



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN
PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
CIIDIR UNIDAD OAXACA**

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE
RECURSOS NATURALES**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

**“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE
SOLUTOS DURANTE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE
MANZANA (*GRANNY SMITH*)”**

PRESENTA:

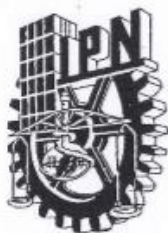
Sahylin Muñiz Becerá

DIRECTORES:

Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas

Dr. Juan Rodríguez Ramírez

OAXACA, NOVIEMBRE 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca el día 03 del mes de octubre el año 2019, el (la) que suscribe Sahylin Muñiz Becerá alumno(a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro B150560, adscrito a Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas y Dr. Juan Rodríguez Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado **“Estudio de los mecanismos de transferencia de solutos durante la deshidratación osmótica de manzana (Granny Smith)”** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección sahylin85@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Sahylin Muñiz Becerá

CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
IPN

Nombre y firma



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 10:00 horas del día 03 del mes de octubre del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR OAXACA para examinar la tesis titulada:
"Estudio de los mecanismos de transferencia de solutos durante la deshidratación osmótica de manzana (Granny Smith)"

Presentada por el alumno:

Muñiz Becerá
Apellido paterno Apellido materno
Nombre(s): Sahylin
Con registro:

B	1	5	0	5	6	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas

Dr. Sadoth Sandoval Torres

Dr. Luis Gerardo Barriada Bernal

Dr. Juan Rodríguez Ramírez

Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez
CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
OAXACA

DEDICATORIAS

A mis hijas Helene y Herika por ser el motor impulsor en la búsqueda de mi realización profesional.

A mi esposo Reinier, a mi mamá Norma, a mi hermana Sandra por ser mi apoyo y mi fuerza para seguir adelante.

A mis abuelos Mercedes y Gervacio por su amor incondicional y su espíritu de lucha.

A Dios por los seres maravillosos que me cuidan y me guían ¡Gracias por esa bendición divina!

A mis asesores Dra. Lilia Méndez y Dr. Juan Rodríguez por su contribución en mi formación profesional y en la elaboración de este trabajo de investigación.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al CIIDIR-IPN-OAXACA por las facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

A mis directores de tesis Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas y Dr. Juan Rodríguez Ramírez pues su apoyo y sus consejos fueron vitales en la realización de esta investigación.

Al Comité Tutorial pues sus comentarios en cada presentación contribuyeron en la mejora de mi formación profesional, en especial al Dr. Sadoth Sandoval Torres.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de este trabajo de investigación.

RESUMEN

La deshidratación osmótica (DO) de alimentos es proceso caracterizado por la transferencia de agua y solutos en el tejido vegetal. Múltiples mecanismos han sido identificados para explicar la transferencia de agua en la microestructura del alimento: difusión molecular, difusión líquida, difusión de vapor, flujo hidrodinámico y capilaridad. Los mecanismos implicados en el transporte de solutos dentro del tejido vegetal en la DO de frutas no han sido bien documentados, debido que la mayor concentración de solutos se acumula en la superficie del alimento. La acumulación de los solutos en la superficie del tejido ha resultado en notables contradicciones entre los parámetros que se determinan matemáticamente y el fenómeno físico que ha sido observado experimentalmente. Este trabajo de investigación tiene como objetivo identificar los mecanismos involucrados en el transporte de solutos dentro del tejido vegetal y demostrar que en la superficie de la muestra los solutos se transfieren bajo la acción de un mecanismo diferente a la difusión molecular. Para el estudio se modeló la concentración de solutos en diferentes profundidades de las muestras y periodos de tiempo del proceso de DO utilizando una solución matemática a la segunda ley de Fick. Adicionalmente se determinaron las propiedades físicas y estructurales de la muestra: pérdida de agua, ganancia de solutos, contenido de humedad, coeficientes de difusión de agua y solutos, densidad real anhidra, volumen a diferentes profundidades del tejido vegetal y se analizó el efecto de la profundidad de penetración del soluto sobre las propiedades. Para el estudio se desarrollaron metodologías experimentales específicas que permitieron el estudio del comportamiento cinético de las propiedades del tejido en cinco espesores (0.5, 2, 4, 7, 10 mm) desde la superficie hasta el centro de la muestra que aportaron los datos requeridos para el modelado. Además, los parámetros de transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica fueron calculados. Los resultados mostraron que la concentración de solutos fue mayor en los espesores de la superficie en comparación con el centro de la muestra. El modelo de Fick no permitió una adecuada descripción de los datos experimentales en el área de acumulación de solutos, lo que sugiere que la transferencia de solutos en la superficie del tejido está regida por otro mecanismo de transporte diferente de la difusión. Este resultado abre nuevas vías para futuras investigaciones sobre el transporte de solutos dentro del tejido vegetal. Bajo este enfoque, se podría considerar el mecanismo de impregnación superficial para explicar la transferencia de solutos en la superficie del alimento, mientras que la difusión molecular permitirá describir el transporte de los sólidos en el centro de la muestra.

Palabras claves: perfil de concentración de soluto, modelo de difusión, mecanismos de transporte.

ABSTRACT

Osmotic dehydration (OD) of food is a process characterized by the transfer of water and solutes in plant tissue. Multiple mechanisms have been identified to explain the transfer of water in the microstructure of the food: molecular diffusion, liquid diffusion, vapor diffusion, hydrodynamic flow and capillarity. The mechanisms involved in the transport of solutes within the plant tissue in the OD of fruits have not been well documented, because the greater concentration of solutes accumulates on the surface of the food. The accumulation of solutes on the tissue surface has resulted in notable contradictions between the parameters that are determined mathematically and the physical phenomenon that has been observed experimentally. This research work aims to identify the mechanisms involved in the transport of solutes within the plant tissue and demonstrate that on the surface of the sample the solutes are transferred under the action of a mechanism other than molecular diffusion. For the study, the concentration of solutes at different depths of the samples and time periods of the DO process was modeled using a mathematical solution to Fick's second law. Additionally, the physical and structural properties of the sample were determined: loss of water, gain of solutes, moisture content, diffusion coefficients of water and solutes, real anhydrous density, volume at different depths of plant tissue and the effect of the penetration depth of solute over properties. For the study, specific experimental methodologies were developed that allowed the study of the kinetic behavior of tissue properties in five thicknesses (0.5, 2, 4.7, 10 mm) from the surface to the center of the sample that provided the data required for Modeling. In addition, the parameters of mass and heat transfer in the boundary layer of the osmotic solution were calculated. The results showed that solute concentration was higher in surface thickness compared to the center of the sample. Fick's model did not allow an adequate description of the experimental data in the area of solute accumulation, which suggests that the transfer of solutes on the tissue surface is governed by another transport mechanism other than diffusion. This result opens new avenues for future research on the transport of solutes within plant tissue. Under this approach, the mechanism of surface impregnation to explain the transfer of solutes on the surface of the food could be considered, while molecular diffusion will allow to describe the transport of solids in the center of the sample.

Keywords: *solute concentration profile, diffusion model, transport mechanisms.*

ÍNDICE

TABLA DE NOMENCLATURA	18
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.	22
1.1 Introducción.	22
1.2 Identificación del problema.	24
1.3 Antecedentes y justificación.	24
1.4 Objetivo general.	27
1.5 Objetivos específicos y aportes de la investigación.	28
1.6 Hipótesis.	29
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL.	30
2.1 Generalidades del proceso de deshidratación osmótica (DO).	30
2.1.1 Deshidratación osmótica de alimentos vegetales.	31
2.1.2 Transferencia de materia durante la deshidratación osmótica de frutas.	32
2.2 Transferencia de agua y solutos dentro del tejido vegetal: mecanismos de transporte involucrados.	34
2.2.1 Impregnación de solutos en el tejido vegetal cuando se utilizan soluciones osmóticas de sacáridos y edulcorantes naturales.	37
2.3 Transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz.	39
2.3.1 Agitación de la solución osmótica y su relación con el transporte de materia en DO. Teoría de los sistemas agitados.	41
2.3.3 Transporte de moléculas orgánicas en soluciones acuosas.	44
2.4 Concentración del soluto osmótico dentro del tejido vegetal: cuantificación de los solutos.	48
2.4.1 Técnicas para la cuantificación de la concentración de sacarosa y stevia en el tejido.	49
2.5 Modificaciones estructurales en el tejido de manzana tratada por DO.	52
2.6 Factores que influyen en el transporte de solutos en DO.	54
2.6.1 Tipos de agentes osmóticos.	54
Stevia como agente osmótico.	55
Sacarosa como agente osmótico.	56
2.6.2 Propiedades físico-químicas de las soluciones osmóticas.	57
2.6.3 Temperatura, concentración y agitación de la solución osmótica.	58

