico, lo que resulta en la pérdida de contacto entre la membrana de la célula y la pared celular (Rastogi y col., 2000). El proceso osmótico no solo induce flujos de agua y solutos en el tejido, si no también cambios en la estructura celular, en función de la proporción en que los diferentes mecanismos de transporte actúan en el sistema.

Mientras que en otros casos en donde existe un tiempo de proceso determinado, las muestras presentan un perfil con un nivel de deshidratación y cambio estructural específico; es decir, la composición de las células cerca de la interfaz se equilibrará con la solución externa, las paredes celulares se relajarán y las cavidades celulares se impregnarán de solución osmótica; mientras que las células más internas estarán deshidratadas ligeramente o incluso inalterables (Chiralt y Talens, 2004).

## 1.2.2 Variables del proceso

A lo largo de la deshidratación osmótica la cantidad y velocidad de remoción de agua depende de variables y parámetros diversos, de los cuales hablaremos solo algunos de ellas en su participación dentro del sistema como lo son: la concentración de la solución osmótica, tiempo de contacto, temperatura, área superficial expuesta, entre otras.

#### Solutos

La presencia de los solutos causan cambios en la estructura del agua, que se reflejan en sus propiedades físicas; estos efectos se aprecian en las propiedades coligativas como: la depresión de la temperatura de congelamiento, el aumento del punto de ebullición, la reducción de la presión de vapor (y por lo tanto en la actividad acuosa), y la modificación de la presión osmótica, que dependen de las sustancias de bajo peso molecular que se encuentran en la solución.

Cada tipo de soluto al interferir en los puentes de H, interrumpe y altera la estructura tridimensional del agua; o dicho de otra manera, todas las macromoléculas de los sistemas biológicos tienen la capacidad de disolverse en el agua de distinta forma, induciéndole una serie de modificaciones en su estructura y en sus propiedades físicas. El grado y el tipo de alteración dependen del balance y de la intensidad de las fuerzas polares y no polares que se encuentren en los polímeros. Los solutos se localizan en los espacios vacíos, obligando a las moléculas de agua a interactuar más fuertemente y a ordenarse (Badui, 1993).

La elección del soluto de la solución osmótica depende de: su efecto en la calidad organoléptica, sabor del producto final, capacidad para disminuir la actividad de agua, solubilidad, efecto conservador y costo. Para el caso particular de frutas, se usan los compuestos de azucares para constituir la solución hipertónica, como por ejemplo:

- fructosa
- glucosa
- sacarosa
- glucosa/fructosa
- glucosa/mezcla de polisacáridos
- lactosa
- en algunos casos azúcar y en menos grado sal

#### Sacarosa

Por su eficacia, conveniencia y sabor agradable se ha encontrado que la sacarosa es uno de los mejores agentes osmóticos siendo, un inhibidor eficaz de la polifenol-oxidasa, evita la pérdida de sabores volátiles, tiene un alto grado de solubilidad (Tabla 2), la mayoría de las membranas celulares son impermeables a ella y su difusividad es mucho más baja que la del agua (Sharma y Col., 2003).

Tabla 2. Solubilidad de la sacarosa

° C	Sacarosa (g/100 g agua)
0	179.2
15	197.0
25	211.4
40	238.1
80	362.1
100	487.2

Fuente: Badui, 1993.

La sacarosa ( $\beta$  – D-fructofuranosil- $\alpha$  -D-glucopiranósido) está integrada por una glucosa cuyo carbono aldehídico se une al cetónico de la fructosa, estableciendo un enlace glucosídico  $\beta$  (1,2) que impide que este disacárido sea reductor por carecer de grupos aldehídos o cetonas libres. La fructosa que contiene está como furanosa tensionada, lo que hace que el enlace glucosídico sea muy lábil al calor y a los ácidos, y se pueda hidrolizar fácilmente (azúcar invertido), produciendo una mezcla altamente reductora de los correspondientes monosacáridos, de hecho entre todos los disacáridos, esta unión es de las más sensibles (Badui, 1993; Yahia e Higuera, 1992).

#### Concentración

El intervalo de concentración común que se usa en las soluciones azucaradas oscila entre el 40 - 70%. Entre más alta sea la concentración de soluto mayor es la velocidad y la extensión de secado, de igual manera entrará más azúcar en el alimento. Inicialmente la velocidad de pérdida de agua es alta pero, después de 1 a 2 hrs. se reduce significativamente, pudiendo tardar días antes de que se alcance el equilibrio (Brennan, 2008). La concentración es un factor determinante en el cálculo del coeficiente de difusión, aplicativo a la segunda ley de Fick de la difusión en estado inestable (Rastogi, 2002).

#### Temperatura de proceso

Las temperaturas altas parecen aumentar la pérdida de agua por medio del hinchamiento y plasticidad de las membranas celulares. Cuanta más alta es la temperatura de una solución hipertónica, mayor es la velocidad de eliminación de agua. Las temperaturas usadas se encuentran en el intervalo 20-70 °C. A mayores temperaturas existe el peligro de que se dañen las paredes celulares, lo que provocaría una pérdida excesiva de material soluble, tales como vitaminas y puede ocurrir una decoloración del alimento. Si el alimento se sometiera a un escaldado en agua o en la solución osmótica para prevenir el pardeamiento, puede afectar de distintas maneras a la fruta durante el proceso; por ejemplo, acelera la eliminación de agua en algunas piezas grandes de fruta, debido a la relajación de los enlaces estructurales de la fruta, afectando a la calidad final de esta (Brennan, 2008; Sharma y Col., 2003).

## Área superficial

A medida exista mayor contacto del área superficial del material a deshidratar con la solución, mayor es la pérdida de agua y la ganancia de sólidos. Normalmente se emplean relaciones alimento-solución osmótica de 1:4 a 1:5. En los trozos más pequeños del alimento el proceso es más rápido debido a la mayor área superficial; sin embargo, en las piezas más pequeñas mayor es el daño celular debido al corte provocado en la estructura física de ahí es que se da la mayor cantidad de pérdida de sólidos solubles del alimento (Brennan, 2008).

## Tamaño y forma

Si el tamaño de los sólidos o el material a deshidratar es relativamente grande, la salida de agua y entrada de sólidos será más lenta, debido a que el trayecto de difusión es más largo. En tanto que las piezas más pequeñas el recorrido de la contra-difusión simultanea de agua y sólidos es más rápida (Rastogi, 2002).

En tanto que la forma de los alimentos resulta importante en la transferencia de masa debido a la relaciones superficie-espesor. Entre las formas comunes pueden ser: disco, cilindro, cubo o esfera (Brennan, 2008; Sharma y Col., 2003; Rastogi, 2002).

#### Otras variables

- La agitación asegura el contacto continuo de las partículas del producto con la solución osmótica, lo que resulta en mayor pérdida de agua y mayor ganancia de soluto.
- O El peso molecular del soluto, ya que algunas membranas permiten el paso a través de ellas no solo de agua sino también de pequeñas moléculas y iones disueltos y a su vez impiden el paso de moléculas de mayor tamaño (Reboiras, 2005). La penetración de soluto está directamente relacionada con la concentración de este e inversamente con el tamaño de la molécula de azúcar.

Sin duda alguna variables no menos importantes pero que afectan en el proceso de la deshidratación osmótica (Fellows, 2007; Sharma y Col., 2003).

#### 1.2.3 Mecanismo de deshidratación

Primeramente se ha establecido que el proceso implica sumergir la fruta en una solución; por tanto, considere un sistema que contiene material biológico y una solución osmótica, ilustrado por dos comportamientos como se representan en la Figura 9. Una pseudomenbrana por lo común la membrana celular del material alimenticio, separa la solución interna del comportamiento 1 de la solución externa del comportamiento 2. Simultáneamente están ocurriendo dos fluxes, el flux de agua  $J_w$  y el flux de sacarosa  $J_{su}$ . El flux en un proceso de transferencia de masa es una función de la diferencia de potencial químico ( $\Delta\mu_w$  y  $\Delta\mu_{su}$  para el agua y el azúcar, respectivamente).

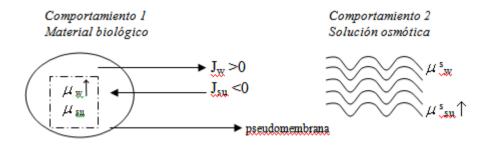


Figura 9. Comportamiento de los materiales durante la DO (Sharma y Col., 2003)

El potencial químico del agua es más alto en el material biológico y el potencial químico del azúcar es más alto en la solución osmótica; por consiguiente se representan dos flujos de contracorriente simultáneos (Sharma y Col., 2003).

Representando a la célula vegetal simplificada que se encuentra en la deshidratación osmótica; es un equivalente cilíndrico, que consiste en dos cilindros huecos coaxiales con una membrana localizada entre ellos como se ilustra en la figura 10. Consiste en tres partes a saber, un volumen intracelular, un volumen extracelular y una membrana celular. El volumen intracelular incluye citoplasma y una vacuola; el volumen extracelular contiene la pared celular y el espacio libre entre células individuales.

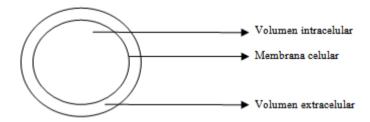


Figura 10. Célula vegetal simplificada (Sharma y Col., 2003)

En la deshidratación osmótica, el soluto se difunde al volumen extracelular y, según las características del soluto atraviesa o no la membrana celular. La captación de soluto durante la deshidratación osmótica resulta en la formación de una capa de sólidos concentrados a través de la superficie de la fruta, misma que disminuye la fuerza impulsora para el flujo de agua. Este proceso se lleva acabo a una temperatura baja, constante y por consiguiente, se considera como isotérmico y no implica ningún cambio de fase (Sharma y Col., 2003).

Por otra parte, en recientes estudios se ha observado que las células cerca de la interfaz de la muestra se equilibran casi perfectamente con la composición de la solución osmótica, mientras que las células más internas pueden permanecer inalteradas (Chiralt y Talens, 2004). Se propusieron tres vías importantes para la transferencia de masa:

- a) Transporte apoplásmico, del exterior a la membrana celular
- b) Transporte symplásmico, interno a la membrana plasmática
- c) El flujo trasmembrana

Durante el remojo existe un frente de deshidratación en la superficie en contacto con la solución osmótica y que se mueve al centro del material (Derrosi y Severini, 2007). En su investigación Rastogi explica un mecanismo de transferencia a nivel celular durante la deshidratación osmótica; según su teoría un gradiente no uniforme de concentración existe dentro de los sistemas biológicos. En particular se muestran tres capas diferentes de células con diferente coeficiente de difusión (figura 11); después de un tiempo t, la primera capa de las membranas celulares se rompe y con ello se reduce la masa de transporte que se caracteriza por un coeficiente de difusión D1, por de debajo de esta capa existe un frente de la deshidratación y el agua se difunde siendo D2 > D1. Las capas de las células en el interior del núcleo de la muestra tienen la presión de turgencia original y el agua de transporte en ese lugar se caracteriza por un coeficiente de difusión D3 < D1 ya que esta capa no está en contacto con la solución osmótica. El índice de células desintegradas (Zp) se redujo de repente justo antes de la deshidratación frente a lo que representan un sistema de células intactas (Rastogi y Col., 2000).

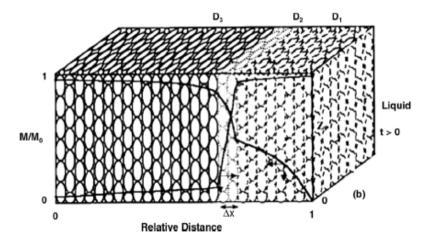


Figura 11. Representación esquemática del tratamiento osmótico. Zp y M/Mo son el índice de desintegración y la humedad relativa contenida en función de la distancia relativa de la solución osmótica. Ax es le espesor del frente de la deshidratación osmótica (Rastogi y Col., 2000)

.

Normalmente se supone que la transferencia de agua con coeficiente de difusión D, es controlada por diferencias en el contenido de humedad. Las diferencias en los coeficientes de difusión efectiva, sugieren que debe existir un mecanismo más rápido en comparación con los procesos de difusión. Por lo tanto, se postularon mecanismos hidrodinámicos (HDM) en los poros, que se producen debido a la presión capilar y generan un gradiente de presión permitiendo un rápido flujo de agua a través de material celular. Este HDM, debe proporcionar

una contribución significativa a los valores del coeficiente de difusión efectiva. Además se han observado flujos HDM de la solución en los tejidos durante el tratamiento, mucho tiempo después de que las muestras han alcanzado el equilibrio con la solución osmótica (Fito y Chiralt, 2003).

#### 1.2.4 Cinética de la deshidratación osmótica

La cinética de la deshidratación osmótica se determina estimando la velocidad de eliminación de agua y la de ganancia de sólidos. Por lo general, las velocidades más altas de eliminación de agua se alcanzan durante los primeros 60 minutos de deshidratación osmótica debido a una gran fuerza impulsora entre la savia diluida de la fruta y la solución osmótica. Esto es seguido por velocidades más bajas a causa de la formación de una capa superficial sólida, que reduce la fuerza impulsora. La cinética típica de la deshidratación osmótica se representa en la Figura 12. La velocidad de ganancia de sólidos parece comportarse de manera similar en la mayoría de los casos.

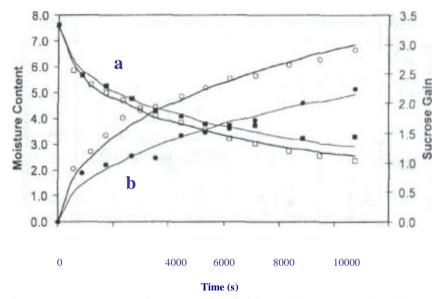


Figura 12. Comportamiento que ilustra, a) velocidad de pérdida de agua y b) sólidos ganados durante la deshidratación osmótica de un material biológico

La ganancia neta por la fruta de sólidos solubles del medio osmótico y la pérdida de humedad del material biológico pueden ser obtenidas mediante el cálculo de parámetros osmóticos; mientras que, la transferencia de masa durante la concentración osmótica puede analizarse en términos de propiedades ingenieriles para obtener las difusividades (Yahia e Higuera, 1992).

## 1.2.4.1 Cálculo de parámetros osmóticos

A fin de describir los aspectos cinéticos de un proceso de deshidratación osmótica, la reducción total de peso, la ganancia de sólidos y la pérdida de agua o también conocidos como parámetros osmóticos, se pueden calcular sobre la base de las siguientes ecuaciones (Giangiacomo y Col. 1987):

$$WL = \frac{(ww_0) - (w_t - ws_t)}{(ws_0 + ww_0)} x100$$
 Ec. (3)

$$SG = \frac{\left(ws_t - ws_0\right)}{\left(ws_0 + ww_0\right)} x100$$
 Ec. (4)

$$WR = WL - SG$$
 Ec. (5)

Donde SG, WL, y WR representan la ganancia de sólidos, agua eliminada y reducción de peso, respectivamente; ww<sub>o</sub> es el peso del agua y ws<sub>o</sub> el peso de los sólidos inicialmente presentes en el fruto; w<sub>t</sub> y ws<sub>t</sub> son el peso de la fruta y de los sólidos a cada tiempo del tratamiento, respectivamente (Mújica y Col., 2002). Las anteriores ecuaciones se basan en la suposición de que la cantidad de sólidos que salen de la muestra es insignificante y de este modo la muestra pierde solo agua y recoge soluto (Sharma y Col., 2003).

## 1.2.5 Ventajas y desventajas de la deshidratación osmótica

Después de adelantar una serie de investigaciones durante los últimos años a nivel de laboratorio y algunos ensayos en Planta piloto, se ha logrado comprobar ciertas ventajas del proceso de deshidratación osmótica aplicado a frutas:

- El agua que sale de la fruta al jarabe, evita las pérdidas de aromas.
- La Ausencia de oxígeno en el interior de la masa, evita las reacciones de oxidación (pardeamiento enzimático) que afectan a la apariencia del producto.
- La concentración por ósmosis no se sujeta a temperatura alta por largo periodo, de manera que el daño por calor se minimiza.
- La fruta obtenida es estable a temperatura ambiente (18 °C).
- Se obtiene un producto de sabor más suave y dulce que la deshidratada ordinariamente.
- Baja inversión inicial en equipos.

- Consumo de energía menor, con respecto al proceso de secado convencional.
- Se puede reutilizar la solución concentrada.
- Disponibilidad de agentes osmóticos como los azúcares, es muy amplia (Página electrónica de la UNC, 2002; Yahia e Higuera, 1992).

Entre las limitaciones que presenta esta técnica son:

- No a todas las frutas puede aplicarse. Por ahora esta técnica solo se emplean a las frutas que presentan estructura sólida y pueden cortarse en trozos.
- Las piezas tienden a pegarse unas a otras, en las charolas o con los recipientes en contacto; impidiendo la circulación libre de la solución a través de la fruta.
- En la inmersión, la fruta en el jarabe flota; esto es debido a la menor densidad.
- Es necesario conservar los jarabes bajo condiciones favorables, que eviten su fermentación o crecimiento de microorganismos.
- Presencia de insectos en los sitios donde se manejan estos jarabes.
- Si la deshidratación osmótica no se complementa con otra técnica de conservación en productos con empaque cerrado, los hongos o levaduras puedan desarrollarse (Página electrónica de la UNC, 2002; Yahia e Higuera, 1992).

#### 1.3 Transferencia de masa

La transferencia de masa es muy decisiva en muchas áreas de la ciencia y de la ingeniería. La transferencia de masa se verifica cuando el componente de una mezcla emigra en una misma fase o de una fase a otra, a causa de la diferencia de concentración entre dos puntos.

El líquido de un recipiente abierto lleno de agua se evapora en el aire estacionario debido a la diferencia de concentraciones del vapor de agua entre la superficie del líquido y el aire que lo rodea. Existe una fuerza impulsora de la superficie al aire. Un trozo de azúcar sumergido en una taza de café se disuelve, y se difunde sin agitación, en la solución que lo rodea. En una reacción catalítica, los reactivos se difunden del medio circundante a la superficie catalítica donde se verifica la reacción.

Como ya se ha mencionado; la deshidratación osmótica se utiliza como tratamiento previo en muchos procesos y mejora nutricional, sensorial y propiedades funcionales de los alimentos sin cambiar su integridad. Durante el proceso de la deshidratación ocurre el fenómeno de la

transferencia de masa, que durante el tratamiento osmótico se produce a través de las membranas celulares semipermeables en los materiales biológicos, misma que ofrece la resistencia dominante en el proceso. En la deshidratación osmótica de los alimentos existen fundamentalmente dos tipos de transferencia de masa y son: la difusión del agua de los alimentos a la solución y la difusión de soluto de la solución a los alimentos. En el primer tipo de transferencia de masa, la fuerza impulsora es la diferencia de presión osmótica mientras que en la segunda transferencia de masa, la fuerza impulsora es la diferencia de concentración (Rastogi y Raghavarao, 2004; Torregginni, 1993).

#### 1.3.1 Mecanismos de transferencia de masa

Si un fluido contiene un componente que no está distribuido homogéneamente, en donde existen gradientes de concentración, actuarán fuerzas naturales para transferir masa de tal forma que se minimicen las diferencias de concentración.

El tiempo requerido para que una sustancia se distribuya homogéneamente en un sistema puede variar mucho; dependiendo del mecanismo de transferencia de masa que actúe en él. Prácticamente estamos hablando de dos mecanismos:

- Transporte de materia convectivo; si estos sistemas están agitados, las características dinámicas del flujo contribuyen a la disminución rápida de todos los gradientes de concentración.
- Transporte molecular o por difusión de materia; en un sistema en reposo el mecanismo de transferencia de materia o transporte, es el movimiento molecular al azar.

## 1.3.2 Transporte de materia por difusión; primera ley de Fick

La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia o desplazamiento de moléculas individuales a través de un fluido por medio del desplazamiento individual y desordenado de las moléculas. Podemos imaginar a las moléculas desplazándose en línea recta y cambiando su dirección al rebotar con otras moléculas cuando chocan. Puesto que las moléculas se desplazan en trayectoria al azar, la difusión molecular a veces se llama también *proceso con trayectoria aleatoria* (Weber, 2003; Ferrero, 1998).

En la Figura 13, se muestra esquemáticamente el proceso de difusión molecular. Se ilustra la trayectoria desordenada que la molécula A puede seguir al difundirse del punto (1) al (2) a través de las moléculas de B. Si hay un mayor número de moléculas de A cerca del punto (1) con respecto al punto (2), entonces y puesto que las moléculas se difunden de manera desordenada en ambas direcciones, habrá más moléculas de A difundiéndose de (1) a (2) que de (2) a (1). La difusión neta de A va de una región de alta concentración a una de baja concentración (Geankoplis, 2006).

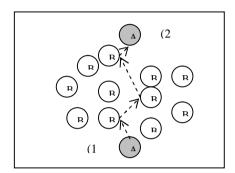


Figura 13. Proceso de difusión molecular

Tómese primero en cuenta la difusión de moléculas cuando la totalidad del fluido esta inmóvil; es decir estacionario, la difusión molecular se debe a un gradiente de concentraciones. Este proceso de difusión puede describirse matemáticamente utilizando la ley de difusión de Fick, la cual propone que el flujo de materia de un componente por unidad de área es proporcional al gradiente de su concentración (ecuación 6). Entonces para un componente B.

$$\frac{m_B}{A} = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$
 Ec. (6)

Donde  $m_B$  es el flujo másico de componente B (kg/h); C es la concentración del componente B (kg/m<sup>3</sup> o mol/m<sup>3</sup>); D es el coeficiente de difusión (m<sup>2</sup>/s) y A es el área (m<sup>2</sup>) (Singh y Heldman, 1998).

Es muy común en la literatura el considerar una geometría específica del alimento como lo es una configuración de placa plana infinita y descuidar la difusión de las otras direcciones; al mismo tiempo pocas referencias tienen en cuenta el estado de transferencia de masa inestable durante la deshidratación osmótica.

Dichas hipótesis son válidas cuando el espesor es muy pequeño en comparación a los lados que indica la difusión periférica insignificante. Sin embargo, cuando el espesor es de una magnitud igual al largo y ancho (paralelepípedo o cubo), esta suposición ya no es válida ya que la cantidad significativa de la difusión se lleva a cabo a través los lados periféricos también. En tal situación, es necesario dar cuenta de la difusión periférica considerando piezas de alimentos como paralelepípedo rectangular (en donde todos los lados son iguales) en lugar de la placa infinita. Si se trata de realizar un análisis de transferencia de masa durante la deshidratación osmótica de trozos de fruta utilizando configuraciones de cubo; es fundamental partir de la solución de la segunda ley de Fick (Rastogi y Raghavarao, 2004).

## 1.3.3 Cálculo del coeficiente de difusión; segunda ley de Fick

Hay varios métodos descritos en la literatura para la estimación de coeficientes de difusión de la humedad y el transporte de solutos durante la deshidratación osmótica, todos basados en la solución de la segunda ley de Fick. Si se considera que la difusión se efectúa de forma unidireccional y en estado no estacionario, entonces la segunda ley de Fick puede describirse matemáticamente como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
 Ec. (7)

Las soluciones a esta ecuación se han obtenido con unas determinadas condiciones de entorno, como:

- Concentración inicial de los componentes transferibles en el sistema homogénea y constante  $(C_0)$ .
- Difusividad constante en el intervalo de concentración utilizado.
- Sistema homogéneo e isotrópico.

La solución a la ecuación diferencial (ec. 7) se puede escribir para la difusión de humedad (Mr) y la relación de sólido (Sr); es decir que se ha dado solución a la segunda ley de Fick para la difusión de humedad y sólidos. Esta solución se ha realizado para distintas geometrías del sistema con flujo unidireccional, geometrías como: un paralelepípedo rectangular de lados

2a, 2b, 2c (caso especial en que todos los lados son iguales, como la forma de un cubo) de esta obtenemos las siguientes ecuaciones para la transferencia de agua y solutos, respectivamente (Crank, 1975; Rastogi y Niranjan, 1998; Rastogi y Col., 2000):

$$M_{r} = \frac{(m_{t} - m_{\infty})}{(m_{0} - m_{\infty})} = \sum_{n=1}^{\infty} C_{n}^{3} \exp \left[ -D_{ew} t q_{n}^{2} \left( \frac{1}{a^{2}} + \frac{1}{b^{2}} + \frac{1}{c^{2}} \right) \right]$$
 Ec. (8)

y

$$S_r = \frac{(s_t - s_{\infty})}{(s_{0-} s_{\infty})} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \exp \left[ -D_{es} t q_n^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) \right]$$
 Ec. (9)

Donde el Mr y Sr son la humedad y la relación de soluto respectivamente, los subíndices 0,  $\infty$  y t representan las concentraciones iniciales, en equilibrio y en cualquier momento del proceso;  $D_{ew}$  y  $D_{es}$  (m²/s), son la difusividades de agua y solutos respectivamente, teniendo en cuenta la configuración cúbica;  $C_n$  es igual a:  $2^{\alpha} (1 + \alpha) / (1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2)$  donde,  $q_n$  son las raíces positivas distintas a cero, de la ecuación  $tan q_n = -\alpha q_n$ . Aquí,  $\alpha$  es la relación de volumen de la solución con cada pieza.

Cuando el valor del número de Fourier ( $D_e t / A^2$ , donde A se define más adelante) es superior a 0.1 sólo el primer término en las ecuaciones (8) y (9) es significativo y los otros términos se pueden despreciar. Por lo tanto, las ecuaciones (8) y (9) al reducirse (Rastogi y Niranjan, 1998) quedan así:

$$-\ln\left(\frac{M_r}{C_1}\right) = q_1 \frac{D_{ew}t}{A^2}$$
 Ec. (10)

y

$$-\ln\left(\frac{S_r}{C_1}\right) = q_1 \frac{D_{es}t}{A^2}$$
 Ec. (11)

Donde  $\frac{1}{A^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}$ . Los valores del coeficiente de difusión  $D_{ew}$  y  $D_{es}$  se puede determinar a partir de las pendientes de las líneas obtenidas mediante el graficado de  $-\ln(M_r/C_1^3)$  y de  $-\ln(S_r/C_1^3)$ , versus t (Rastogi y colaboradores, 2002).

El gradiente de presión osmótica y la diferencia de concentraciones son la fuerza motriz para transferencia de masa osmótica. El coeficiente de difusión  $D_e$ , aumenta al incrementar la concentración de la solución osmótica debido al cambio en las propiedades físicas de los alimentos (tales como la porosidad de las células permeables) (Rastogi y Raghavarao, 2004).

## 1.3.4 Valores de difusividad en frutas deshidratadas osmóticamente

Mediante experimentos a nivel microscópico realizado a varios tejidos de plantas, mostraron que los coeficientes de difusión de la humedad son del orden de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup> / s, mientras que estudios a nivel macroscópicos en frutas de zanahoria, plátano, coco y piña mostraron coeficientes de difusión de  $10^{-10}$  a  $10^{-9}$  (Ferrando y Spiess, 2001) y en el caso de manzanas se han reportado para el  $D_{ew}$  y  $D_{es}$  valores de  $4*10^{-10}$  y  $1.81*10^{-10}$  respectivamente (Derrosi y Col., 2007).