2.7	Modelado del transporte de solutos en DO de frutas.....	59
2.7.1	Modelos utilizados para explicar el transporte de solutos en DO de alimentos....	62
2.7.2	Consideraciones generales para el desarrollo de un modelado matemático que describa el transporte de solutos en el tejido vegetal desde la perspectiva de la impregnación de los sólidos en la superficie del material.....	66
2.8	Composición y propiedades de la manzana (var. <i>Granny Smith</i>).....	67
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍAS.		69
3.1	Etapa experimental I. Caracterización de la materia prima y la solución osmótica. ..	69
3.1.1	Selección de la materia prima y preparación de las muestras de manzana para la DO.	69
3.1.2	Propiedades físicas, químicas y estructurales de la manzana en estado fresco....	70
3.1.3	Preparación de las soluciones osmóticas.....	71
3.1.4	Análisis estadístico.....	71
3.2	Etapa experimental II. Proceso de deshidratación osmótica de la manzana en soluciones de sacarosa y stevia.	72
3.2.1	Diseño experimental.....	72
3.2.2	Proceso de DO de la manzana en soluciones de sacarosa y stevia.	73
3.3	Etapa experimental III. Identificación y cuantificación de compuestos mediante las técnicas de: cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).	73
3.3.1	Cuantificación de la concentración de steviósido y rebudiósido A en la manzana tratada en solución de stevia mediante la técnica de HPLC con detector ultravioleta (UV).	73
3.3.2	Cuantificación de la concentración de sacarosa mediante la técnica de HPLC-UV. Derivatización de extractos de manzana tratada en solución de sacarosa.....	74
3.3.3	Cuantificación de la concentración de sacarosa en extractos de manzana tratada en solución de sacarosa mediante la técnica de UHPLC con detector de índice de refracción (IR).	74
3.4	Etapa experimental IV. Estudio de la transferencia de masa y calor dentro de la matriz vegetal de la manzana y en la capa límite de la solución osmótica.	74
3.4.1	Cinética de contenido de humedad y rapidez de secado.	74
3.4.2	Evolución de la pérdida de agua y la ganancia de solutos.	75
3.4.3	Coefficientes globales de transferencia de agua y solutos.	75
3.4.4	Estimación de los números adimensionales y los coeficientes de transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución.	76
3.5	Etapa experimental V. Estudio del transporte de solutos dentro del tejido vegetal de la manzana durante el proceso de DO.	78

3.5.1 Distribución del soluto osmótico en la matriz sólida de la manzana medido a diferentes profundidades.	78
3.5.2 Cinética de contenido de humedad y ganancia de sacarosa.	81
3.5.3 Difusividad de agua y solutos dentro de la manzana.	82
3.6 Etapa experimental VI. Cambios en las propiedades estructurales del tejido vegetal medido a diferentes profundidades dentro de la muestra tratada en soluciones de stevia y sacarosa.	82
3.6.1 Volumen.....	82
3.6.2 Densidad real anhidra.....	82
3.6.3 Microscopía del tejido vegetal mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).	83
3.7 Modelado usando la ley de Fick.....	83
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	86
4.1 Análisis de las propiedades de la materia prima.....	86
4.2 Efectos del agente osmótico sobre el contenido de humedad en las muestras tratadas en soluciones de sacarosa y stevia.	86
4.3 Análisis de la transferencia de materia y calor en el proceso de DO.....	87
4.3.1 Comportamiento de la humedad y temperatura.	87
4.3.2 Análisis de la transferencia de materia y calor en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz.....	90
4.3.3 Cinética de contenido de humedad y rapidez de secado durante el proceso de DO.	94
4.4 Análisis cinético de la transferencia de agua y solutos: pérdida de agua y ganancia de solutos.	97
4.5 Transferencia global de agua y solutos.....	99
4.7 Análisis del contenido de humedad en el tejido vegetal.	100
4.9 Análisis de la transferencia de los solutos de la solución osmótica en la estructura vegetal del alimento.	109
4.9.1 Concentración de los componentes de la stevia: esteviósido y rebaudiósido A en el tejido vegetal.	109
4.9.2 Concentración de sacarosa en el tejido vegetal de la manzana.	112
4.9.3 Concentración de sacarosa y contenido de humedad en la superficie de la muestra.	117
4.9.4 Comparación de los perfiles de concentración de los solutos en las muestras tratadas en soluciones osmóticas de sacarosa y stevia.	119
4.10 Difusividad de agua y solutos en la estructura vegetal.	122

4.11 Volumen y densidad real anhidra en la manzana osmodeshidratada.....	125
4.12 Cambios estructurales en el tejido vegetal de la manzana tratada por DO.....	127
4.13. Resultados del modelado de la transferencia de solutos en el tejido vegetal.....	131
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	144
RECOMENDACIONES	144
REFERENCIAS	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de la célula parenquimatosa en la matriz vegetal.	31
Figura 2.2. Partes de una célula vegetal.	32
Figura 2.3. Transferencia de solutos en contra de un flujo de másico de agua durante el proceso de deshidratación osmótica. <i>Fuente: Mazzanti, 2010.</i>	35
Figura 2.4. Transferencia de solutos durante la deshidratación osmótica de matrices vegetales.	36
Figura 2.5. Curva de potencia para la configuración de un tanque estándar.	43
Figura 2.6. Coeficiente de difusión de agua y sacarosa dentro de una solución acuosa de sacarosa (33 °Brix-22.85°C). Fuente: Price et al., (2016).	46
Figura 2.7. Cromatograma de análisis del proceso de derivatización de azúcares utilizando PMP como agente derivatizante. (a) Formación del monoderivado, b) formación del biderivado (azúcar de la imagen D-xilosa).	52
Figura 2.8. Estructura química de la molécula de sacarosa.	57
Figura 3.1. Cilindro de manzana para deshidratar en soluciones osmóticas de sacarosa y stevia.	70
Figura 3.2. Esquema del procedimiento experimental.	80
Figura 3.3. Obtención de extractos de manzana osmodeshidratada para análisis por UHPLC-IR.	81
Figura 4.1. Cinética de humedad y temperatura durante la DO en solución de sacarosa: 40 °C-50 °Brix.	88
Figura 4.2. Rapidez de secado durante la DO en solución de sacarosa: 40 °C-50 °Brix.	89
Figura 4.3. Rapidez de secado en función del contenido de humedad (40 °C-50 °Brix).	90
Figura 4.3. Efectos de la temperatura y la concentración de la solución osmótica sobre el contenido global de humedad en las muestras.	95
Figura 4.4. Efectos de la temperatura y la concentración del fluido sobre el estudio cinético de la rapidez de secado.	95
Figura 4.5. Rapidez de secado en función del contenido de humedad.	96
Figura 4.6. Cinética de pérdida de agua en muestras tratadas por DO en solución de sacarosa.	98
Figura 4.7. Cinética de ganancia de solutos en muestras tratadas por DO en solución de sacarosa.	98
Figura 4.8. Contenido de humedad de las muestras tratadas en solución de sacarosa para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	101

Figura 4.9. Contenido de humedad en las muestras tratadas en solución de sacarosa para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.....	102
Figura 4.10. Contenido de humedad en las muestras tratadas en solución de stevia para los tratamientos osmóticos: 30 °C-6 %, 50 °C-6 %, 30 °C-3 %, 50 °C-3 %	103
Figura 4.11. Cinética del contenido de humedad para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix	105
Figura 4.12. Cinética del contenido de humedad para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	105
Figura 4.13. Ganancia de sacarosa de las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	107
Figura 4.14. Ganancia de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	108
Figura 4.15. Perfiles de concentración de esteviósido y rebaudiósido A en muestras tratadas en solución osmótica de stevia.	111
Figura 4.16. Concentración de stevia durante los tratamientos osmóticos: 50°-3 %, 50°-6 %, 30°-6 %, 40°-6 %, 40°-3 %	112
Figura 4.17. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.....	113
Figura 4.18. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.....	113
Figura 4.19. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.....	116
Figura 4.20. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.....	117
Figura 4.21. Concentración de sacarosa versus el contenido de humedad en la superficie de la muestra (0-2 mm de profundidad) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	118
Figura 4.22. Concentración de sacarosa versus el contenido de humedad en la superficie de la muestra (0-2 mm de profundidad) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	119
Figura 4.23. Perfiles de concentración de stevia en las muestras durante los tratamientos osmóticos: 50 °C-3 % y 50 °C-6 %	120
Figura 4.24. Perfiles de concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	121
Figura 4.25. Perfiles de concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	121
Figura 4.26. Difusividad de agua en las muestras tratadas en solución de sacarosa.	123
Figura 4.27. Difusividad de solutos en las muestras tratadas en solución de sacarosa	123
Figure 4.28. Volumen del tejido de manzana tratada en solución de sacarosa.	126

Figure 4.29. Densidad real anhidra en el tejido de manzana tratada en solución de sacarosa.	127
Figura 4.30. Microscopía del tejido de la manzana en estado fresco.	128
Figura 4.31. Microscopía de la muestra tratada por DO en solución osmótica de stevia (50°C-3%) a diferentes profundidades (sección transversal).	129
Figura 4.32. Microscopía de la manzana tratada por OD en solución osmótica de sacarosa (30 °C-30 Brix) a diferentes profundidades (sección transversal).	130
Figura 4.33. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	132
Figura 4.34. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	133
Figura 4.35. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	135
Figura 4.36. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	136
Figura 4.37. Concentración de sacarosa en el tejido vegetal de la muestra experimental (símbolos) y predicho (líneas) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	138
Figura 4.38. Concentración de sacarosa en el tejido vegetal de la muestra experimental (símbolos) y predicho (líneas) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	138
Figura 4.39. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	140
Figura 4.40. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	140
Figura 4.41. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	141
Figura 4.42. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	142
Figura 4.43. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el tejido vegetal de la muestra para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.	143

Figura 4.44. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el tejido vegetal de la muestra para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix. 143