Las manzanas presentan una estructura abierta del tejido debido a los espacios intracelulares y al corte celular externo generado, los cual da lugar a que se produzca la difusión de los solutos externos y el aumento hidrodinámico de la solución externa (Chiralt y Talens, 2004). Por lo general se asume que la difusión de agua  $D_{ew}$  de agua, es controlada por las diferencias de humedad. En 1997 Hills y Remigereau, estudiaron el efecto de la deshidratación osmótica en la difusión del agua en la manzana. Ellos mostraron que durante el proceso de deshidratación en manzana el agua del tejido se pierde principalmente de la vacuola y no de citoplasma o en la pared celular (Derrosi y Col, 2007).

## 1.4 Métodos de análisis físicos y químicos en alimentos

## 1.4.1 Humedad

La pérdida de peso en frutas secadas a temperatura de 100° C se atribuye a la evaporación de agua libre. Si el secado se prolonga, el agua de los tejidos también se evaporará. Sin embargo, la pérdida de humedad en los tejidos es pequeña en comparación del agua libre presente en el material (Kushman y Col., 1966). Existen diferentes métodos para determinar la humedad en alimentos, entre los que se encuentran:

- Método de secado con balanza de humedad
- Por destilación de disolventes no miscibles

- El método de Karl Fisher
- Por pérdida de peso

Sin embargo, suele haber una pobre correlación entre los resultados obtenidos con los distintos métodos, lo que se atribuye a la diferencia en el tipo de agua que se mide con los mismos (Sierra y Col., 2007).

## 1.4.2 Azúcares reductores

Los azúcares reductores al ser monosacárido y oligosacáridos que contienen un grupo carbonilo libre (aldehído o cetona) y por consiguiente pueden actuar como agentes reductores como en soluciones cupro-alcalina (Suzzanne, 2009). Algunos de los métodos usados para la determinación de azúcares reductores se basan en la reducción de cobre con titulación (Madrid y col., 2003). Entre otros encontramos:

- Método de Somogyi-Nelson (Suzzanne, 2009).
- Método del ácido dinitrosalicílico (Suzzanne, 2009).
- Método de Shaeffer-Somogyi (Suzzanne, 2009).
- Método Munson-Walker 906.03 de la AOAC (Suzzanne, 2009).
- Método de Lane-Eynon 923.09 y 920.183b de la AOAC (Suzzanne, 2009).
- Métodos enzimáticos empleando test enzimáticos ultravioleta (UV) de Boehringer Mannheim.
- Método automático del ácido pícrico (Osborne, 1986).

## 1.4.3 Acidez

La acidez total es la suma de los ácidos valorables cuando se lleva el pH a 7 añadiendo una solución alcalina valorada.

La acidez titular brinda una medida de la cantidad de ácido presente. La acidez titular del filtrado de las muestras de pulpa se determina mediante un análisis volumétrico con hidróxido de sodio de la muestra hasta el punto final de fenolftaleína y luego se calcula el ácido presente o predominante de acuerdo a la muestra en estudio (IPGRI, 1977).

#### 1.4.4 Firmeza

La textura o firmeza de la pulpa de la fruta, es el resultado de combinaciones de varios factores, como la turgencia hídrica y los componentes estructurales de los tejidos y células. Cualquier procedimiento individual de evaluación física solo puede suministrar una indicación limitada de estas propiedades de la textura. La mayoría de los dispositivos rutinarios de medición de textura determinan aspectos como compresibilidad, deformación o ruptura de la muestra examinada (IPGRI, 1977). Los instrumentos utilizados universalmente son:

- Penetrómetro manual (Figura 14) o de mesa
- Penetrómetro combinado con una prensa perforadora

Entre otros instrumentos encontramos:

- Penetrómetro Effegi
- Probador de presión Magness-Taylor
- Técnicas sónicas no destructivas (no usadas ampliamente)

## 1.4.5 Sólidos solubles totales

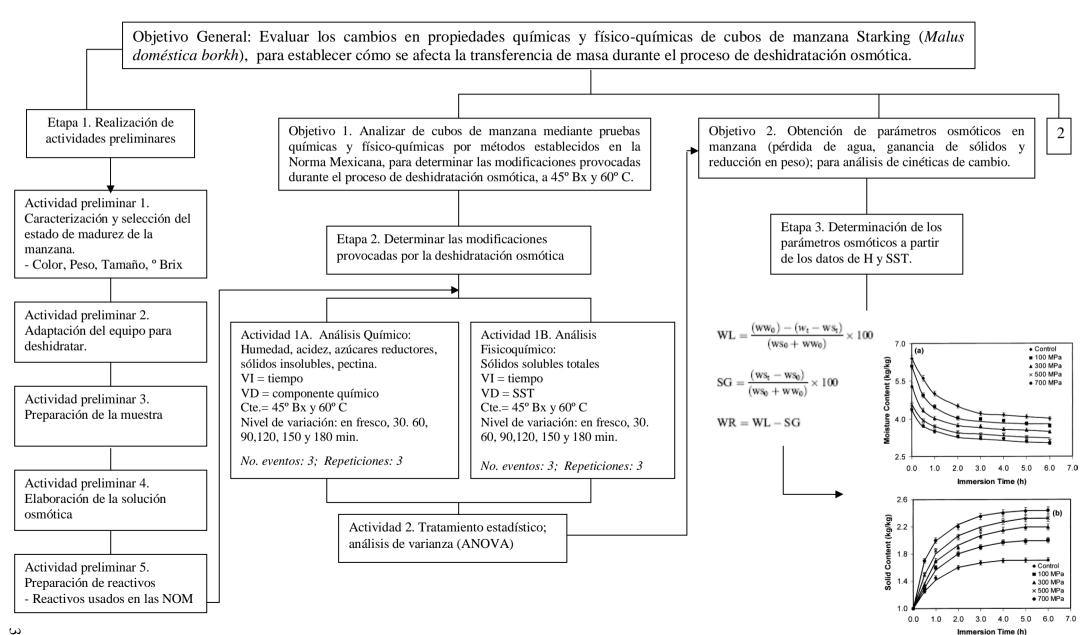
Las frutas contienen muchos compuestos solubles en agua, como por ejemplo, azúcares, ácidos vitaminas, aminoácidos y algunas pectinas; que en conjunto se les conoce como sólidos solubles totales (SST). La medición con precisión de los SST, requiere de métodos largos y tediosos. Sin embargo, comúnmente se utilizan dos métodos, para estimar los SST en jugo de fruta (IPGRI, 1977):

- Uno mide la gravedad específica del jugo utilizando un hidrómetro
- El segundo método mide el índice refractivo, utilizando un refractómetro

Algunos de los métodos de análisis físicos y químicos anteriormente mencionados serán empleados para este estudio en particular, seguido de ello se estudiará el comportamiento de los componentes químicos de la manzana variedad starking, la cual es sometida a un proceso de deshidratación osmótica. Al mismo tiempo analizaremos la relación que guarda el fenómeno de transferencia de masa (coeficiente de difusión) con cada uno de los componentes que se modifica en el proceso.

# II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 2.1 CUADRO METODOLÓGICO



Objetivo 3. Evaluar el fenómeno de transferencia de masa a partir de las cinéticas de cambio en la humedad y sólidos de la fruta osmo-deshidratada a 45° Bx y 60° C.

Cálculo del coeficiente de difusión efectiva  $D_{ew}$  y  $D_{es}$ ; a partir de la solución de la 2da ley de Fick, considerando una configuración cúbica

$$M_r = \frac{(m_t - m_{\infty})}{(m_{0-} m_{\infty})} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \exp \left[ -D_{ew} t q_n^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) \right]$$

$$S_{r} = \frac{(s_{t} - s_{\infty})}{(s_{0-} s_{\infty})} = \sum_{n=1}^{\infty} C_{n}^{3} \exp \left[ -D_{es} t q_{n}^{2} \left( \frac{1}{a^{2}} + \frac{1}{b^{2}} + \frac{1}{c^{2}} \right) \right]$$

Calculo del coeficiente difusión efectiva durante la deshidratación osmótica de manzana (solución grafica).

$$-\ln\left(\frac{M_r}{C_1}\right) = q_1 \frac{D_{ew}t}{A^2}$$
$$-\ln\left(\frac{S_r}{C_1}\right) = q_1 \frac{D_{es}t}{A^2}$$

Objetivo 4. Calcular el coeficiente de difusión efectiva a cada tiempo del proceso, para establecer la relación que guarda con los componentes químicos analizados en los cubos de manzana osmodeshidratados.

Usando la 2da ley de Fick para un paralepípedo rectangular en relación con un modelo que asocie la pérdida de agua y ganancia de sólidos con el tiempo

$$WL = \frac{S_1 t \left(WL_{\infty}^{\text{mod}}\right)}{1 + S_1 t}$$

$$SG = \frac{S_2 t \left(SG_{\infty}^{\text{mod}}\right)}{1 + S_2 t}$$

$$D_{ew} = \frac{a^2}{3tq^2} \left[ \left( \frac{S_1 t}{1 + S_1 t} \right) \left( \frac{W L_{\infty}^{\text{mod}}}{W L_{\infty}^{\text{exp}}} \right) \right]$$

$$D_{es} = \frac{a^2}{3tq^2} \left[ \left( \frac{S_2 t}{1 + S_2 t} \right) \left( \frac{SG_{\infty}^{\text{mod}}}{SG_{\infty}^{\text{exp}}} \right) \right]$$

## 2.2 Desarrollo Experimental

De acuerdo al cuadro metodológico planteado se realizó el estudio en cuatro etapas en las cuales se realizaron diferentes actividades para cubrir cada objetivo particular. Estas etapas se describen brevemente a continuación:

## ETAPA 1

# 2.2.1 Actividad preliminar 1. Caracterización y selección del estado de madurez de la manzana.

La selección de la materia prima es fundamental para cualquier proceso de transformación. En el caso de frutos, asegurar que se parte de un mismo estado de madurez es la plataforma de cualquier base de estudio, de manera que no se convierta en una variable más a controlar. En la Tabla 3 se muestran los parámetros a controlar en la clasificación y selección de las manzanas que fueron objeto de estudio.

Tabla 3. Parámetros físicos en la selección de la manzana red delicius

Parámetro	Equipo	Método
Peso	Balanza granataria	
Tamaño	Vernier mecánico	
Color	Cámara digital	Por imagen digital
Firmeza	Penetrómetro Manual	NMX-FF-061-SCFI-2003; Determinación de dureza en fruta fresca
Grados brix	Refractómetro SPER Scientific	NMX-FF-015-1982; Determinación de sólidos solubles totales, fruta fresca

## Peso y Tamaño

Tanto el peso y el tamaño están relacionado directamente con la masa; la cantidad de materia que hay en la fruta como azucares, almidones, fibra, agua, etc. Por ello se determinó el peso y el tamaño con balanza granataria y vernier mecánico respectivamente, de acuerdo a las normas NMX-FF-008-1982 y NMX-FF-009-1982.

#### Firmeza

La firmeza o resistencia a la penetración es una característica física de la fruta que está directamente relacionada con el grado de madurez de las manzanas. Las frutas inmaduras tienen mayor dureza debido a la presencia de almidones en la estructura, y conforme el proceso natural de madurez va avanzado, las moléculas de almidón se van transformado en azúcares y de la mima manera hay un aumento de agua en la estructura de la fruta lo anterior va induciendo al reblandecimiento de los tejidos y con ello una menor firmeza o resistencia.

En nuestro estudio se determinó la firmeza de las manzanas con un penetrómetro QA supplies, FT 327 (Figura 14) con punta de 1,1 cm (7/16 in) de diámetro y con un intervalo de presión de 1.75 a 12.0 kg, de acuerdo a las normas NMX-FF-014-1982 y NMX-FF-061-SCFI-2003.

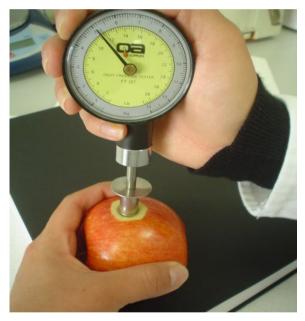


Figura 14. Toma de presión en una fruta

## Sólidos solubles totales (° Brix)

Son los sólidos solubles disueltos en una solución; es decir, una medida del porcentaje de sólidos disueltos en un producto derivado de las frutas o de un líquido azucarado, mediante la instrumentación adecuada se pueden determinar la cantidad aproximada de sólidos solubles totales que existen en la muestra en escala de grados brix (°Bx).

Las mediciones de los grado brix en este estudio fueron hechas en muestras de jugo de manzanas *Starking*, mediante un refractómetro Sper Scientific 300003, AZ, U.S.A de baja densidad (0 a 50 ° Bx) Figura 15, de acuerdo a las normas NMX-FF-103-1982 y NMX-FF-061-SCFI-2003.

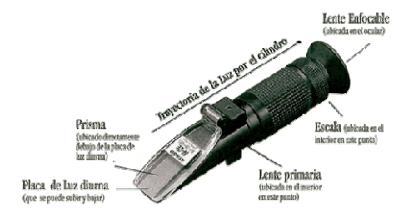


Figura 15. Refractómetro de lectura directa para sólidos solubles totales

La porción o muestra de jugo de manzana fue tomada en 2 puntos distintos del fruto: centro y cerca de la superficie tal como se muestra en la Figura 16.

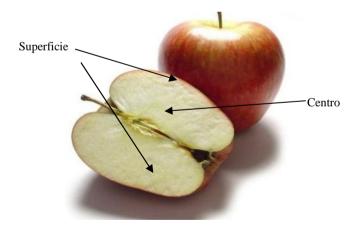


Figura 16. Zonas de toma de muestra para medir los grados brix.

## Color

El color es una forma visible del grado de madurez de las frutas, el cual se va modificando conforme van transcurriendo el proceso de maduración; algunos frutos tienen un color de piel o cáscara típico. En la manzana starking el color va de rojo estriado a uniforme, conferido por las antocianinas que va cambiando de tonalidad conforme van madurando con los días.