LISTA DE TABLAS

TABLA DE NOMENCLATURA	18
Tabla 2.1. Coeficientes de difusión de algunas sustancias en agua y aire. Fuente Berk, (2009).	48
Tabla 2.2. Derivatización pre-columna de carbohidratos (aminación reductiva).....	50
Tabla 2.3. Agentes derivatizantes empleados en derivatización pre-columna de los grupos hidroxilo presentes en los carbohidratos.	51
Tabla 2.4. Glucósidos dulces en las hojas de la Stevia.....	55
Tabla 2.5. Glucósidos de la Stevia en partes por millón (ppm) y su poder endulzante en comparación a la sacarosa.	56
Tabla 2.6. Ecuaciones empíricas y semiempíricas usadas para estudiar el transporte de solutos en DO.....	63
Tabla 7. Ecuaciones usadas para estudiar el transporte de solutos en OD.	65
Tabla 2.8. Valor nutricional de la manzana en 100 g de sustancia comestible.	68
Tabla 3.1. Diseño experimental para el proceso de DO en soluciones de stevia.	72
Tabla 3.2. Diseño experimental para el proceso de DO en soluciones de sacarosa.	72
Tabla 4.1. Propiedades de la manzana en estado fresco.....	86
Tabla 4.2. Valores medios del contenido de humedad en base seca (X_{bs}) y base húmeda (X_{bh}) de las muestras osmodeshidratadas en soluciones de sacarosa a) y stevia b).....	87
Tabla 4.2. Parámetros del sistema de agitación.....	91
Tabla 4.3. Números adimensionales y coeficientes de transferencia de masa en la capa límite de la solución osmótica.	91
Tabla 4.4. Números adimensionales y coeficientes de transferencia de masa en la interfaz.	92
Tabla 4.5. Correlaciones de transporte de calor en la capa límite de la solución osmótica. 93	
Tabla 4.6. Valores medios de difusividad efectiva de agua (D_w), solutos (D_s) y coeficiente de difusión según la ecuación de Stokes-Einstein ($D_s SE$) para muestras deshidratadas por DO en solución de sacarosa.....	100
Tabla 4.7. Correlación de la variación del contenido de humedad en la matriz sólida de la manzana tratada en solución osmótica de sacarosa.	102
Tabla 4.8. Correlación de la variación del contenido de humedad en la matriz sólida de la manzana tratada en solución osmótica de stevia.	104
Tabla 4.9. Análisis estadístico de la ganancia absoluta de sacarosa en la matriz sólida de las muestras.	108
Tabla 4.10. Concentración de esteviósido y rebaudiósido A en los extractos de stevia utilizados como solución osmótica en la DO de las muestras.....	111

Tabla 4.12. Difusividad efectiva de agua (D_w) y solutos (D_s) promedio en muestras de manzana tratadas en solución de sacarosa.....	124
Tabla 4.13. Valores de λ para los diferentes números de la serie.	131
Tabla 4.15. Evaluación del ajuste entre los datos experimentales y los calculados con el modelo de Fick para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.	135

TABLA DE NOMENCLATURA

A	Parámetros de Magee	adimensional
A_s	Parámetros Pérdida de agua de Page	adimensional
B_s	Parámetro ganancia de sólidos de Page	adimensional
A	Área	m^2
a	Radio del cilindro	m
a_w	Coefficiente de actividad de agua	adimensional
a_{w1}	Actividad de agua fuera de la membrana	adimensional
a_{w2}	Actividad de agua dentro de la membrana	adimensional
B	Parámetro de Page asociando a la ganancia de sólidos	kg
B_{Brix}	Concentración en Brix	°Brix/100 g de muestra
B_s	Parámetro de Page	adimensional
C	Fracción de masa	adimensional
C_p	Calor específico	W·s/kg
D_{AB}	Coefficiente de difusión binario	m^2/s
d	Diámetro del impulsor	m
D_{ss}	Constante de difusividad de sólidos	m^2/s
D_w	Constante de difusividad de agua	m^2/s
E	Diferencia de potencia	V
E_1	Potencial electroquímico fuera de la membrana	V
E_2	Potencial electroquímico dentro de la membrana	V
Fo	Número de Fourier	adimensional
G	Energía libre de Gibbs	J/mol
g	Aceleración de la gravedad	m / s^2
GS	Ganancia de sólidos	%
h	Coefficiente convectivo de transferencia de calor	$W/m^2 \cdot ^\circ C$
j	Componente en el alimento de la ecuación de Magee	adimensional
K	Conductividad térmica	W/m
k_B	Constante de Boltzmann	J/K

k y k_0	Coeficientes de la ecuación de Magee	adimensional
k_0	Parámetros cinéticos empíricos de Magee	adimensional
k_1	Constantes de Peleg	adimensional
k_2	Constantes de Peleg	adimensional
k_s	Coeficiente de transferencia de solutos del modelo de penetración min-1	
L	Longitud de la muestra	m
MR	Radio de humedad	adimensional
$MS(t)$	Cantidad de sólidos a tiempo t	kg
M_0^j	Ganancia de sólidos inicial del modelo de Magee	kg
M_0^j	Total initial mass of the Magee equation	kg
M_∞^{SS}	Ganancia de sólidos al equilibrio	g/100 g de muestra
MS_0	Cantidad de sólido al inicio	g
M_t^j	Ganancia de sólidos a tiempo t según Magee's	kg
M_t^j	Masa total al tiempo t según Magee ecuación	kg
M_t^{SS}	Soluto transferido al alimento al tiempo t	kg
m	Masa total de la muestra	kg
m_a	Masa del agua en la muestra	kg
m_{ss}	Masa de los sólidos secos en la muestra	kg
N	Velocidad de rotación del impulsor	1/ s
P	Presión del gas	kg / cm ²
PA	Pérdida de agua del producto deshidratado	%
P_A	Potencia del agitador	W
r	Radio de la esfera	m
r_B	Radio de la partícula	m
R	Constante universal de los gases	atm·cm ³ / mol·K
S	Concentración de sólidos en el producto	g sólidos/g
S_s	Constante de velocidad relativa a la ganancia de sólidos	adimensional
S_{sac}	Fracción de sacarosa en la muestra	%
S_2	Constante relativa a la ganancia de sólidos	h ⁻¹

S_{∞}	Contenido de sólidos al equilibrio	$\text{g}_{ss}/\text{g}_{\text{masa total}}$
SG	Ganancia de sólidos	$\text{g}/100 \text{ g de muestra}$
S_t	Contenido de sólidos al tiempo t	$\text{g}_{ss}/\text{g}_{\text{total de muestra}}$
SG_{∞}	Cantidad de soluto que entra en tiempo infinito	min
SG_t	Cantidad de soluto que entra al tiempo t	min
T	Temperatura absoluta	K
t	Tiempo	minutos
V	Volumen	m^3
V_A	Volumen del gas agregado	m^3
V_a	Volumen del agua en la muestra	m^3
V_{ss}	Volumen de los sólidos secos en la muestra	m^3
V_c	Volumen de la celda que contiene la muestra	m^3
V_p	Volumen de la muestra	m^3
Wa	Energía libre superficial o trabajo de bioadhesión	$\text{m}\cdot\text{J}/\text{m}^2$
w_i	Masa inicial de la muestra	g
w_f	Masa final de la muestra	g
ΔM_t^{ss}	pérdida de agua	$\text{g}/100 \text{ g de muestra}$
ΔM_{∞}^{ss}	pérdida de agua al equilibrio	$\text{g}/100 \text{ g de muestra}$
x	Posición	m
X	Contenido de humedad en base seca	$\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{ss}$
X_a	Fracción másica de agua	$\text{g}_{\text{agua}} / \text{g}_{\text{agua}} + \text{g}_{ss}$
X_{ss}	Fracción másica de sólidos secos	$\text{g}_{ss} / \text{g}_{\text{agua}} + \text{g}_{ss}$
X_{bs-t}	Contenido de humedad en base seca en el tiempo	$\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{ss}$
X_i	Contenido de humedad inicial base húmeda	$\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{agua}} + \text{g}_{ss}$
X_f	Contenido de humedad final base húmeda	$\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{agua}} + \text{g}_{ss}$
X_s	Sólidos totales	%
X_{si}	Contenido inicial de sólidos	$\text{g}_{\text{sólido}}/\text{g}$
X_{sf}	Contenido de final sólidos	$\text{g}_{\text{sólido}}/\text{g}$

zF	Cantidad de electricidad	V
α_s	Parámetro del modelo de Weibull	adimensional
γ_b	Tensión superficial del bioadhesivo	m·N/m
γ_{bt}	Tensión superficial de la interfase	m·N/m
γ_t	Tensión superficial del tejido vegetal	m·N/m
μ_1	potencial químico dentro de la membrana	J/mol
μ_2	potencial químico en el exterior de la membrana	J/mol
μ_w	potencial químico del agua	J/mol
μ_{w0}	potencial químico en estado estacionario	J/mol
α_n	Raíces positivas de la solución de la ecuación de Crank	adimensional
α_s	Parámetro del modelo de Weibull	adimensional
γ	Tensión superficial	m·N/m
ΔP	Gradiente de presión	kPa
ρ	Densidad	kg/m ³
ρ_a	Densidad real del agua de la muestra	kg/m ³
ρ_{ss}	Densidad real anhidra de la muestra	kg/m ³
ρ_{sol}	Densidad de la solución osmótica	kg/m ³
η	Viscosidad de la solución	Pa·s
θ	Ángulo de contacto	grados
Π	Presión osmótica	atmósfera (atm)
μ_{sol}	Viscosidad de la solución osmótica	kg/m·s

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.

1.1 Introducción.

El proceso de deshidratación osmótica (DO) consiste en la inmersión de un sólido celular en una solución hipertónica concentrada. En la DO de frutas y vegetales se utilizan principalmente soluciones osmóticas elaboradas a partir de sacáridos (sacarosa, fructuosa y glucosa), mieles y sales. Con el propósito de elevar el valor nutricional de los alimentos deshidratados, así como de optimizar la tasa de transferencia de masa durante el tratamiento osmótico, recientemente otros compuestos como los alcoholes y los edulcorantes naturales han sido utilizados como agentes osmóticos para la DO (Akbarian et al., 2013; Laborde et al., 2015; Cichowska et al., 2019).

A diferencia de otros métodos de deshidratación, la DO reduce el contenido de humedad de los alimentos de 25-60 %. Sin embargo, como la pérdida de humedad en DO ocurre en un medio líquido sin cambio de fase, estas condiciones mejoran las propiedades nutricionales, sensoriales y funcionales de los alimentos sin modificar significativamente su estructura, minimizando además los costos energéticos globales y el tiempo del proceso. La implementación del proceso de OD a escala industrial, está limitado a pesar de los beneficios del proceso. La carencia de modelos o ecuaciones que describan: el contacto multicomponente en la interfaz (alimento)-líquido (solución), el movimiento de las soluciones osmóticas concentradas alrededor del material, así como la transferencia del soluto osmótico dentro del alimento, es una de las causas por la cual el procedimiento para el diseño tecnológico para el proceso de DO sigue siendo bastante empírico (Raoult-Wack 1994; Mazzanti 2000; Thuan 2009).

Múltiples evidencias reportan avances continuos en el campo de la transferencia de masa (agua y solutos) durante la DO de frutas. La transferencia de masa en DO está restringida por las particularidades de las resistencias externas e internas del proceso. En el estudio de los mecanismos involucrados en la transferencia de agua a nivel macro y microestructural, se ha logrado el desarrollo de algunos modelos teóricos que consideran las propiedades físicas del tejido vegetal (densidad, porosidad, tortuosidad, permeabilidad) y los cambios de la estructura celular durante el proceso (encogimiento, contracción celular, transición vítrea). Sin embargo, la aplicación de estos modelos ha sido limitada, debido a que presentan parámetros difíciles de medir experimentalmente o de calcular desde el punto de vista matemático (Ochoa-Martínez y Ayala-Aponte 2005; Assis et al., 2015). Otras investigaciones, reportan el modelado de la transferencia de agua y solutos mediante el uso de modelos empíricos o semiempíricos. Estos modelos permiten determinar la pérdida global de componentes en el material, pero no son capaces de considerar los mecanismos fenomenológicos involucrados en la DO y dependen fuertemente de las condiciones experimentales establecidas para el proceso (Azura et al. 2002; Waliszewskiet al. 2002; Orikasaet al. 2008; Assiset al. 2015).

Los mecanismos responsables de la transferencia de solutos en DO aún no han sido esclarecidos. Múltiples resultados experimentales revelan que cierto solutos como las sales difunden hacia el centro del material, mientras que otros como los sacáridos se impregnan en la superficie. Estos hallazgos sugieren que otros mecanismos en adición a la difusión, pudieran estar presentes en el transporte del agente osmótico dentro del alimento, particularmente, desde la perspectiva de la impregnación de los azúcares y edulcorantes naturales en la superficie del producto (Raoult-Wack et al., 1991; Rastogi et al., 2002; Shi et al., 2009; Sluka et al., 2014; Najafi et al., 2014; Pieczyweket et al., 2016; Ramya y Jain 2016). Sin embargo, el transporte de solutos ha sido explicado únicamente bajo el enfoque macroscópico del mecanismo de difusión, sustentado en las soluciones de Crank a la ley de Fick y modelos semiempíricos (Crank 1975; Fito et al., 2001; Azuara et al., 2002; Park y otros et al., 2002; Waliszewski et al., 2002; Giraldo et al., 2003; Abbas et al., 2006; Okos et al., 2006; Derossi et al., 2008; Orikasa et al., 2008; Shi y Xue 2009, Mulyawanti et al., 2010; Wais 2011; Mendonca et al., 2016; Chambi et al., 2016; Cichowska et al., 2019).

La ley de Fick se ha utilizado para modelar la transferencia de solutos en frutas osmohidratadas (Salvatori et al., 1999; Kaymak-Ertekin y Sultanoglu 2000; Bui et al., 2009; Farias et al., 2018). La transferencia de solutos en el tejido vegetal se ha explicado a través de soluciones numéricas derivadas de las leyes de Fick. Sin embargo, la acumulación de sólidos en la superficie de los alimentos ha dado lugar a notables contradicciones entre los resultados experimentales y los resultantes del modelado. La acumulación de solutos en la superficie del material es un fenómeno que ha sido observado por varios autores (Raoult-Wack et al., 1991; Rastogi et al., 2002; Ramallo y Mascheroni 2005; Shi y Xue 2009; Bui et al., 2009). En esta investigación, la distribución de solutos que se encuentra a diferentes profundidades de muestras desde la superficie hasta el centro de los alimentos, sugiere que otros mecanismos, además de la difusión, podrían estar involucrados en la transferencia de solución osmótica en el tejido vegetal. La principal ventaja de la ley de Fick es que permite predecir el transporte de solutos en función de un mecanismo de difusión (Ochoa y Ayala 2005).

La comprensión de los mecanismos involucrados en el transporte de solutos en la DO depende fuertemente del análisis puntual de la transferencia de agua y solutos dentro del tejido vegetal y de los cambios estructurales de la manzana osmohidratada tomando en cuenta el efecto de la interacción solución osmótica-alimento. Es por ello, que el presente trabajo tiene como objetivo identificar los mecanismos involucrados en el transporte de solutos dentro del tejido vegetal y demostrar que en la superficie de la muestra los solutos se transfieren bajo la acción de un mecanismo diferente a la difusión molecular. Es por ello que se modeló la concentración de solutos en diferentes profundidades de las muestras y periodos de tiempo del proceso de DO utilizando una solución matemática a la segunda ley de Fick y se determinaron las propiedades físicas y estructurales de la muestra: pérdida de agua, ganancia de solutos, contenido de humedad, coeficientes de difusión de agua y solutos, densidad real anhidra, volumen a diferentes profundidades del tejido vegetal para analizar la relación entre dichas propiedades y la profundidad de penetración del soluto.

1.2 Identificación del problema.

La deshidratación osmótica de las frutas implica el transporte de agua y solutos en un sistema multifásico y multicomponente, donde se producen cambios físicos y microestructurales. En particular, los mecanismos presentes en la transferencia de solutos dentro del tejido vegetal han sido difíciles de explicar, porque el mayor volumen de solución osmótica se mueve paralelamente a la superficie del alimento, formando una capa de barrera que rodea el alimento (Raoult-Wack et al., 1991; Rastogi et al., 2002; Ramallo y Mascheroni 2005; Shi y Xue 2009; Bui et al., 2009). La acumulación de soluto osmótico en la superficie de la fruta sugiere que otros mecanismos, además de la difusión, podrían estar presentes en la migración de la solución dentro del alimento, particularmente cuando la sacarosa se usa como agentes osmóticos (Muñiz et al., 2017).

El transporte de solutos durante la DO de las frutas se ha estudiado principalmente en base a un enfoque macroscópico del mecanismo de difusión. Los modelos disponibles en la literatura se basan en soluciones de Crank a la ley de Fick y ecuaciones semiempíricas (Crank 1975; Ochoa y Ayala 2005; Bui et al., 2009; Assis et al., 2016; Zohurul et al., 2019; Cichowska et al., 2019). Las soluciones matemáticas de Crank a la segunda ley de Fick (Crank 1975) han sido utilizadas por muchos autores debido a que son los modelos fenomenológicos más conocidos para representar el mecanismo de difusión (Salvatori et al., 1999; Kaymak-Ertekin y Sultanoglu 2000; Azuara et al., 2002; Giraldo et al., 2003; Rodrigues et al., 2003). En este contexto, las soluciones de Crank se han utilizado para modelar el transporte de agua y solutos en los alimentos mediante el cálculo de los coeficientes de difusividad (Ramallo y Mascheroni 2005; Orikasa et al., 2008; Assis et al., 2016; Zohurul et al., 2019). La ventaja de estos modelos es que pueden aplicarse a diferentes geometrías, particularmente a las no clásicas, y con ciertas modificaciones de las condiciones de contorno permiten predecir los valores de equilibrio en el proceso DO (Orikasa et al., 2008; Assis et al., 2016). Sin embargo, en estas soluciones, los coeficientes de difusividad efectivos (De) se obtienen de un análisis global, al mismo tiempo que se determina el efecto de la estructura celular y la resistencia del medio osmótico en la transferencia de masa solo a través de la magnitud de De (Yao y Le Maguer 1997). Por esta razón, estas ecuaciones ofrecen resultados que contradicen los resultados experimentales.

El propósito de este trabajo fue modelar la concentración de solutos en los alimentos utilizando la ley de Fick y analizar las propiedades a diferentes profundidades de la muestra y periodos de tiempos durante la DO. El análisis específico de la concentración de agua y solutos, así como la determinación de las propiedades físicas y estructurales dentro del tejido vegetal proporcionará una explicación satisfactoria de los mecanismos involucrados en el transporte del soluto durante la deshidratación osmótica. Modelar la transferencia de solutos usando una solución matemática a la ley de Fick, nos permite identificar las áreas dentro de los alimentos donde se transfiere el soluto bajo la influencia de un mecanismo difusor y otras donde la acumulación de sólidos sugiere la presencia de otro mecanismo de transporte.

1.3 Antecedentes y justificación.

Comprender los mecanismos implicados en la transferencia de agua y solutos es fundamental para lograr un proceso de deshidratación osmótica eficiente. En la DO de alimentos vegetales la transferencia de agua dentro del tejido ha sido claramente explicada y los fenómenos de transporte presentes han sido identificados y descritos a través de diversas ecuaciones matemáticas. Los mecanismos responsables del transporte del soluto osmótico dentro de la matriz vegetal no han sido esclarecidos. El estudio de la migración de los solutos se ha tratado de explicar mediante varios enfoques que involucran las escalas de análisis macro y micro.

En el transporte de solutos a escala macro, los alimentos vegetales han sido considerados isotrópicos, homogéneos y continuos. Los métodos experimentales y las ecuaciones matemáticas utilizados se han basado en la transferencia del soluto controlada por la difusión uniforme del agente osmótico en la fase sólida del tejido vegetal, un gradiente de humedad homogéneo dentro del alimento y coeficientes de difusión de sólidos constantes en el proceso (El Aouar et al., 2006; Rahman 2007; Tortoe 2010; Seguí et al., 2012; Akbarian et al., 2013). Este enfoque asume un concepto simplificado del fenómeno y está sustentado en ecuaciones que proponen coeficientes de difusividad de solutos globales que representan implícitamente las características de los alimentos que limitan el flujo de soluto y considera cualquier cambio en la concentración interna o externa del material. El carácter global de estos coeficientes no permite diferenciar mecanismos ni fenómenos implícitos en el transporte o impregnación de solutos.