El color se determinó por imágenes tomadas por una cámara digital SONY cyber-shot, DSC-P32 y analizadas mediante el programa de Adobe Photoshop CS, en una escala CIE 1\*a\*b\* (Commission Internationale de l'Eclairage), calculando:

Cromaticidad:

$$C = \sqrt{(a^*)^2 (b^*)^2}$$
 | Ec. (12)

• Ángulo de matiz

° 
$$Hue = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right)$$
 Ec. (13)

La cámara se colocó de forma horizontal en una base de tripie, a una distancia de 30 cm aproximadamente con respecto al fruto, la iluminación se logró con una lámpara incandescente (430 lúmenes y 60 watts A60, Luz de día) haciendo incidir el haz de luz en un ángulo de 45°, colocando la manzana sobre un fondo negro para evitar la reflexión.

En el espacio de color los parámetros a\* y b\* (Figura 17 A) representan la saturación del color, el primero la cromaticidad el cual se extiende desde el verde hacia el rojo y el segundo desde el azul hacia el amarillo respectivamente. El parámetro L\* se refiere a la luminosidad (brillo), tomando valores entre 0 (negro) y 100 (blanco) (NewsTech company, 2003).

Los valores de matiz (°Hue) obtenidos indican el cambio de color de la superficie de las manzanas, del color amarillo al rojo característico del fruto maduro.

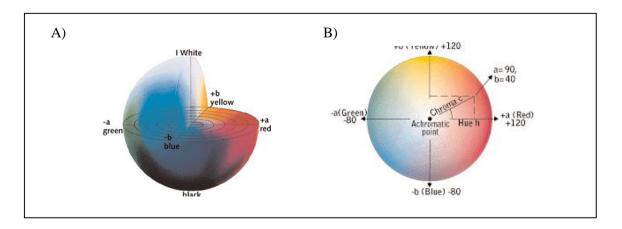


Figura 17. Espacio de color CIE L\*a\*b\* (A) y variación del color de acuerdo al ángulo de matiz °Hue (B)

Para determinar la distribución del color, a lo largo de los ejes x e y, se seleccionó un área en la imagen del fruto, dentro del software Photoshop, y se hizo uso de la ventana "Histograma", la cual despliega las estadísticas (media, desviación estándar, etc.) del valor del color y luminosidad (figura 18).

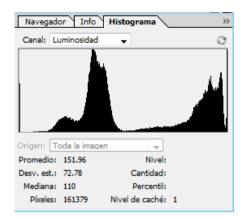


Figura 18. Ventana "Histograma" del software Adobe Photoshop CS

## 2.2.2 Actividad preliminar 2. Adaptación del equipo para deshidratar

El primer paso para adaptar un equipo deshidratador de cubos de fruta, fue elaborar canastillas o rejillas con malla de acero inoxidable (Figura 19), cada una debidamente seccionada para luego ser apiladas en niveles (Figura 20) de acuerdo al equipo para deshidratar y tiempo de proceso de deshidratación.

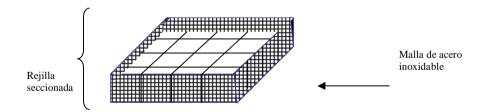


Figura 19. Rejilla para deshidratar cubos; seccionada en 16 partes

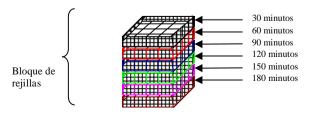


Figura 20. Bloque de rejillas con 6 niveles, cada uno para cada tiempo de experimentación

Acoplamiento de las rejillas. El bloque de rejillas es introducido en un recipiente contenedor de la solución osmótica con tapa (Figura 21), el cual cuenta con un orificio para introducir un termómetro que monitorea la temperatura del proceso. Este mismo recipiente se colocó sobre una parrilla eléctrica con control de temperatura.

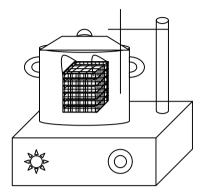


Figura 21. Equipo para deshidratar los cubos de manzana

## 2.2.3 Actividad preliminar 3. Preparación de la muestra

Las manzanas fueron adquiridas en un mercado local, de la variedad "Starking Delicious" (Evans Fruit 4016, USA L). Después de seleccionar el estado de madurez se lavaron, pelaron y cortaron en cubos para su deshidratación.

*Corte de la manzana*. Se realizó de forma longitudinal, obteniendo rebanadas de manzana sin partes del corazón del fruto; tal como se muestra en la Figura 22.

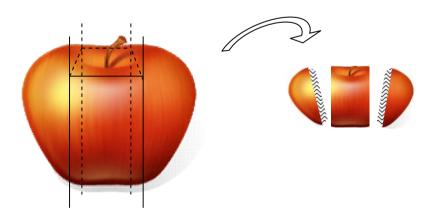


Figura 22. Corte de la manzana.

*Dirección de la rebanada*. Las rebanadas se colocaron acostadas sobre una superficie plana (Figura 23), con el fin de controlar la dirección del corte (corte transversal) y acomodo de los cubos de manzana dentro del equipo de deshidratación.



Figura 23. Dirección del corte

*Obtención de cubos*. Se obtuvieron cortes de manzana en forma de cubos (Figura 24) de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> con la ayuda de un molde para formas cúbicas.

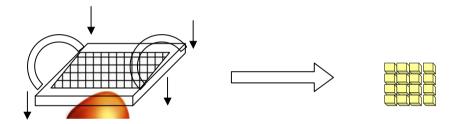


Figura 24. Formas cúbicas de manzana

Acomodo de los cubos. La manipulación de los cubos fue mediante pinzas de acero inoxidable para evitar el mínimo daño mecánico, con la dirección de la cara del cubo controlada (Figura 25).

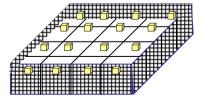


Figura 25. Acomodo de los cubos

## 2.2.4 Actividad preliminar 4. Elaboración de la solución osmótica al 45% de saturación

Se disolvieron 2250 gramos de azúcar refinada (sacarosa) en 2750 mililitros de agua destilada para obtener una solución osmótica al 45%. El azúcar o sacarosa se obtuvo de tiendas de supermercado, siempre de la misma marca y cadena comercial.

## 2.2.5 Actividad preliminar 5. Preparación de reactivos

En la Tabla 4, se presentan los reactivos que se prepararon para cada una de las técnicas del análisis químico empleado en este estudio.

Tabla 4. Reactivos usados y forma resumida de preparación a las concentraciones y normalidades solicitadas

Componente	Reactivo	PM	Concentración	Disolución
Acidez titulable (NMX-FF-11- 1982)	Hidróxido de sodio	Na OH (PM = 40 g/mol)	1 Eq Na OH = 40 g Na OH al 0.1 N	4 g de Na OH disueltos en 1 litro de solución
	Fenolftaleína		1%	1 gramo de fenolftaleína y se lleva al aforo a 100 ml de etanol 96%
	Solución de Fehling Sln A: Sulfato de cobre			Disolver 34.639 g de sulfato de Cobre en 500 ml de agua
Azúcares Reductores (NMX-F-277- 1991)	Sln B: Alcalina, tartrato de sodio y potasio			Disolver 173 g de tartrato de sodio y potasio, más 50 g de hidróxido de sodio en 500 ml de agua
	Azul de metileno			1 gramo de azul de metileno y se lleva al aforo a 100 ml de agua
Pectina (NMX-F-347-S- 1980)	Hidróxido de sodio	Na OH (PM = 40 g/mol)	1 Eq Na OH = 40 g 1 N	40 g de Na OH disueltos en 1 litro de solución de agua
	Ácido acético 1 N	CH <sub>3</sub> COOH (PM = 60.05 g/mol)	1 Eq CH <sub>3</sub> COOH =60.05 g 1 N	60.05 g CH <sub>3</sub> COOH disueltos en 1 litro de solución de agua
	Cloruro de calcio 1 N	Ca Cl <sub>2</sub> ( PM =147.02 g/mol)	1 Eq Ca Cl <sub>2</sub> = 147.02 g 1 N	147.02 g de Ca Cl disueltos en 1 litro de solución de agua
	Nitrato de plata	Ag NO <sub>3</sub> (PM = 169.9 g/mol)	169.9 – 1N Ag NO <sub>3</sub> al 0.1 N	16.99 g Ag NO <sub>3</sub> disueltos en 1 litro de solución de agua

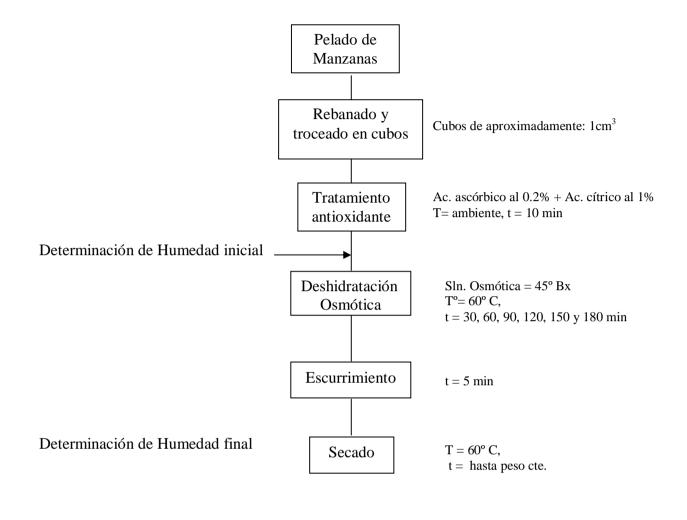
## 2.2.6 Descripción del proceso de deshidratación osmótica

En el proceso de deshidratación osmótica de la fruta, se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- a) Los cubos de manzana se sumergieron en una solución antioxidante compuesta por el 50 % de ácido ascórbico al 0.2 %, y 50 % de ácido cítrico al 1%; durante un tiempo de 10 minutos a temperatura ambiente, con el fin de evitar la oxidación del alimento (Rosas, 2012).
- b) Se sacaron los cubos de la solución antioxidante y se escurrieron por 5 minutos sobre una malla, luego se determinó el peso de cada uno en la balanza analítica Denver Instruments APX-200; inmediatamente después los cubos se colocaron en las rejillas de acero inoxidable mismas que se introdujeron en el recipiente con la solución hipertónica.
- c) El comienzo de la deshidratación osmótica se marcó a partir del momento en que los cubos de manzana se sumergieron en la solución osmótica a 45° Brix a una temperatura de 60 °C, sobre una parrilla eléctrica con regulador de temperatura. Una vez inmerso el alimento, el proceso duró 3 horas y las muestras se tomaron cada 30 minutos; es decir, la primera a los 30 minutos, la segunda a los 60 minutos y así sucesivamente hasta llegar a los 180 minutos.
- d) Cada una de las muestras al ser extraídas del medio deshidratante, se dejaron escurrir durante 5 minutos en una red de acero inoxidable para inmediatamente después obtener de nuevo el peso y realizar las pruebas de análisis correspondiente.

Para determinar el contenido de humedad de los cubos de manzana se secaron en una estufa a 60 °C, hasta el peso constante.

## 2.2.6.1 Diagrama de bloques para el proceso de Deshidratación Osmótica de Manzana.



ETAPA 2

## 2.2.7 Análisis químico y físico-químico de cubos de manzana

Para cumplir con el objetivo particular 1, se utilizaron los métodos establecidos oficialmente en las normas mexicanas para el análisis químico y físico químico de la manzana, con el fin de determinar las modificaciones provocadas durante el proceso de deshidratación osmótica.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de los análisis realizados durante el proceso de deshidratación osmótica de cubos de manzana. Se presenta el método o técnica correspondiente de acuerdo al componente analizado, cabe señalar que el contenido en pectina y sólidos insolubles solo se realizó para la manzana en fresco y para las muestras deshidratadas los 180 minutos de proceso.

Tabla 5. Técnicas empleadas por componente

Componente	Método de análisis empleado	Fundamento				
Análisis Químico						
Acidez titulable (para el caso del manzanas, ácido málico)	NMX-FF-011-1982. Determinación de acidez titulable, Fruta fresca.	Se basa en la neutralización de los iones H+ con solución valorada de hidróxido de sodio (NaOH), en presencia de una sustancia indicadora (Fenolftaleína).				
Azúcares reductores	NMX-F-277-1991. Muestras de jugo. Sustancias reductoras.	Se basa en las propiedades que tienen los monosacáridos (aldosas: grupo carbonilo aldehídico) y otras sustancias presentes en la muestra (como la fructosa del azúcar experimental), para poder reducir el agente oxidante (reducción del cobre).				
Humedad	NMX-F-083-1986. Determinación de humedad en productos alimenticios	Se basa en la pérdida de peso cuando se calienta un alimento en una estufa a las condiciones de tiempo y temperatura definidos.				
Pectina	NMX-F-347-S-1980 Frutas y derivados, determinación de pectina	Se basa en obtener un residuo de muestra filtrada y disecada separando la pectina de la muestra mediante distintas etapas en contacto con sustancias químicas.				
Sólidos insolubles	NMX-F-407-199. Determinación de sólidos insolubles en muestras de jugo	Se basa en obtener un residuo de la muestra, mediante su dilución en agua hervida y el filtro retiene los sólidos insolubles, para luego ser secada a peso constante.				
	Análisis Físico					
Dureza o firmeza	NMX-FF-061-SCFI-2003; Determinación de dureza en fruta fresca; por medio de penetrómetro	Indicación de la firmeza obtenida mediante la fuerza necesaria ejercida para causar la penetración de una sonda estándar a una profundidad específica dentro del producto.				
Análisis Físico-químico						
Sólidos solubles	NMX-FF-015-1982; Determinación de sólidos solubles totales, fruta fresca	Se basa en el cambio de dirección que experimenta un rayo de luz al pasar de un medio de una densidad a otro de densidad diferente.				