En la transferencia de solutos bajo un enfoque microestructural, se han considerado las propiedades estructurales del alimento osmodeshidratado (porosidad, densidad real y aparente, contracción, encogimiento, tortuosidad y permeabilidad) relacionadas a las propiedades físicas del soluto (densidad, viscosidad, tamaño de partícula, peso molecular, volumen molar). Estos estudios refieren que algunos solutos osmóticos como las sales se concentran en el centro del tejido vegetal mientras que otros como los sacáridos se impregnan en las capas externas del tejido formando una barrera superficial alrededor del alimento. La impregnación de los sacáridos en la superficie del tejido ha sido verificada por varios autores mayormente mediante estudios microscópicos (Mayor et al., 2006; Shi et al., 2009; Ispir et al., 2009; Seguí et al., 2012; Pieczywek et al., 2016; Ramya y Jain 2016; Bhupinder y Bahadur 2016).

Saurel et al. (1994a) determinó por métodos experimentales que las muestras de sacarosa en manzana osmodeshidratada, se encontraron solamente cerca de la superficie del material, provocando una capa densa superficial que limitó la transferencia de agua desde el material a la solución y concluyó que con concentraciones entre 45-65 °Brix se forma una densa capa de soluto-barrera en la superficie del material alimenticio, que mejora la retención de los componentes de la fruta y reduce la pérdida de nutrientes durante el proceso. Mayor (2006) observó valores de coeficientes efectivos de difusión de agua inferiores a los de sacarosa, estando en contradicción con la comparación de los pesos moleculares de ambas especies. Además, obtuvo una alta ganancia de sacarosa y observó la formación de una capa densa de sacarosa en la superficie del material.

Ispir et al., (2009) durante la deshidratación osmótica de frutas en soluciones osmóticas de sacarosa y sal, reportó que la sacarosa se acumulaba y compactaba en la superficie formando una capa fina sobre el tejido vegetal (barrera de masa externa), mientras que la sal fue encontrada luego de penetrar en el centro del tejido. Shi et al. (2009) evaluando diferentes concentraciones de sacarosa en la deshidratación de arándanos, obtuvo en todas las muestras evaluadas un aumento del espesor a consecuencia de una capa de soluto adherida a la superficie del producto (Nsonzi et al., 1998). Ramiro (2013) durante la DO de pera, kiwi y calabacita en soluciones de sacarosa (40 y 60 °Brix) obtuvo una alta ganancia de sólidos con la mayor concentración (60 °Brix) y reportó la presencia de una barrera superficial de solutos que limitó la difusión del soluto hacia el interior del producto. Sluka et al., (2014) reportó durante la DO de cubos de papa en soluciones de sacarosa y glucosa, la formación de una barrera sólida (fase límite) en la superficie de la muestra que hizo disminuir la fuerza motriz de transferencia de solutos entre la solución y el producto. Adicionalmente, observó mediante microscopía que la mayor retención del soluto se obtuvo en los espacios extracelulares y en la región que limita la pared con la membrana citoplasmática (Lenart et al., 1984; Guilbert et al., 1990; Baroni et al., 2007). Resultados similares fueron reportados por otros autores (Salvatori y Alzamora, 2000; Giraldo et al., 2003; Mújica-Paz et al., 2003; Ferrari et al., 2011; Najafi et al., 2014).

Otros investigadores relativas a la impregnación de los solutos refieren que, en soluciones de sacarosa, el soluto penetra solamente a una profundidad entre 2-4 mm (Bolin et al, 1983; Lenart et al., 1984), formando una capa de alto contenido de azúcar que interfiere con los gradientes de concentración a través de la interfaz del producto y actúa como una barrera que limita la eliminación de agua y la absorción de azúcar (Lee et al., 1968; Hawkes et al., 1978). Resultados similares fueron encontrados por Rastogi et al., (2002) en DO de cilindros de frutas de 7.0 cm de longitud.

Los cambios estructurales en las microscopías de las muestras de frutas osmodehidratadas han sido relacionadas con las regiones donde se depositan los solutos dentro del tejido vegetal. Resultando el área que separa la pared y la membrana celular, así como los espacios intra y extracelulares como las zonas donde se concentra la mayor cantidad del soluto osmótico (Biswal et al., 1989; Biswal et al., 1991; Rauolt-Wack et. al., 1991; Aguilera 2005; Mayor et al., 2008; Shi et al., 2009; Ispir et. al., 2009; Seguí et al., 2012; Pieczywek et al., 2016; Ramya y Jain 2016; Bhupinder y Bahadur 2016). Este enfoque microestructural abrió nuevas vías para el estudio del transporte de solutos considerando la desigual distribución de los sólidos en la superficie del material en comparación con el centro. No obstante, tiene la limitación de no permite determinar con exactitud el valor de la concentración de los solutos distribuidos en las diferentes áreas del tejido vegetal.

Publicaciones recientes, han abordado la transferencia de solutos en la estructura celular vegetal mediante tres enfoques que pudieran explicar la impregnación del soluto osmótico basados fundamentalmente en la alta viscosidad de las soluciones osmóticas elaboradas a base de sacáridos y en el flujo simultáneo de agua y solutos que ocurre en el proceso de DO. El primer enfoque está asociado a la alta viscosidad de las soluciones osmóticas de sacarosa que provocan la disminución significativa del coeficiente de difusión del soluto (Henrion,

1964). Emam-Djomeh et al. (2001) señalaron que, en el caso de las soluciones de sacarosa el aumento de la viscosidad de la solución parecía ser el principal factor que afectaba al proceso de difusión del soluto osmótico en el tejido vegetal. Behsnilian y Spiess (2006) estudiaron la DO de manzanas, zanahorias, patatas en soluciones de sacarosa y glucosa refiriendo que la absorción de soluto se limitó debido al aumento paralelo de la viscosidad de la solución, considerándolo como un factor de control para la transferencia de sólidos. Huu (2009) refirió que la viscosidad de la solución actuaba como una resistencia externa a la penetración de la sacarosa en el alimento, sobre todo cuando se utilizaban altas concentraciones de la solución osmótica (Kaymak-Ertekin y Sultanoglu, 2000; Khoiyi y Hesari, 2007; Souza et al., 2007).

El segundo enfoque se basa en el flujo másico de agua proveniente del interior de la matriz de la fruta que migra hacia la solución durante el proceso de DO. El flujo de agua que proviene del volumen intracelular tiende a fluir a lo largo del volumen extracelular y forma una corriente másica de agua que se transfiere desde el centro hacia la superficie. Este flujo másico de agua que en volumen es mayor al volumen de la solución osmótica que se transporta hacia la fruta, se opone a la penetración del soluto y agudiza el gradiente de concentración. Yao et al., (1996) demostraron que el flujo másico de agua podría ser responsable de hasta 90% del agua eliminada de la papa y del 60% del soluto retenido en la superficie del material durante la DO. La magnitud del flujo está afectada por la transferencia transmembrana y por los cambios en la estructura celular interna (Yao y Le Maguer, 1997). El tercer enfoque está relacionado con la formación de una capa exterior de soluto que interfiere con los gradientes de concentración a través de la interfaz alimento-solución osmótica, actuando como una barrera contra la difusión de soluto. La formación de esta capa de soluto tiene un efecto importante sobre el control de la transferencia de masa ya que favorece la pérdida de agua, limita la absorción de los solutos y reduce la pérdida de solutos solubles como el ácido ascórbico de la fruta (Raoult-Wack, 1994).

Entender como ocurre la transferencia del soluto osmótico dentro del tejido vegetal durante la DO de frutas resulta indispensable para determinar los mecanismos y fenómenos implicados en el transporte. Un estudio detallado del flujo másico del agua y solutos que se transportan en el interior de la matriz sólida considerando el efecto de las propiedades de la solución osmótica durante el proceso, permitirá esclarecer el volumen de agua y solutos que se transfiere y el efecto significativo que pudiera tener ciertas propiedades como la densidad y la viscosidad de la solución osmótica sobre el transporte de solutos. Esto pudiera clarificar cuál de los enfoques anteriores sería el más acertado para explicar la impregnación de los solutos.

1.4 Objetivo general.

Identificar los mecanismos involucrados en el transporte de solutos mediante el modelado de la concentración de solutos dentro del tejido vegetal utilizando la ley de Fick y demostrar que en la superficie de la muestra los solutos se transfieren bajo la acción de un mecanismo diferente a la difusión molecular.

1.5 Objetivos específicos y aportes de la investigación.

Los *objetivos específicos* del trabajo de investigación son los siguientes:

1. Determinar la concentración la humedad y de los solutos dentro del tejido vegetal en diferentes espesores de la muestra y periodos del proceso de deshidratación osmótica.
2. Modelar la concentración de solutos en la matriz vegetal del alimento utilizando la segunda ley de Fick para facilitar la identificación de los mecanismos presentes en el transporte de los sólidos dentro del alimento.
3. Estudiar el comportamiento cinético de la pérdida de agua y la ganancia de solutos.
4. Determinar las propiedades físicas y estructurales de la muestra osmodeshidratada: coeficientes de difusión de agua y solutos, densidad real anhidra, volumen, imágenes de microscopía en cinco espesores desde la superficie hasta el centro del producto
5. Proporcionar datos que permitan correlacionar la transferencia de solutos en el tejido vegetal con los fenómenos de transporte de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica.

Los *aportes* de esta investigación a nivel *teórico* son:

1. La determinación de propiedades de transporte en diferentes profundidades dentro del alimento como un factor importante para explicar los fenómenos involucrados en la transferencia de sólidos.
2. Se modeló la transferencia de solutos a través de la solución matemática a la segunda ley de Fick para identificar las áreas dentro de los alimentos donde el soluto se transfiere bajo un mecanismo difusivo.
3. Se modificaron las ecuaciones matemáticas de manera tal que describían la distribución de solutos en la muestra y se desarrollaron condiciones límites que representan la acumulación (impregnación) de los solutos en la superficie del alimento.
4. El desarrollo de métodos experimentales que permiten determinar de manera puntual el contenido de humedad y la concentración de solutos que se transfieren en el tejido vegetal durante la deshidratación osmótica de manzana (Granny Smith) en soluciones de sacarosa y stevia.
5. La determinación de los números adimensionales y los coeficientes de transferencia de masa y calor utilizando las ecuaciones correspondientes a la “teoría de los sistemas agitados” en el estudio de las condiciones externas de la operación.
6. La relación entre los cambios estructurales del tejido de la manzana tratada y la profundidad de penetración del soluto osmótico en diferentes profundidades de la matriz sólida de la fruta.

El estudio de la transferencia de solutos mediante el modelado de la concentración de solutos en cinco espesores del tejido vegetal abre una nueva perspectiva para comprender los

mecanismos y fenómenos implicados en el transporte de solutos durante la DO de frutas en soluciones de sacáridos y edulcorantes naturales. Los perfiles de contenido de humedad y concentración de solutos obtenidos, así como los coeficientes específicos de agua y solutos calculados permiten establecer una relación directa entre la transferencia de agua y la penetración de los solutos en el alimento. Los coeficientes de transferencia de masa y calor determinados permiten relacionar las propiedades de la solución osmótica externa con las propiedades del alimento para explicar la transferencia de los solutos. Adicionalmente, las herramientas conceptuales y experimentales que se presentan, proporcionan una explicación satisfactoria a muchos resultados publicados en los que el coeficiente de transferencia del soluto obtenido experimentalmente parecía estar en desacuerdo con los perfiles de concentración de soluto dentro del tejido vegetal.

1.6 Hipótesis.

1. La concentración de los solutos de la solución osmótica en la superficie de la muestra será significativamente superior a la concentración de solutos en el centro de las muestras para los dos agentes osmóticos.
2. El modelo de Fick permitirá una adecuada descripción de los datos experimentales en el área de acumulación de solutos, lo que sugiere que la transferencia de solutos en la superficie del tejido está regida por otro mecanismo de transporte diferente a la difusión molecular.
3. La concentración de sacarosa en los espesores de la superficie del tejido vegetal será mayor que la concentración de stevia determinada.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL.

2.1 Generalidades del proceso de deshidratación osmótica (DO).

La deshidratación osmótica u ósmosis (DO), es un proceso para la eliminación del agua en los alimentos por inmersión del sólido en una solución acuosa concentrada y la incorporación de ingredientes fisiológicamente activos. La diferencia de potencial químico a través de la membrana semipermeable entre el producto y la solución osmótica es la fuerza motriz para que ocurra la transferencia de masa. En la literatura, se han identificado dos períodos para la OD de alimentos vegetales utilizando soluciones osmóticas de sacáridos: uno denominado "deshidratación" por la salida de agua del interior del alimento y otro "impregnación", debido a la distribución de los solutos de la solución en las áreas superficiales del material (Raoult-Wack et al., 1991; Rastogi et al., 2002; Shi et al., 2009; Bellary et al., 2011; Silva et al., 2013).

En la DO de frutas y vegetales, la fase líquida del alimento está separada de la solución osmótica por la membrana celular vegetal. El intercambio de agua y de sólidos a través de la membrana da lugar a la presencia de dos flujos principales simultáneos principales en contracorriente: agua del alimento a la solución además de algunos compuestos químicos como pigmentos, vitaminas, sales, entre otros y solutos de la solución hacia el producto. Aunque la pérdida de compuesto del alimento es inferior a los dos flujos principales, han sido considerados por su influencia en las propiedades nutricionales y sensoriales de los productos alimenticios (Parjoko et al., 1996; Barat, 1998; Van Nieuwenhuijzen et al., 2001; Mújica-Paz et al., 2003; Sablani et al., 2003; Correa et al., 2010; Sutar et al., 2012).

La fuerza impulsora para que se produzca la migración de agua desde el alimento es provista por la diferencia de potencial químico (μ) del agua en el alimento y en el medio deshidratante. El equilibrio entre las fases en el tejido vegetal se logra cuando se igualan los potenciales químicos a ambos lados de la membrana, causado por la disminución de la actividad de agua (a_w) dentro del alimento por medio de la presión osmótica (π) (Waliszewski et al., 2002, Shi y Le Maguer, 2002b).

$$\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a_w \quad (2.1)$$

$$\pi = \frac{R \cdot T}{V} \ln \frac{1}{a_w} \quad (2.2)$$

Donde μ^0 es el potencial químico de referencia del agua (a la temperatura de análisis) y V es el volumen molar parcial del agua. Si el medio tiene una a_w más baja que la del alimento (y en consecuencia ejerce una presión osmótica mayor), el potencial químico del agua en el producto será mayor que en la solución y de este modo el agua fluirá espontáneamente desde el alimento hacia la solución deshidratante. La salida de agua a través de la membrana celular

del alimento tendrá lugar hasta que los potenciales químicos del agua a ambos lados de la membrana alcancen el equilibrio.

En los últimos tiempos se ha visto un incremento en la aplicación de la DO a nivel industrial debido a los beneficios que ofrece el proceso. Sin embargo, el diseño de las tecnologías para el procesado sigue siendo bastante empírico debido a la compleja estructura del sólido celular y a la dificultad para controlar los parámetros de la solución osmótica deshidratante. Es por ello, que para lograr un proceso de OD eficiente además de considerar los métodos tradicionales para diseñar operaciones sólidas-líquidas comunes (Geankoplis 1983, Treybal, 1968), resulta indispensable desarrollar modelos matemáticos que consideren en las condiciones de operación de transferencia de masa aspectos de ingeniería como la agitación mecánica de la solución, los parámetros del agitador y su relación con las propiedades de la solución osmótica en el marco de las teorías de los fluidos agitados.

2.1.1 Deshidratación osmótica de alimentos vegetales.

La transferencia de materia en DO ocurre debido al movimiento molecular de los componentes de la solución osmótica dentro de la matriz vegetal. La transferencia de agua y la migración de los solutos dependerá de las propiedades de las estructuras celulares (pared celular porosa, membrana celular, volúmenes extracelular e intracelular, citoplasma) que actúan como resistencias internas el paso de estos hacia el interior de la célula y de las propiedades fisicoquímicas de los agentes osmóticos (sacáridos, edulcorantes naturales), las cuales constituyen una resistencia externa a la penetración de la solución.

El tejido vegetal está compuesto fundamentalmente por células parenquimatosas. Las células parenquimatosas presentan una pared porosa y una membrana celular localizadas entre los volúmenes extracelular e intracelular (figura 2.1). Dependiendo del arreglo espacial y tamaño relativo de las células, el tejido parenquimatoso tiene cantidades significativas entre 1-25 % de espacios extra e intercelulares que tienen un impacto considerable en las propiedades de transferencia del material (Jackman et al., 1995). Estos espacios ocupan entre el 1-25 % del tejido celular de tubérculos como: papa, zanahoria y jícama, mientras que en la manzana ocupan hasta más del 30 % (Mebatsion et al., 2009).

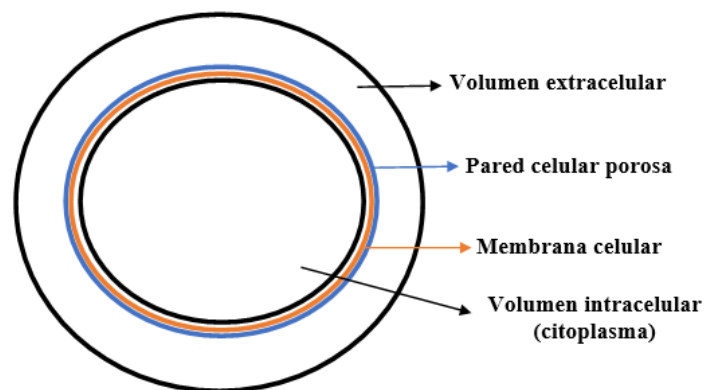


Figura 2.1. Esquema de la célula parenquimatosa en la matriz vegetal.

El volumen extracelular contiene a la pared celular porosa y el espacio libre entre las células individuales, mientras que el volumen intracelular incluye al citoplasma con una vacuola grande llena de agua. La membrana celular se considera una estructura independiente de ambos volúmenes.

Múltiples evidencias revelan que, durante la deshidratación osmótica de frutas y vegetales en soluciones de azúcares y edulcorantes, el soluto solo se difunde en el volumen extracelular (Yao y Le Mague 1996; Salvatore 1997; Mazzanti 2000; Huu 2009; Muñiz et al. 2017). Esto se justifica debido a que en la célula vegetal (figura 2.2), la pared celular porosa no presenta selectividad al paso del agente osmótico, mientras que la membrana celular es selectivamente permeable y controla la migración de los solutos hacia el interior del citoplasma (Phisut 2012; Shi et al. 2002).

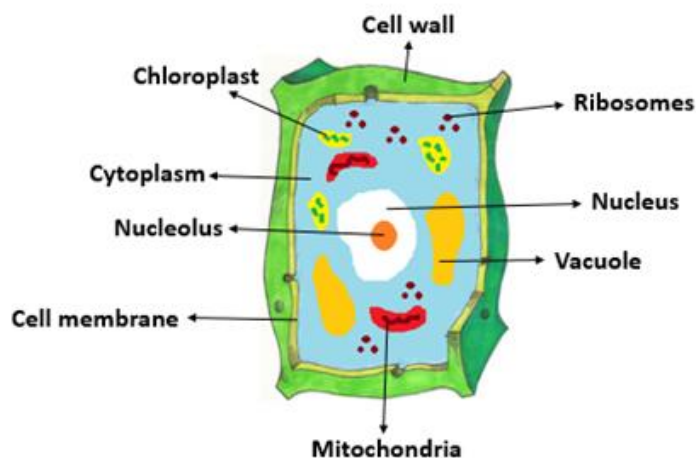


Figura 2.2. Partes de una célula vegetal.