## 2.2.7.1 Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron con MINITAB 15. Se consideró como unidad experimental a cada cubo de manzana deshidratado. Cada corrida experimental, constituida por la deshidratación osmótica de 21 unidades experimentales durante 3 horas, se realizó por triplicado.

La fracción de agua (Xw) para cada tiempo experimental durante la deshidratación osmótica se consideró la variable de respuesta. Se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías dentro de las corridas experimentales (repeticiones de cada tiempo) para confirmar la igualdad de medias se aplicó la prueba de Tukey.

Una vez que se eliminaron los valores atípicos, se aplicó otro ANOVA de una vía entre corridas (repeticiones), a fin de obtener promedios estadísticamente confiables para toda la experimentación. Luego se obtuvieron y compararon los intervalos de confianza (95%), para confirmar el comportamiento promedio y trabajar sólo con los valores de las medias obtenidas para calcular los parámetros osmóticos y coeficientes de difusión.

## ETAPA 3

## 2.2.8 Obtención de parámetros osmóticos

Para cumplir con el objetivo particular 2 y obtener la pérdida de agua (WL), ganancia de sólidos (SG) y reducción en peso (WR), se utilizaron las ecuaciones (3, 4, 5) descritas en el capítulo 1. Las variables (Tabla 6) que se necesitaron para calcular las ecuaciones de los parámetros osmóticos se presentan a continuación.

Tabla 6. Variables de los parámetros osmóticos

Evaluación	Equipo	Variable de interés	Resultado
Ganancia de sólidos	Refractómetro	Sólidos solubles totales o	Cinética de absorción;
SG	SPER Scientific	° Brix	SG vs t
Agua eliminada	Estufa	Humedad	Cinética de secado;
WL			WL vs t
Reducción en peso	Balanza analítica	Peso a cada tiempo	WR
WR			

Para el cálculo de los parámetros osmóticos, así como para el análisis de las cinéticas de deshidratación, se utilizaron los valores experimentales promedio obtenidos del análisis estadístico.

#### ETAPA 4

## 2.2.9 Cálculo de coeficientes de difusión

Para cumplir el objetivo particular 3 y evaluar el fenómeno de transferencia de masa, se calcularon los coeficientes de difusión de agua y solutos; teniendo en cuenta una configuración cúbica se resolvió la 2<sup>da</sup> Ley de Fick, utilizando las ecuaciones (8) y (9) reportadas por Rastogi y Niranjan, 1998; las cuales fueron descritas en el capítulo 1.

Los valores del coeficiente de difusión  $D_{ew}$  y  $D_{es}$  se puede determinar a partir de las pendientes de las curvas obtenidas de los graficado de  $-\ln(S_r/C_1^3)$  y  $-\ln(M_r/C_1^3)$  versus t.

Es importante observar que las ecuaciones suponen una difusión uniforme y constante, y que la cantidad de la solución es lo suficientemente grande, para que su concentración no presente ningún cambio.

## 2.2.10 Coeficientes de difusión a cada tiempo

Para obtener los valores de difusión a cada tiempo, se hará uso del modelo propuesto por Azuara y colaboradores (1992). Este es un modelo cinético que asocia la pérdida de agua (WL) con el tiempo, en función de dos constantes  $S_1$  y  $WL_{\infty}$ . De igual manera, asocia la ganancia de sólidos (SG) con sus respectivas constantes,  $S_2$  y  $SG_{\infty}$ , a partir de las siguientes ecuaciones:

$$WL = \frac{S_1 t \left(W L_{\infty}^{\text{mod}}\right)}{1 + S_1 t}$$
 Ec. (14)

$$SG = \frac{S_2 t \left( SG_{\infty}^{\text{mod}} \right)}{1 + S_2 t}$$
 Ec. (15)

Las respectivas constantes pueden calcularse de una regresión no lineal a partir de las siguientes relaciones:

$$\frac{1}{WL} = \frac{1}{S_1(WL_{\infty})} + \frac{t}{WL_{\infty}^{\text{mod}}}$$
 Ec. (16)

$$\frac{1}{SG} = \frac{1}{S_2(SG_{\infty})} + \frac{t}{SG_{\infty}^{\text{mod}}}$$
 Ec. (17)

Basada en la segunda ley de Fick para un paralelepípedo rectangular en relación al modelo propuesto, las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de difusión a cada tiempo quedan de la siguiente manera:

$$D_{ew} = \frac{a^2}{3tq^2} \left[ \left( \frac{S_1 t}{1 + S_1 t} \right) \left( \frac{W L_{\infty}^{\text{mod}}}{W L_{\infty}^{\text{exp}}} \right) \right]$$
 Ec. (18)

$$D_{es} = \frac{a^2}{3tq^2} \left[ \left( \frac{S_2 t}{1 + S_2 t} \right) \left( \frac{SG_{\infty}^{\text{mod}}}{SG_{\infty}^{\text{exp}}} \right) \right]$$
 Ec. (19)

A partir de las cinéticas de cambio en componentes químicos de la manzana durante el proceso de deshidratación osmótica y teniendo valores de la difusión, se puede establecer la forma en que influye y afecta esta transferencia de masa simultánea, en la deshidratación de cubos de manzana.

## III. ANALISIS DE RESULTADOS

## 3.1 Actividades preliminares

#### 3.1.1 Selección del estado de madurez de la manzana

De acuerdo a las pruebas realizadas para la selección de manzanas (peso, tamaño, color, firmeza, °brix) y así como su clasificación en 5 estados distintos de madurez tomados de la referencia de tesis en relación con este apartado (Rosas, 2012), siendo el grado 1 el de menor madurez y la de grado 5 el de mayor madurez se presenta a continuación los valores respectivos de cada uno de los parámetros tomados en cuenta en este estudio para la selección del grado de madurez.

Tabla 7. Clasificación de manzana Starking en 5 estados de madurez de acuerdo a sus propiedades físico químicas

Estado de madurez	Peso (g)	Tamaño (mm)	Color •Hue Croma		Firmeza (N)	•Bx	Humedad %
1	225	80	67.94	49.59	88.58	11.3	89.05
2	247	81	57.15	49.72	75.18	12.5	88.37
3	256	82	38.97	51.83	70.79	13.1	86.99
4	276	83	37.56	55.07	68.27	14.8	84.62
5	295	85	32.70	60.80	65.00	16.6	83.66

Fuente: Rosas, 2012.

Los anteriores parámetros evaluados son conocidos como índices de madurez en la fruticultura, los cuales van cambiando con respecto al tiempo y respiración de la fruta. En general se pueden observar las características de peso, tamaño, cromaticidad así como el valor de los sólidos solubles totales (°Bx), que aumentan conforme la manzana madura, mientras que la acidez, ángulo de matiz, firmeza y humedad disminuyen.

Para este estudio se seleccionaron manzanas con el grado de madurez 3 (Rosas, 2013), de acuerdo al previo análisis realizado. Las muestras fueron la catalogadas como grande 245 a 275 gramos, y diámetro ecuatorial entre 82-85 mm. De color rojo jaspeado con 38.9 ° Hue aproximadamente, con una resistencia a la penetración de alrededor de 70 y 74 N, y sólidos soluble totales de alrededor de 13° bx.

## 3.2 Proceso de deshidratación osmótica

Antes y durante el proceso de deshidratación osmótica a 45° Bx y 60° C, se realizaron los análisis químicos y físicos químicos de los cubos de manzana en los diferentes tiempos experimentales para determinar las modificaciones provocadas durante el proceso. En la Tabla 8, se muestran los valores medios de las propiedades químicas estudiadas en la manzana starking, obtenidos del análisis estadístico.

Tabla 8. Propiedades químicas de la manzana fresca y procesada

Propiedad	Manzana Fresca	DO* 30 (min)	DO* 60 (min)	DO* 90 (min)	DO* 120 (min)	DO* 150 (min)	DO* 180 (min)
Contenido de humedad (%)	87.15 ±0.732	68.48 ±2.603	62.63 ±0.882	60.82 ±0.802	59.23 ±1.935	57.50 ±0.732	55.79 ±0.445
Acidez titulable (g ácido/100 g muestra)	0.447 ±0.03158	0.302 ±0.01579	0.268 ±0.0	0.190 ±0.01579	0.165 ±0.01974	0.159 ±0.0038	0.136 ±0.00327
Sólidos insolubles (%)	2.0	$2.0^{\rm c}$	$2.0^{\rm c}$	$2.0^{\rm c}$	$2.0^{\rm c}$	2.0°	2.1
Azúcares reductores (g glucosa / 100g muestra)	12.78	14.77	15.43	19.17	24.42	28.53	31.85
Contenido de pectina (g)	0.25	0.25 <sup>c</sup>	0.25 <sup>c</sup>	0.25°	0.25°	0.25°	0.252
Total de sólidos solubles (°Brix)	11.25	28.00	31.50	35.75	37.75	40.00	41.25

<sup>\*</sup> El término DO, entiéndase como muestra deshidratada osmótica-mente

Estos valores obtenidos experimentalmente para la manzana en fresco son similares a los reportados en la bibliografía por diversos autores como Egan y Sawyer, 1987; Hui y col., 2006; Mújica y col., 2002.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Son valores que se supusieron constantes, es decir que no cambiarían o tendrían la nula variación con respecto al tiempo.

Con el objeto de tener una apreciación más objetiva de las modificaciones que se provocan durante el proceso de deshidratación se muestran gráficamente los valores promedio de los análisis.

## 3.2.1 Comportamiento de la humedad durante la deshidratación osmótica

La Figura 26, muestra la cinética de humedad del tejido de la manzana osmo- deshidratada. El contenido de agua de la muestra disminuye exponencialmente con el tiempo con un registro inicial del 87.1 % hasta el 55.7 % del contenido total de la manzana, después de haber transcurrido 180 minutos (3 horas) de deshidratada.

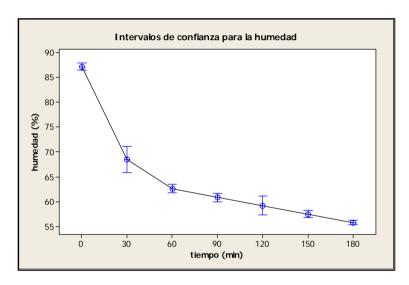


Figura 26. Cinética de humedad

Esta disminución de humedad son similares de acuerdo con otros resultados de otras investigaciones realizadas por, Derrosi y col., 2007; Passo y col., 2005; Rastogi, 1997.; siendo a los 30 min donde presenta el mayor descenso del 20 % de la pérdida de humedad con respecto al contenido inicial en la muestra.

## 3.2.2 Comportamiento de la acidez durante la deshidratación osmótica

En la Figura 27 se muestra el descenso de acidez en la manzana conforme va transcurriendo el proceso de deshidratación.

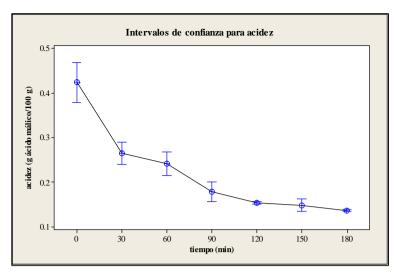


Figura 27. Cinética de la acidez

El descenso en la gráfica anterior puede explicarse debido a que el tejido de la manzana es de una estructura porosa además de que las membranas celulares son semipermeables estas permiten que diferentes materiales como solutos, sustancias orgánicas y sólidos solubles presentes en la manzana migren a la solución hipertónica, además de solo agua (Derrosi, 2007). Conforme el material se va deshidratando se observa que la acidez presente en la manzana (ácido málico predominantemente) va disminuyendo de 447 mg hasta 136 mg una vez trascurridas las 3 horas de deshidratación, lo cual va a repercutir en el sabor final del producto.

## 3.2.3 Comportamiento de los sólidos solubles totales durante la deshidratación osmótica

El cambio exponencial también se observa en el aumento de los sólidos solubles totales presentes en las muestras analizadas a cada tiempo de proceso, tal como se muestra en la Figura 28.

La tendencia al aumento de los sólidos solubles es natural debido a la absorción de sacarosa dentro de la estructura porosa de la manzana, la cual se incrementó gradualmente a lo largo del proceso sin llegar a la saturación, provocando que los grados Brix se incrementen conforme trascurre el tiempo en que los cubos de manzana están en contacto con la solución de azúcar.

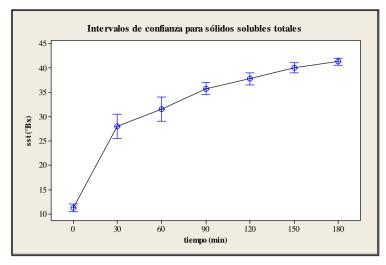


Figura 28. Cinética de los sólidos solubles

Después de haber trascurrido 180 minutos de deshidratación osmótica, las muestras han aumentado hasta 3.6 veces su contenido original de sólidos solubles totales; siendo a los 30 minutos en donde la mayor parte del azúcar (de 11.25 % a 28 % de SST) se ha desplazado al interior de la estructura de la manzana por la diferencia de concentración que existe entre la muestra y la solución hipertónica.

## 3.2.4 Comportamiento de los azúcares reductores durante la deshidratación osmótica

Como ya se sabe los azúcares reductores son macromoléculas que reaccionan con el reactivo de Fehling, para producir azúcar oxidada y el ion metálico reducido (McMurry, 2001). La Figura 29 muestra el aumento de estos azúcares reductores, aumento que está en función del tiempo a causa de la entrada de sacarosa en la estructura de la manzana.