Dependiendo de las propiedades del soluto, este puede o no penetrar en la membrana celular e ingresar al volumen intracelular. La penetración del soluto crea una diferencia de potencial químico a través de la membrana celular, que a su vez extrae el agua del interior de la célula hacia el volumen extracelular. Esto provoca una interacción entre flujos difusivos (flujo de agua) y convectivo (flujo de soluto) en el volumen extracelular para lograr el equilibrio dinámico, donde el frente de soluto es obligado permanecer en la superficie del tejido debido al flujo opuesto de agua (Cháfer et al., 2001; Matusek y Merész 2002; Mauro et al., 2003; Mayor et al., 2008; Mebatsion et al., 2008; Tortoe 2010; Sluka et al., 2014; Pieczywek et al., 2016).

2.1.2 Transferencia de materia durante la deshidratación osmótica de frutas.

En el tratamiento osmótico ocurre una transferencia multicomponente de dos flujos simultáneos en contracorriente: agua proveniente del alimento a la solución y solutos de la

solución osmótica hacia el producto. La transferencia de masa está definida por el contacto de líquido-sólido de acuerdo con los principios de ingeniería básica. Por su parte, la transferencia de agua ha sido ampliamente estudiada y caracterizada por autores ya clásicos (Bird et al., 1965) e identificados diversos mecanismos de transporte como: difusión molecular, difusión líquida, difusión de vapor (a través del flujo de gas), flujo hidrodinámico, transporte capilar, difusión superficial y más frecuentemente una combinación de estos mecanismos (Biswal et al., 1989; Fito et al., 2001; Torreggiani et al., 2001; Chiralt et al., 2005; Behnilian et al., 2006; Tortoe et al., 2007; Shi et al., 2009; Tortoe 2010; Phisut 2012; Mendonca et al., 2016; Chambi et al., 2016).

Sin embargo, los mecanismos presentes en el transporte de solutos de la solución osmótica dentro del tejido vegetal no han sido dilucidados. Las ecuaciones y los modelos desarrollados hasta el momento suponen que la concentración del soluto en la interfaz es igual a la concentración de la solución osmótica en el centro del material. En consecuencia, estos estudios se han enfocado en la transferencia de sólidos controlado por difusión en la fase sólida y han calculado el flujo de solutos aplicando las soluciones de Crank a las leyes de Fick. Este supuesto considera que la concentración del soluto no cambia en el interior del producto y contradice hallazgos experimentales que reportan la presencia de altas concentraciones de soluto en la superficie del material en comparación con el centro, particularmente cuando se emplean soluciones de sacáridos y edulcorantes, los cuales son evidencia de la desigual distribución espacial de la solución dentro del alimento (Raoult-Wack et al., 1991; Matussek et al., 2002; Rastogi et al., 2002; Shi et al., 2009; Sluka et al., 2014; Najafi et al., 2014; Pieczywek et al., 2016; Ramya and Jain 2016).

Considerando el alimento como una placa plana (difusión unidimensional) y coeficiente de difusión de agua y soluto constante en todo el dominio espacial la ecuación de Fick (ecuación 3) puede expresarse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Dónde: C es la concentración de humedad, t es el tiempo, x es la coordenada espacial de la posición (dimensión en la que tiene lugar la difusión, distancia del centro de la placa) y D es el coeficiente de difusión.

La solución de la ecuación 2.4 para diferentes formas geométricas se ha basado en las soluciones de Crank a la ley de Fick. Estas soluciones dependen de la geometría y de los supuestos con respecto a las condiciones iniciales y de contorno. Entre las condiciones de contorno más comunes utilizadas se encuentra la concentración de interfaz constante, supuesta igual a la concentración de solución osmótica dentro del material, como se mencionó anteriormente. Este supuesto se traduce a partir de determinar un coeficiente de difusión global que lleva implícito las propiedades del material y las del fluido externo. Adicionalmente, se consideran condiciones experimentales con grandes relaciones de masa

fruta-masa solución (v/v) de 1:10 a 1:20 y la declaración genérica de que son “sistemas bien agitados”.

$$\frac{S_t - S_\infty}{S_i - S_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} \left[\exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{Dt}{4L^2}\right) \right] \right\} \quad (2.4)$$

Un ejemplo de las soluciones de Crank para la ecuación (2.3) es la ecuación (2.4) para una placa plana. La difusividad efectiva se calcula en función de la fracción de masa no dimensional para los sólidos solubles S, a una profundidad L y un tiempo t dado. Las condiciones de contorno son la fracción de solutos constante dentro del material (Crank, 1975).

2.2 Transferencia de agua y solutos dentro del tejido vegetal: mecanismos de transporte involucrados.

El entendimiento de los mecanismos involucrados en la transferencia de agua y solutos dentro del alimento es fundamental para desarrollar un modelo predictivo de la operación de deshidratación osmótica. En la deshidratación osmótica la migración del soluto osmótico no es independiente de la transferencia de agua. El agua que sale del alimento se difunde a través de la solución osmótica mientras que la molécula de soluto se transporta inicialmente a través de la solución acuosa y luego dentro de la estructura celular vegetal.

Cuando el tejido vegetal se pone en contacto con la solución osmótica, comienza a salir inicialmente el agua contenida en los espacios extracelulares (agua libre) debido a la diferencia de potencial químico entre el agua en el alimento y el agua en la solución osmótica. Posteriormente, las células superficiales del tejido inmerso en la solución comienzan a deshidratarse y generan un flujo de agua en los capilares hacia la solución. La concentración de agua en el espacio extracelular se eleva, las células ya no están en equilibrio y comienza un flujo transmembrana de agua, como una función de la diferencia de potencial químico entre el agua en la célula y la solución que rodea la célula. Por su parte, el soluto comienza a migrar hacia los espacios extracelulares y el flujo de agua en la parte de afuera de las células se dirige al espacio extracelular provocando un flujo masivo de agua en los capilares y en dirección opuesta a la migración del soluto. En esta fase, la transferencia de solutos en el exterior (solución) es frenada por el flujo masivo de agua en la dirección opuesta, limitando la difusión del soluto a la periferia del tejido vegetal, donde en algunos casos el soluto atraviesa la pared celular y comienza a transferirse en los espacios extracelulares entre la pared y la membrana vegetal, pero sin penetrar al interior de la célula ya solamente el agua es capaz de moverse a través de la membrana celular y llegar al citoplasma (Mazzanti 2000; Beaudry 2001; Huu 2009).

La matriz sólida del alimento está compuesta por varias fases: los sólidos insolubles que son los elementos estructurales y funcionales del tejido, la solución celular, la solución extracelular y el aire extracelular. En el fluido desde el punto de vista del transporte de solutos

se distinguen cuatro volúmenes en general: el volumen global de la solución osmótica que migra de forma paralela a la superficie del alimento, una capa límite que se forma entre la interfaz con el tejido y el volumen de la solución a granel (en estas dos zonas solo existe una fase líquida), la zona de impregnación y la zona que permanece esencialmente inalterada (estas dos zonas están dentro del tejido vegetal del alimento) (figura 2.3).

Esta teoría sobre la transferencia de agua y solutos nos ayuda a explicar por qué la mayor parte de la solución osmótica, especialmente en soluciones de sacáridos, el soluto se transfiere paralelamente a la superficie del alimento, creando una capa de soluto impregnado entre el tejido y la solución. Algunos autores definieron dentro del alimento dos zonas: una zona caracterizada por la profundidad de penetración del soluto desde la interfaz y la salida global del agua del tejido vegetal (volumen extracelular + volumen intracelular) que denominaron *zona activa* y otra zona donde el producto permanece esencialmente inalterado que llamaron *zona fresca* (figura 3). A esta teoría también agregaron el efecto de la capa límite en la interfaz entre la solución y el tejido debido a la alta viscosidad de las soluciones osmóticas (Raoult Wack et al. 1991; Salvatore et al. 1997; Mazzanti 2000; Huu 2009).

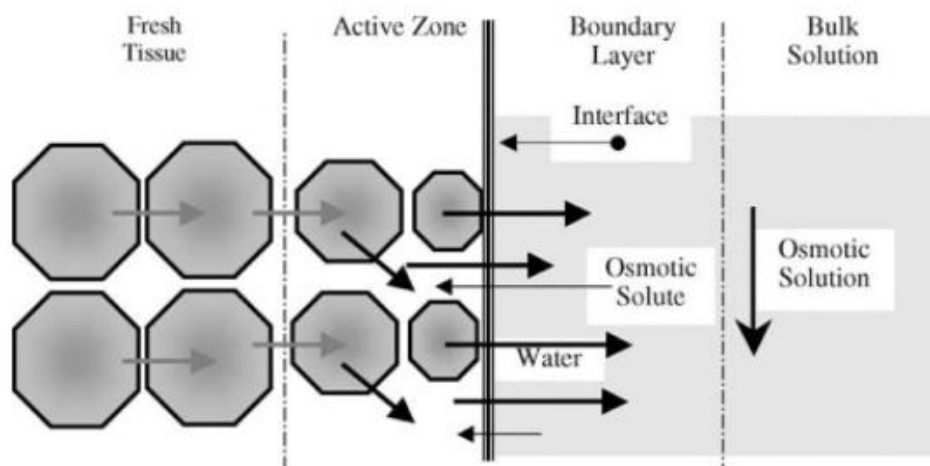


Figura 2.3. Transferencia de solutos en contra de un flujo de másico de agua durante el proceso de deshidratación osmótica. Fuente: Mazzanti, 2010.