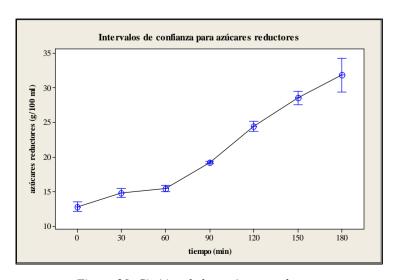


Figura 29. Cinética de los azúcares reductores

Como tal las moléculas de sacarosa no son reductores naturales; sin embargo, gracias a que tienen un enlace glucosódico muy lábil al calor y a los ácidos, estas se pueden hidrolizar fácilmente produciendo una mezcla altamente reductora (Badui, 1993; Yahia e Higuera, 1992). Debido a lo anterior, se genera el aumento progresivo de los azúcares reductores conforme el tiempo de contacto se da entre la muestra con solución la azucarada. En la tendencia anterior podemos observar un comportamiento no constante los primos 60 minutos, y es partir de los 90 minutos en que el aumento de azucares es gradualmente de 4g/100 ml aproximadamente por cada media hora de proceso. Lo anterior puede explicarse debido a que la absorción de azúcar no encuentra facilidad de incorporación al inicio y conforme la temperatura y presión van ejerciendo acción, los poros pueden estar abriéndose dejando mayor espacio para la entrada de sólidos de sacarosa los cuales se traducirán en reductores por la hidrólisis generada.

# 3.2.5 Comportamiento de la pectina y sólidos insolubles durante la deshidratación osmótica

Para el análisis de la pectina y los sólidos insolubles, se experimentaron con muestras en fresco y deshidratadas a los 180 minutos; obteniéndose los siguientes resultados.

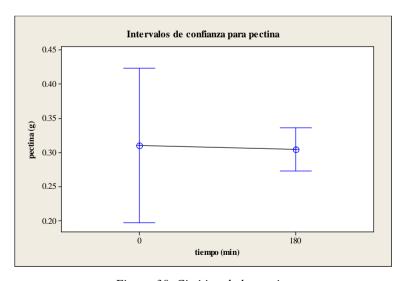


Figura 30. Cinética de la pectina

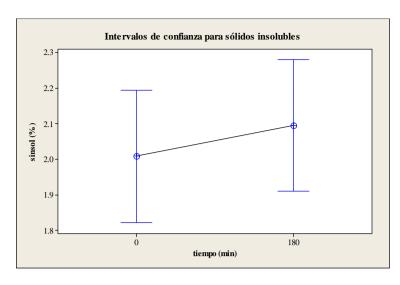


Figura 31. Cinética de los sólidos insolubles

La figura 30 indica que no existe variación en la cantidad de pectina de la manzana fresca y la procesada; deduciendo que los cambios no se presentan a lo largo de la deshidratación osmótica. En el presente estudio se ha confirmado que no existe cambio de la cantidad de pectina al inicio y hasta el final del proceso de deshidratación osmótica de la manzana, debido a que la modificación de estos carbohidratos se le atribuye a la presencia de enzimas que contribuye a la maduración de la fruta y como resultado de las acciones de estas, provocan el reblandecimiento de los tejidos, debido a la hidrólisis de la pectina (Prasanna y colaboradores, 2003).

Con lo que respecta a los sólidos insolubles al igual que la pectina no sufrieron modificación durante el proceso, tal como se muestra en la Figura 31. En ella se puede observar que la muestra de manzana starking en fresco contiene el 1.96 % en promedio de sólidos insolubles, valor que concuerda con lo reportado en la bibliografía la cual refiere 1.05 % a 2.54 % de los sólidos insolubles presentes en la manzana (Egan, 1987). El resultado para las muestras osmodeshidratadas al final de 180 minutos, fue de un 2.14 %. Con estos valores de 1. 96 y 2.14; se corrobora que no existe un cambio significativo en este componente puesto que ambos resultados están dentro de lo reportado para la fruta de manzana fresca.

## 3.3 Obtención de parámetros osmóticos

En el cálculo de los parámetros osmóticos (WL, SG y WR) durante el proceso de deshidratación osmótica de cubos de manzana "starking", se obtuvieron los resultados promedios que se muestran en la Tabla 9. Es a partir de que los cubos de manzana se sumergen en la solución osmótica hasta haber transcurrido 30 minutos (DO 30) de inmersión, se analizan y se registran los primeros valores obtenidos.

Tabla 9. Efecto del tiempo de deshidratado osmótico sobre los parámetros WL, SG y WR de los cubos de manzana

		manzana	
Muestra	Pérdida de agua	Ganancia de sólidos	Reducción de peso
	WL (%)	SG (%)	WR (%)
Fresco 0 min	0	0	0
DO 30 min	25.84	15.09	10.7
DO 60 min	37.66	16.84	20.8
DO 90 min	41.96	16.49	25.5
DO 120 min	42.61	17.75	24.9
DO 150 min	44.99	18.40	26.6
DO 180 min	44.35	21.14	23.2

Según Lee & Saluke (1968) y Hawkes &Flink (1978), la captación progresiva de azúcar da como resultado la formación de una capa superficial de azúcar, que interfiere con los gradientes de concentración a través de la interfaz producto-medio y actúa como una barrera contra la mayor extracción de agua y la absorción de azúcar. Además la rápida pérdida de agua y de absorción de azúcar cerca de la superficie en el inicio, resulta en cambios estructurales; es decir, contracción y reducción de células, llevando a la compactación de las capas superficiales que representa mayor resistencia a la transferencia de agua y solutos (Lenart y Flink, 1884).

## 3.3.1 Pérdida de agua y Ganancia de sólidos

En la Figura 32 se representan simultáneamente las cinéticas de pérdida de agua (WL) y ganancia de sólidos (SG) que se genera durante el proceso de la deshidratación osmótica de los cubos de manzana. En los tejidos porosos las células de las muestras se deforman con la pérdida de agua, el volumen de los espacios intercelulares disponible se ve afectado (Fito y

col. 2002). Este aspecto contribuye a la impregnación progresiva de la muestra; es decir, la porosidad de la manzana favorece la entrada de moléculas de azúcar al interior, generando una modificación en el volumen debido a la ocupación de los espacios intracelulares causado por la salida de agua de la estructura hacia el exterior y hasta en la misma membrana de la célula, por efecto del tratamiento osmótico (Chiralt y Talens, 2004).

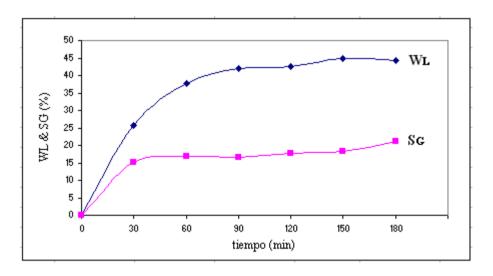


Figura 32. Parámetros osmóticos: pérdida de humedad (WL) y ganancia de sólidos (SG)

En los primeros 30 minutos la mayoría de los solutos han entrado a la fruta por impulso de la diferencia de concentración entre la solución y la muestra; mientras que, después de los 90 minutos los mismos cubos de manzana han perdido la mayor cantidad de agua debido a la presión osmótica. Conforme va trascurriendo el tiempo de proceso, ambas fuerzas impulsoras del WL y SG van disminuyendo debido a la formación de una capa de sólidos concentrados alrededor de la fruta la cual impide el libre paso de ambos flujos (Sharma y colaboradores, 2003). En el presente estudio se observa que habiendo trascurrido 120 minutos de proceso ya no existe oscilaciones en las tendencias del WL y SG; pues después de un determinado tiempo el material ya no debería perder humedad ni ganar sólidos tendiendo a buscar el equilibrio con medio diluido (Hiriart y col., 1998). Estudios en este terreno proponen que existen modificaciones de tipo estructural físico, debido a la alteración del volumen interior y exterior de las células, y al estrés osmótico ejercido; influyendo directamente sobre disminución de la presión osmótica del material y el libre flujo de las sustancias en el proceso (Barat y col., 2001).

En el presente estudio, durante los primeros minutos la pérdida de agua provoca fuertes deformaciones (pérdidas de masa y encogimiento) y a veces endurecimiento, hasta que las actividades de agua y solutos alcanzan valores iguales a los de la solución osmótica. Después de esta situación de pseudo-equilibrio, la masa y el volumen de la muestra aumentan nuevamente. La tensión mecánica almacenada en la matriz del fruto durante la deshidratación debido al encogimiento, se libera como hinchazón de la muestra. Este fenómeno produce gradientes de presión en la matriz del alimento, promoviendo el flujo del líquido externo en la estructura. Este transporte de masas se produce por un mecanismo hidrodinámico (HDM) a lo largo de los espacios intercelulares y en ocasiones a lo largo de la pared celular (Fito y Chiralt, 2003).

#### 3.3.2 Reducción de peso

El otro parámetro osmótico a analizar es el que se presenta en la Figura 33, en la cual se puede observar el porcentaje de reducción de peso de la muestra conforme transcurre el tiempo.

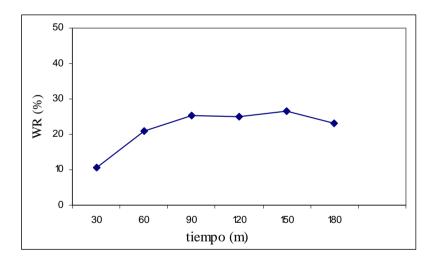


Figura 33. Cinética de la reducción de peso

Al momento en que los cubos de manzana son inmersos en la solución hipertónica pierden masa acuosa en función del tiempo; por otro lado inmediatamente sucede una incorporación de sustancias de mayor peso molecular al interior de los cubos. Lo anterior provoca una alteración gradual del volumen del material expuesto en la solución, con cambios a nivel molecular de la estructura (Barat y col., 2001).

En este caso de estudio, después de los 90 minutos de deshidratación los cubos de manzana presentan una reducción de peso de alrededor del 25 % conforme al peso que tenían originalmente en fresco. Esto puede ser debido a la microestructura de la red celular que a este tiempo de proceso presenta una relajación de volumen, dada la energía mecánica almacenada en la matriz del fruto. Es por esto que se piensa que la recuperación de masa es más rápida que la recuperación de volumen, especialmente para la manzana que es una fruta porosa.

De acuerdo con Lazarides y col., 1999; los cambios del volumen de una muestra de fruta a lo largo de un proceso de deshidratación osmótica pueden considerarse de una manera simplificada como que están conformados por tres fases: la fase líquida de la fruta (LP), la fase gaseosa ocupando los poros (GP) y la matriz sólida insoluble (MP). El primero está constituido por agua y sólidos solubles (nativos o incorporadas de la solución externa). Entonces, la pérdida de masa o volumen durante un proceso osmótico puede explicarse en términos de las pérdidas parciales de cada una de las fases.

Al comienzo del proceso, la pérdida de agua implicará una reducción del volumen de la célula y por tanto su colapso parcial, que puede inducir una pérdida de gas desde los espacios intercelulares al mismo tiempo que la solución externa penetra parcialmente en los poros cerca de la superficie de la muestra. Todo esto supondrá una reducción en los volúmenes de las fases gas y líquido del producto con un grado diferente, lo que implica cambios en porosidad y masa del producto (Fito y col., 2002).

#### 3.4 Cálculo del coeficiente de difusión

Los valores de los coeficiente de difusión efectiva  $D_{ew}$  y  $D_{es}$  fueron estimados a partir de los datos experimentales, y con el modelo de la segunda Ley de Fick teniendo en cuenta una configuración cúbica. Se obtuvo la proporción de humedad Mr, y de solutos Sr, de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9 (página 30) para luego graficar el logaritmo natural de estas con respecto al tiempo de deshidratación (Figura 34) valores que fueron también calculados a partir de las ecuaciones 10 y 11 (página 30); y que con el valor de la pendiente resultante se calculó el coeficiente de difusión de humedad  $D_{ew}$  y el coeficiente de disuasión de solutos  $D_{es}$ .

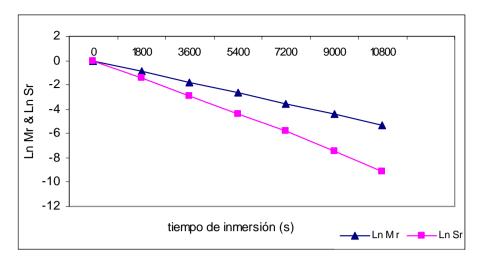


Figura 34. Solución gráfica de la segunda ley de Fick, en el proceso de deshidratación osmótica de cubos de manzana

Los valores de  $D_{ew}$  y  $D_{es}$  obtenidos para el proceso fueron de 1.7 x 10<sup>-9</sup> y 2.6 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s respectivamente; resultados que son semejantes a los reportados en la literatura (Ferrando y Spiess, 2001). En la DO de manzana, la captación de la solución osmótica puede ocurrir durante todo el proceso en los poros de la fruta originalmente llenos de gas. Esta captación es promovida por gradientes de presión inducidas por cambios en el volumen de la fase gas, asociada con reducción del volumen celular. Cuando la viscosidad es baja, la ganancia de solución osmótica debida a estos gradientes de presión interna se produce más eficiente por la baja caída de presión durante el flujo. El flujo de la solución contribuirá para el cambio de composición de la muestra y por tanto al valor global de  $D_e$  (Giraldo y col., 2003). Estos valores de los coeficientes de difusión pueden ser diferentes para otros frutos con estructura interna diferente, ya que la velocidad de relajación volumen y recuperación de masa dependerá tanto de su porosidad como las condiciones de proceso.

#### 3.4.1 Influencia los componentes de la manzana sobre el coeficiente de difusión

Con el objeto de encontrar la relación que existe entre el fenómeno de transferencia de masa y el proceso de deshidratación osmótica de manzana Starking, se obtuvieron los resultados del coeficiente de difusión efectiva a cada tiempo de proceso mediante las ecuaciones 18 y 19; los valores se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Evaluación del coeficiente de difusión a cada tiempo de deshidratación de la manzana

Tiempo de deshidratación osmótica (minutos)	Difusión de agua "D <sub>ew</sub> " (m <sup>2</sup> /s)	Difusión de solutos "D <sub>es</sub> " (m²/s)
0	0	0
30	2.45 X 10 <sup>-09</sup>	1.88 X 10 <sup>-09</sup>
60	9.80 X 10 <sup>-10</sup>	9.68 X 10 <sup>-10</sup>
90	6.22 X 10 <sup>-10</sup>	6.94 X 10 <sup>-10</sup>
120	4.73 X 10 <sup>-10</sup>	4.96 X 10 <sup>-10</sup>
150	3.65 X 10 <sup>-10</sup>	3.90 X 10 <sup>-10</sup>
180	3.13 X 10 <sup>-10</sup>	2.86 X 10 <sup>-10</sup>

Como se puede observar en la Tabla 10, el primer valor de la difusión es del orden  $10^{-09}$ , lo cual sugiere una mayor movilidad debido a la presión capilar que hay en los poros de la estructura, lo que genera el flujo de agua a través de las células (Derrosi y col., 2007).

Los valores de difusión efectiva a cada tiempo se relacionaron directamente con cada componente analizado de la manzana para observar como se va modificando a lo largo del proceso; es decir, como influye cada componente en la difusión. A continuación se presentan los modelos de comportamiento para cada componente estudiado.

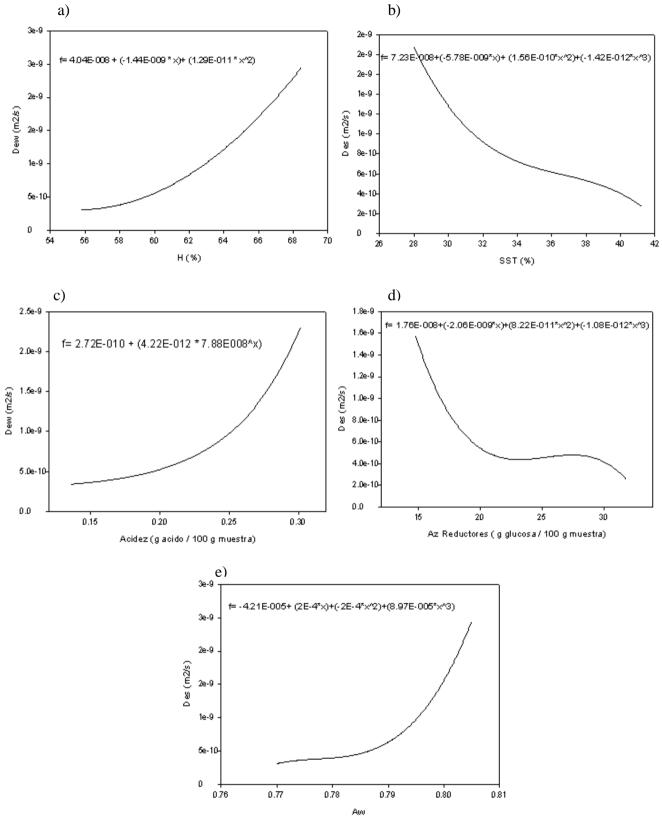


Figura 35. Comportamiento de la (a) Humedad, (b) Sólidos solubles, (c) Acidez, (d) Az .reductores, y (e) Actividad de agua de la manzana durante el proceso de difusividad

En las tendencias anteriores observamos que conforme va decreciendo la humedad el coeficiente de difusión efectiva va disminuyendo (Figura 35 a, ecuación: cuadrática polinomial), caso contrario con los sólidos solubles totales (Figura 35 b, ecuación: cúbica polinomial), donde el coeficiente de difusión disminuye con el aumento los grados brix de la muestras en proceso. Las modificaciones en la acidez (Figura 35c, ecuación: exponencial) promovida por la difusión de agua, pues en el momento en que existe mayor difusión de agua (60 minutos) proporcionalmente se pierde el 60 % de este componente de 0.44 g a 0.26 g. Por el contario la modificación de los azúcares reductores (Figura 35d, ecuación: cúbica polinomial) es promovida por la difusión de sacarosa; sin embargo estos van aumentando progresivamente a medida que el tiempo va trascurriendo hasta llegar de 12.7 hasta 31.8 a los 180 minutos de proceso.

De la misma forma se buscó la relación que se guarda entre la difusión y la actividad de agua (Figura 35 e, ecuación: cúbica polinomial). En el momento en que el coeficiente de difusión es más alto existe un declive en el Aw del producto, pues se registró un valor de 0.88 a 0.79 en la primera hora de deshidratación, siendo en esta el valor más alto del coeficiente de difusión de 2.44 x 10<sup>-09</sup>. Esto debido a la diferencia del potencial químico del agua de la fruta y del agua de la solución que rodea, controlando así la facilidad o rapidez con que este flujo se genera (Derrosi y col, 2007; Yahia e Higuera, 1992).

Después de 60 minutos de proceso y a medida que el tiempo va avanzando la difusión simultánea de agua y azúcar van siendo similares en cuanto a rapidez de desplazamiento. Cuantos más sólidos vayan entrando a la estructura de los cubos de manzana, el desplazamiento de las moléculas de sacarosa van encontrando con mayor dificultad el desplazamiento al interior de la muestra; no obstante el contenido de humedad presente en la muestra disminuyó debido a la migración de agua hacia el exterior, hasta llegar al equilibrio con el medio. Este descenso de la facilidad de transferencia de masa simultánea, hace posible pensar que todas las capas del tejido de la manzana están involucradas en el proceso y al mismo tiempo supone que varios mecanismos internos ocurren durante el tratamiento osmótico (Derrosi y col, 2007).

Por lo tanto, el contra flujo de los sólidos de la solución osmótica con el agua contenida en los cubos de manzana generado por la deshidratación osmótica, contribuye en el cambio de composición de la muestra y también al valor de los coeficientes de difusión.

Algunos autores han demostrado como es que se van modificando los componentes de las frutas a causa de la deshidratación osmótica. Pino y colaboradores, 1999, estudiaron la influencia del proceso osmótico sobre los perfiles volátiles y en las propiedades físico-químicas en muestras de frutas. En este estudio se analizó la influencia del proceso sobre los componentes químicos de humedad, sólidos solubles totales, acidez, azúcares reductores y la actividad de agua. El contra flujo de la solución osmótica y del agua contenida en las frutas entre las diferentes microestructuras generadas por la DO, contribuyeron para el cambio de composición de la muestra y también al valor de los coeficientes de difusión, los cuales van cambiando con respecto al tiempo.

En general la transferencia de agua del tejido hacia el exterior implica la migración a través de las células de su estructura envolvente, a través de la estructura de tejido poroso y luego a través de las capas límites exteriores; y es aceptado que el órgano más importante que controla el fenómeno osmótico es la membrana plasmática, que junto con la plasmólisis de tejido celular cambian su permeabilidad. Por lo tanto, esta permeabilidad de las membranas y las paredes celulares, controla la cantidad y la tasa de transferencia de masa (Shi y Le Maguer, 2002).

#### **CONCLUSIONES**

- Con el tratamiento estadístico empleado (Análisis de varianza), se trataron todos los datos obtenidos en cada una de las réplicas y repeticiones y con ello se pudieron establecer los valores promedio con los cuales se trabajaron directamente para las soluciones de las ecuaciones que permitieron dar respuesta a los objetivos planteados al igual que registraron valores específicos en cada análisis realizado.
- Se pudieron clasificar 5 estados de madurez de la manzana starking, con los índices de madurez de manzana conocidos. La más adecuada fue la manzana con un peso alrededor de 250 g, con una firmeza de 70.79 N, un contenido de agua del 87 % aprox., y 13º brix.
- Durante el proceso de deshidratación osmótica de los cubos de manzana, en una solución de sacarosa a 45° Bx y 60° C durante 180 minutos; la fruta modificó su perfil químico encontrando un aumento en los sólidos solubles totales, azúcares reductores y una disminución en el contenido de agua, acidez, y actividad de agua. Siendo la mayor parte del cambio de estos componentes a los en las 2 primeras horas del proceso (0 a 120 minutos).
- Los sólidos insolubles y la pectina permanecieron en cantidad constante al final de la deshidratación; no sufrieron cambio por el proceso empleado. Tanto en la fruta fresca como en la manzana deshidratada durante 3 horas, la cantidad encontrada fue la misma; 0.25 g de pectina y 2 % de sólidos insolubles.
- Con los datos de humedad y sólidos solubles, se calcularon los parámetros osmóticos: WL, SG y WR. La pérdida de agua fue influenciada por la presión osmótica, siendo a los 90 minutos en donde se pierda la mayor parte de agua; la ganancia de sólidos esta inducida por la diferencia de concentraciones y a los 30 minutas hay la mayor ganancia de azúcar.
- La reducción de peso se da en los primeros 90 minutos, a los 120 minutos existe un ligero aumento de peso debido posiblemente a que las células ganan masa debido a la entrada de sólidos pero que en la siguiente hora nuevamente es eliminado este peso.

- Usando el modelo de Fick basado en la difusión en estado inestable, para un cuerpo de configuración cúbica se calculó la difusión efectiva del agua y la de sólidos obteniendo valores 1.7 x 10<sup>-9</sup> y 2.6 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s respectivamente.
- Con las difusiones a cada tiempo se estableció la influencia que guarda con cada uno de los componentes químicos analizados, relacionándolos mediante un modelo matemático.
- Al observar que la difusividad cambia en cada tiempo de proceso, hace pensar que los diferentes mecanismos afectan directamente a la transferencia de masa; es decir, la facilidad va encontrando dificultad para la transferencia que en la teoría se pensaría que es constante. Directamente repercute en el comportamiento de la modificación de los componentes de la manzana.
- El modelo del proceso osmótico que en la mayoría de las bibliografías se trabaja actualmente es limitado, debido a que no explica lo que pueda estar ocurriendo internamente en la estructura de las muestras al ser deshidratadas; por ello no es posible explicar el proceso de deshidratación osmótica basado solo en el mecanismo difusional.

### RECOMENDACIONES

Es necesario estudiar el comportamiento de las estructuras (cambios en la permeabilidad) y modificaciones de los espacios intracelulares de diferentes muestras de frutas; sometidas a DO.

Uso simultáneo de otras técnicas que beneficien y aceleren el proceso de la deshidratación osmótica, en el estudio cinético de la pérdida de humedad y ganancia de sólidos como el uso de técnicas de altas presiones hidrostáticas y/o ultrasonido.

Utilizar métodos distintos a los convencionales en el estudio del deshidratado de frutas, como la resonancia magnética nuclear (RMN) e imágenes de resonancia magnética (MRI) para determinar la calidad interna de los alimentos, estructura, transporte de materia y modificaciones en los componentes de las muestras generadas por el proceso; ya que son técnicas aplicadas pero que podrían ser determinantes en esta área de estudio.

# BILBLIOGRAFÌA

- Azuara, E., Costes, R., García, H. S., Bristain, C. I. (1992). Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. International Journal of Food Science and Technology.
- 2. Badui, S. D. (1993). Química de los Alimentos. 3ra ed. Alhambra Mexicana, México.
- 3. Barat, J. M., Fito, P., Chiralt, A. (2001). Modeling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissue. Journal of Food Engineering, 49(2001) 77-85. Valencia Spain.
- 4. Brennan, J. G. (2008). Manual del procesado de los alimentos. 1ra ed. Acribia, Zaragoza.
- 5. Calaveras, J. (2004). Nuevo tratado de Panificación y Bollería. 2da ed. AMV ediciones, Madrid.
- Calderón A. E. (1997). Fruticultura General. El Esfuerzo del Hombre. 2da ed. Limusa, México, D.F.
- 7. Charley, H. (1987). Tecnología de Alimentos. 1ra ed. Noriega, México, D.F.
- 8. Chiralt, A., Talens, P. (2004). Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues. Journal of Food Engineering 67 (2005) 167–177.
- 9. Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford.
- 10. Devlin, R. M. (1982). Fisiología vegetal. University of Massachusetts. 3ra ed. Omega, Barcelona.
- 11. Derossi, A., De Pilli, T., Severini, C., McCarthy, M. J. (2007). Mass transfer during osmotic dehydration of apples. Journal of Food Engineering 86 (2008) 519–528. Foggia, Italy.
- 12. Diario Oficial de la Federación. (2010). Resolución final de la investigación antidumping sobre las importaciones de manzanas de mesa de las variedades Red Delicious y sus mutaciones y Golden Delicious, mercancía clasificada actualmente en la fracción arancelaria 0808.10.01 de la Tarifa de la Ley de los Impuestos Generales de Importación y de Exportación. Número de expediente MEX-USA-2006-1904-02. Última revisión 02/06/2010.

- 13. Egan, H., Kirk, R. S., Sawyer, R. (1987). Análisis químico de alimentos de Pearson. 2da ed. Continental, México.
- 14. Fellows, P. (2007). Tecnología del Procesado de los Alimentos: Principios y Práctica. 2da ed. Acribia, Zaragoza.
- 15. Ferrando, M., Spiess, W.E.L. (2001). Cellular response of plant tissue during the osmotic treatment with sucrose, maltose and trehalose solutions. Journal of Food Engineering 49, 115–127.
- 16. Ferrero, C. J. M. (1998). Bioelectrónica. Señales Bioeléctricas. 1ra ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- 17. Fidler, J. C., Mann, G. (1980). Refrigeración de Peras y Manzanas. 1ra ed. Acribia, Zaragoza.
- 18. Fito, P., Chiralt, A. (2003). Food Matrix Engineering: The Use of the Water-Structure–Functionality Ensemble in Dried Food Product Development. Food Science and Technology International; 9; 151
- 19. Fito, M. P., Andrés, G. A. M., Barat, B. J. M., Albors, S. A. M. (2001). Introducción al Secado de Alimentos por aire caliente. 1ra ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- 20. Fito, P., Chiralt, A., Barat, J. M., Martínez-Monzó, J. (2002). Mass transport and deformation relaxation phenomena in plant tissues. In J. Welti-Chanes, G. Barbosa-C\_anovas, y J. M. Aguilera (Eds.), Engineering and food for the 21st Century (pp. 235–254). Lancaster, Pensylvania: Technomic.
- 21. Gaspareto, O. C. P., Oliveira, E. L., Da Silva, P. D. L., Magalhaes, M. M. A. (2004). Influencia del tratamiento Osmótico en el Secado de la Banana "Nánica" (Musa cavendishii, L.) en Secador de Lecho fijo. Programa de Post-Graduación de Ingeniería Química, Información Tecnológica, Vol.15, Pp 11 y 12. Universidad Federal do Río Grande do Norte, RN, Brasil.
- 22. Geankoplis C. J. (2006). Principios de Transporte y Principios de Procesos de Separación. 4ta ed. Continental, México.

- Giangiacomo, R., Torreggiani, D., Abbo, E. (1987). Osmotic dehydration of food. Part
   Sugar Exchange between fruit and extracting syrup. Journal of food Processing and Preservation, 11, 183-195.
- 24. Gil, A., Ruiz, M.D. (2010). Tratado de Nutrición. Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos. 2da ed. Médica Panamericana, Madrid.
- 25. Giraldo, G., Talens, P., Fito, M. P., & Chiralt, A. (2003). Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango. Journal of Food Engineering, 58, 33-43.
- 26. Hawkes, J., Flink, J. M. (1978). Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2, 265-284.
- 27. Hernández, G. A., Ruíz, L. M. D. (2010). Tratado de Nutrición. Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos. 2da ed. Médica Panamericana, Madrid.
- 28. Hernández, R. M., Sastre, G. A. (1999). Tratado de Nutrición. 1ra ed. Días de Santos, Madrid.
- 29. Hiriart, M., Fanjul, M. L., Fernández, F. (1998). Biología funcional de los animales. Siglo Veintiuno, México, D. F.
- 30. Hui, Y. H., Barta, J., Cano, M. P., Gusek, T., Sidhu, J. S., Sinha, N. K. (2006). Handbook of Fruits and Fruit Processing. 1st ed. Blackwell Publishing, Iowa.
- 31. International Plant Genetic Resources Institute. (1997). Evaluación Rutinaria Postcosecha de híbridos de Banano y Plátanos: Criterios y Métodos. Guías técnica Inabap.
- 32. Kushman, L. J., Pope, D. T., Warren, J. A. (1966). Estimation of Intercellular space and specific gravity of five varieties of sweetpotato root, 5, 173-181.
- 33. Lazárides, H. N., P. Fito, A. Chiralt, V. Gekas, and A. Lenart. (1999). "Advances in Osmotic Dehydration," in Processing of Foods: Quality Optimization and Process Assessment, F. A. R. Oliveira and J. C. Oliveira, eds. Boca Raton: CRC Press, pp. 175–199.
- 34. Lee, C. Y., Salunke, D. K. (1968). Sucrose penetration in osmo-freeze dehydrated apple slices. *Current Science*, 37, 297.

- 35. Lenart, A., Flink, J. M. (1984). Osmotic concentration of potato II. Spatial distribution of the osmotic effect. *Journal of Food Technology*, *19*, *65-69*.
- 36. Lewicki, P.P., Porzecka-Pawlak, R., (2005). Effect of osmotic dewatering on apple tissue structure. Journal of Food Engineering 66, 43–50.
- 37. Macarulla, J. M. (2007). Biochemistry. 6th ed. Reverté, Barcelona.
- 38. Madrid, C. J., Madrid, V. A., Moreno, T. G. (2003). Análisis de Vinos Mostos y Alcoholes. 1ra ed. Mundi-Prensa, Madrid.
- 39. McMurry, J. (2001). Química Orgánica. 5ta ed. International Thomson, México.
- 40. Miller, G. L. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. Downloaded by Universidad Nacional Autónoma de México on October 6, 2009. México.
- 41. Mujica, P. H., Valdez, F. A., López, M. A., Palou, E., Welti, C. J. (2002). Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: effect of the vacuum pressure and syrup concentration. Journal of Food Engineering 57 (2003) 305–314. Chihuahua, México.
- 42. Navarro, G. S., Navarro, G. G. (1985). Sustancias Pécticas. Química y Aplicaciones. 1ra ed. Universidad de Murcia.
- 43. NMX-F-083-1986. Alimentos. Determinación de humedad en productos alimenticios. Normas Mexicanas. Dirección general de normas.
- 44. NMX-F-277-1991. Industria azucarera. Muestras de jugo. Substancias reductoras. Método de prueba. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.
- 45. NMX-F-347-S-1980. Frutas y Derivados. Determinación de pectina. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.
- 46. NMX-FF-014-1982. Productos alimenticios no industrializados para uso humano. Fruta fresca. Determinación de resistencia a la penetración.
- 47. NMX-FF-015-1982. Productos Alimenticios no industrializados, para uso Humano. Fruta Fresca. Determinación de Sólidos Solubles Totales. Normas Mexicanas. Dirección general de Normas.

- 48. NMX-FF-061-SCFI-2003. Productos agrícolas no industrializados para consumo humano. Fruta fresca. Manzana (Malus pumila mill)-(Malus doméstica borkh). Especificaciones.
- 49. NMX-FF-11-1982. Productos Alimenticios no Industrializados, para uso humano -Fruta Fresca - Determinación de Acidez Titulable - Método de Titulación. Norma Oficial Mexicana.
- 50. Osborne, D.R. (1986). Análisis de los Nutrientes de los Alimentos. 1ra ed. Acribia, Zaragoza.
- 51. Palmer, J. K. (1971). The Biochemistry of Fruits and their Products. 2nd ed. Academic Press, London.
- 52. Parra, C. A., Hernández, H. J. E. (2008). Fisiología Poscosecha de Frutas y Hortalizas. 1ra ed. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- 53. Passo Tsamo, C.V., Bilame, A.F., Ndjouenkeu, R., Nono, Y.J., (2005). Study of material transfer during osmotic dehydration of onion slices (Allium cepa) and tomato fruit (Lycompersicon esculentum). Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie 38, 495–500.
- 54. Pino, J. A., Castro, D., Fito, P., Barat, J. M., López, F., (1999). Multivariate statistical analysis of volatile compounds as a criterion for selecting technological parameters in the osmotic dehydration of pineapple. Journal of Food Quality, 22(6), 653–662.
- 55. Prassana, V., Yashoda, H. M., Prabha, T. N., Tharanathan, R. N. (2003). Pectic polysaccharides during ripening of mango. Journal of the science of food and agriculture 83:1182-1186. India.
- 56. Rastogi, N. K., Niranjan, K. (1998). Enhanced mass transfer during osmotic dehydration of high pressure treated pineapple. Journal of Food Science, 63, 508–511.
- 57. Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M., Niranjan, K., Knorr, D. (2002). Recent developments in osmotic dehydration: Methods to enhance mass transfer. Trends in Food Science and Technology, 13(2), 58–69.

- 58. Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S. (2004). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. Department of Food Engineering, Central Food Technological Research Institute, Mysore, India.
- 59. Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S. (1995). Kinetic of Osmotic Dehydration of Coconut. Journal of Food Process Engineering, 18, 1995, 187-197.
- 60. Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S. (1997). Water and Solute diffusion coefficient of carrot as a function of temperature and concentration during osmotic dehydration. Journal of Food Engineering 34, 429–440.
- Rastogi, N.K., Angersbach, A., Knorr, D. (2000). Evaluation of mass transfer mechanism during osmotic treatment of plant materials. Journal of Food Science 65, 1016–1021.
- 62. Reboiras, M. D. (2005). Química. La Ciencia Básica. 1ra ed. Paraninfo, Madrid.
- 63. Rodríguez, R. V. M., Simón, M. E. (2008). Bases de la Alimentación Humana. 1ra ed. Netbiblo, A. Coruña.
- 64. Rosas, M. M. E. (2012). Tesis: Evaluación del fenómeno de transferencia de masa durante la Deshidratación Osmótica, asistida por ultrasonido, de Mango Ataulfo y Manzana Starking. IPN, Distrito Federal.
- 65. Ruiz, M. E., Ruiz, A. (1990). Nutrición de Rumiantes. Guía Metodológica de Investigación. 1ra ed. Ambar, San José.
- 66. Ruíz, M. A., Rosas, M. E., Arjona, J. L. (2010). Caracterización de la Madurez de Manzanas Starking. Memorias de Congreso.
- 67. SAGARPA-SIAP. (2011). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera.
- 68. SAGARPA. (2005); Plan Rector. Sistema Nacional de Manzana.
- 69. Saha, N. N. (2000). Terapia con jugos de Frutas y Vegetales. 1ra ed. Unisons Tecnho Financial Consultants, India.
- 70. Servicio de Información Agropecuaria y Pesquera SIAP (SAGARPA). Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. Ciclo: Cíclicos y Perennes 2011.

- 71. Servicio de Información Agropecuaria y Pesquera SIAP (SAGARPA). Avance de Siembras y Cosechas. Resumen Nacional por Estado. Perennes 2011. Riego y Temporal. Manzana. Situación al 30 de Noviembre de 2011.
- 72. Sharma, S. K., Mulvaney, S. J., Rizvi, S. S. H. (2003). Ingeniería de Alimentos, Operaciones Unitarias y Prácticas de laboratorio. 1ra ed. Limusa, México.
- 73. Shi, J., Le Maguer, M. (2002). Osmotic dehydration of foods: mass transfer and modeling aspects. Food reviews international Vol. 18, No. 4, pp. 305–335.
- 74. Sierra, A. I., Morante, Z. S., Pérez, Q. D. (2007). Ciencias Experimentales y Tecnología. Experimentación en Química Analítica. 1ra ed. Dikinson, Madrid.
- 75. Sing, R. P., Heldman, D. R. (1998). Introducción a la Ingeniería de los Alimentos. 2da ed. Acribia, Zaragoza.
- 76. Suzanne, N. S. (2009). Análisis de los alimentos. 3ra ed. Acribia, Zaragoza.
- 77. Torregginni, D. (1993). Osmotic dehydration in fruits and vegetable processing. Food Research International, 26, 59-68. Milano, Italia.
- 78. Ulloa, J. A. (2007). Frutas Auto Estabilizadas en envases por la Tecnología de Obstáculos. 1ra ed. UAN, Tepic.
- 79. Wauquier, J. P. (2004). El Refino del Petróleo. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Díaz Santos, Madrid.
- 80. Weber, W. J. (2003). Control de Calidad del Agua. Procesos Fisicoquímicos. 1ra ed. Reverté, Barcelona.
- 81. Wilches, Z. M., Ruíz, M. L. F., Hernández, V. M. (2007). Bioingeniería IV. Fundamentos de Instrumentación para la Química Clínica y las Radiaciones Ionizantes. 1ra ed. Universidad de Antioquia, Medellín.
- 82. Worobo, R. W., Splittstoeser, D. F. (2005). Microbiology of Fruits. Processing Fruits. 2nd ed. CRC Press, Washington, D.C.
- 83. Yahia E. M., Higuera C. I. (1992). Fisiología y Tecnología Postcosecha de Productos Hortícolas, 95. 1ra ed. Limusa, México, D.F.
- 84. Yam, K. L., Papadakis, S. E. (2004). Journal of Food Engineering 61:137. News Tech company.

## Páginas Electrónicas

- Biblioteca de Consulta Microsoft ® Encarta ®. 2005. Cultivos Frutales (en línea).
   Estado de México, M. Consultado 01 de noviembre, 2010. Disponible en:
   <a href="http://www.medicina.org.ar/endocrinologia-y-nutricion/581-cultivo-de-frutales-manzana.html">http://www.medicina.org.ar/endocrinologia-y-nutricion/581-cultivo-de-frutales-manzana.html</a>
- 2. FAO. (2009). Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura. Estadísticas. Disponible en: <a href="http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx">http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx</a>
- 3. Página Web de los especialistas en las Ciencias Agrarias. Apartado de investigación (en línea). Consultado el 07 de junio, 2011. Disponible en: <a href="http://www.redagraria.com.ar/investigacion/fca\_unc/tecno\_frutas/Manzanas/indiceclaves\_mz.html#tamano">http://www.redagraria.com.ar/investigacion/fca\_unc/tecno\_frutas/Manzanas/indiceclaves\_mz.html#tamano</a>
- 4. Riva, M., Campolongo, S., Avitabile, A., Maestrelli, A., Torreggiani, D. 2004. Structure-property relationships in osmo-air-dehydrataed apricot cubes. Universita degli Studi di Milano, Italy. On-line document. Disponible en: <a href="http://users.unimi.it/~distam/info/Standard\_colore.pdf">http://users.unimi.it/~distam/info/Standard\_colore.pdf</a> ó <a href="http://wenku.baidu.com/view/992124126c175f0e7cd137aa.html">http://wenku.baidu.com/view/992124126c175f0e7cd137aa.html</a>
- 5. SAGARPA-SIAP. (2011). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Disponible en: <a href="http://www.siap.gob.mx">http://www.siap.gob.mx</a>
- 6. Universidad Nacional de Colombia, Dirección Nacional de Servicios Académicos Virtuales. 2002. Procesamiento y Conservación de Frutas (en línea). Bogotá, Colombia. Consultado el 11 de noviembre, 2010. Disponible en: <a href="http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/agronomia/2006228/html/descripcion.html">http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/agronomia/2006228/html/descripcion.html</a>
- 7. Universidad Nacional del Comahue. Facultad de Ciencias Agrarias, área de postcosecha y tecnología de frutas. Diferenciación de variedades de peras y manzanas cultivadas en la Nord Patagonia con fines comerciales. República Argentina. Consultado el 10 de Noviembre del 2011. Disponible en: <a href="http://www.redagraria.com.ar/investigacion/fca\_unc/tecno\_frutas/Manzanas/indice\_claves\_mz">http://www.redagraria.com.ar/investigacion/fca\_unc/tecno\_frutas/Manzanas/indice\_claves\_mz</a>