En base a la teoría zona activa-zona fresca, en este trabajo de investigación se propone un esquema que ilustra de una manera más completa la transferencia de agua y solutos en tejidos vegetales osmodeshidratados en soluciones de sacarosa y edulcorantes naturales (figura 2.4). Dicho esquema permite visualizar los diferentes fenómenos que se describen durante la migración del soluto osmótico en el interior de la matriz vegetal: impregnación y difusión, facilitando la identificación de los mecanismos de transporte asociados a estos fenómenos: mecanismo de difusión molecular asociado al fenómeno de difusión y mecanismos de capilaridad, bioadhesión, adsorción termodinámica, atracción electrostática asociados al fenómeno de impregnación.

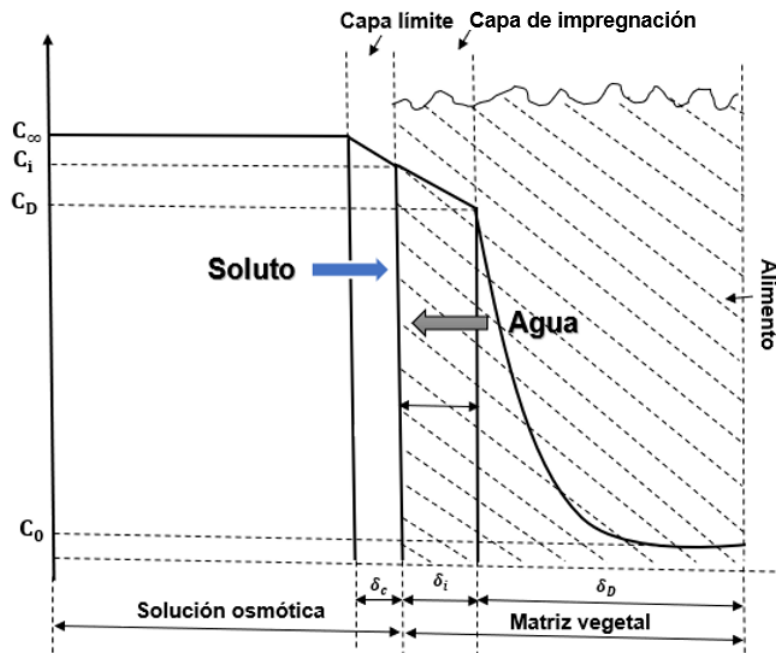


Figura 2.4. Transferencia de solutos durante la deshidratación osmótica de matrices vegetales.

En el esquema C_{∞} es la concentración inicial del fluido (solución osmótica), C_i es la concentración de la capa de impregnación del soluto, C_D concentración del área donde el soluto se transfiere por difusión, δ_c espesor de la capa límite hidrodinámica, δ_i espesor de la capa de impregnación, δ_D espesor de la capa de difusión.

El flujo de agua que sale del alimento es una suma del agua contenida en los poros (agua libre), del agua contenida en espacio extracelular y del agua contenida en el interior de la célula (agua ligada). Inicialmente sale del agua contenida en los poros y espacios extracelulares por la diferencia de potencial químico entre el agua en la solución osmótica y el agua en el alimento. El soluto de la solución osmótica penetra en los poros y llega hasta los espacios extracelulares, donde se encuentra con un flujo importante de agua que fluye del interior de la célula debido a la diferencia de potencial entre el agua en la célula y la solución que rodea la célula. Las células de la superficie entran en contacto con la solución osmótica empiezan a perder agua y comienzan a contraerse. Posteriormente, se establece una diferencia de potencial químico de agua entre la primera y la segunda capas celulares en el alimento. Después, la segunda capa celular comienza a bombear agua a la primera capa celular y luego se contrae (Cháfer et al. 2001; Matusek et al. 2002; Mauro et al. 2003; Mayor et al. 2008; Mebatsion et al. 2008; Sluka et al. 2014; Pieczywek et al. 2016). El soluto no puede penetrar al interior de la célula debido al flujo transmembrana de agua y se queda confinado a los espacios extracelulares. El 70 % del soluto aproximadamente llega a los espacios extracelulares. El otro 30 % se va depositando en los límites superiores de la capa de solutos del espacio extracelular hasta formar una costra que rodea la superficie externa del alimento.

En el espacio libre extracelular, el soluto se difunde contra el flujo de agua causado por el flujo transmembrana. La concentración de soluto c_{sf} a una distancia s a lo largo de los

cambios capilares en el tiempo se describen en la ecuación (2.5). La distancia s se mide a lo largo de la trayectoria del capilar, así como la velocidad neta del líquido, u :

$$\frac{\partial c_{sf}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{sf}}{\partial s^2} - u \frac{\partial c_{sf}}{\partial s} \quad (2.5)$$

En esta expresión matemática c_{sf} es la concentración molar del soluto en el espacio extracelular (Kmole/m³), s es la distancia a lo largo del recorrido capilar (m), D es el coeficiente de difusión binario promedio (m²/s), t es el tiempo (s) y u es la velocidad del líquido que fluye hacia afuera en el espacio extracelular (m/s). Esta ecuación es aplicable para sistemas de operación en los que la penetración del soluto no alcanza el plano medio de la muestra de fruta.

2.2.1 Impregnación de solutos en el tejido vegetal cuando se utilizan soluciones osmóticas de sacáridos y edulcorantes naturales.

Comprender como ocurre la migración del soluto de la solución osmótica dentro del material alimenticio es fundamental para modelar el proceso de deshidratación osmótica de una manera eficiente. En este sentido, múltiples estudios han encontrado mediante observación microscópica una significativa concentración del soluto en la superficie de la matriz vegetal cuando se osmodeshidratán muestras en soluciones de sacarosa, glucosa y edulcorantes naturales (Rauolt-Wack et. al. 1991; Mayor 2006; Shi et al. 2009; Ispir et. al. 2009; Ramiro 2013; Sluka et al. 2014; Bhupinder y Bahadur 2016; Ramya y Jain 2016). Estos resultados sugieren que este tipo de solutos migra de manera desigual dentro del alimento, impregnándose mayormente en la superficie en forma de una capa barrera que rodea al producto.

Saurel et al. (1994a) determinó por métodos experimentales que las muestras de sacarosa en manzana osmodeshidratada, se encontraron solamente cerca de la superficie del material, provocando una capa densa superficial que limitó la transferencia de agua desde el material a la solución y explicó los bajos valores del coeficiente efectivo de difusión de agua. Saurel et al. (1994b) en secado osmótico de frutas en azúcar blanca refina concluyó que con concentraciones entre 45-65 °Brix se forma una densa capa de soluto-barrera en la superficie del material alimenticio, que mejora la retención de los componentes de la fruta y reduce la pérdida de nutrientes durante el proceso. Mayor (2006) observó valores de coeficientes efectivos de difusión de agua inferiores a los de sacarosa, estando en contradicción con la comparación de los pesos moleculares de ambas especies. Además, obtuvo una alta ganancia de sacarosa y observó la formación de una capa densa de sacarosa en la superficie del material.

Ispir et al. (2009) durante la deshidratación osmótica de frutas en soluciones osmóticas de sacarosa y sal, reportó que la sacarosa se acumulaba y compactaba en la superficie formando una capa fina sobre el tejido vegetal (barrera de masa externa), mientras que la sal fue encontrada luego de penetrar en el tejido a una profundidad mucho mayor. Shi et al. (2009) evaluando diferentes concentraciones de sacarosa en la deshidratación de arándanos, obtuvo en todas las muestras evaluadas un aumento del espesor a consecuencia de una capa de soluto

adherida a la superficie del producto (Nsonzi et al. 1998). Ramiro (2013) durante la OD de pera, kiwi y calabacita en soluciones de sacarosa (40 y 60 °Brix) obtuvo una alta ganancia de sólidos con la mayor concentración (60 °Brix) y reportó la presencia de una barrera superficial de solutos que limitó la difusión del soluto hacia el interior del producto. Sluka et al. (2014) determinó mediante experimentos que, durante la OD de cubos de papa en soluciones de sacarosa y glucosa, se vio presente la formación de una barrera sólida (fase límite) en la superficie de la muestra que hizo disminuir la fuerza motriz de transferencia de solutos entre la solución y el producto (Lenart et al. 1984; Guilbert et al. 1990; Baroni et al. 2007). Resultados similares fueron reportados por otros autores (Salvatori y Alzamora 2000; Giraldo et al. 2003; Mújica-Paz et al. 2003; Ferrari et al. 2011; Najafi et al. 2014).

Otros investigadores refieren que, en soluciones de sacarosa, el soluto penetra solamente a una profundidad entre 2-3 mm (Bolin et al. 1983; Lenart et al. 1984), formando una capa de alto contenido de azúcar que interfiere con los gradientes de concentración a través de la interfaz del producto y actúa como una barrera que limita la eliminación de agua y la absorción de azúcar (Lee et al. 1968; Hawkes et al. 1978). Resultados similares fueron encontrados por Rastogi et al. (2002) en OD de cilindros de frutas de 7.0 cm de espesor.

Hasta el momento, se han abordado tres enfoques para explicar la impregnación en el transporte de solutos como la sacarosa durante la OD de frutas:

- ✓ El primero es la alta *viscosidad* de las soluciones osmóticas de sacarosa que provocan la disminución significativa del coeficiente de difusión del soluto (Henrion 1964). Emam-Djomeh et al. (2001) señalaron que, en el caso de las soluciones de azúcar, el aumento de la viscosidad de la solución parecía ser el principal factor que afectaba al proceso de difusión. Behnilian y Spiess (2006) estudiaron la OD de manzanas, zanahorias, patatas en soluciones de sacarosa y glucosa refiriendo que la absorción de soluto se limitó debido al aumento paralelo de la viscosidad de la solución, considerado como un factor de control para la transferencia de masa. Huu (2009) refirió que la viscosidad de la solución actuaba como una resistencia externa a la penetración de la sacarosa en el alimento, sobre todo a altas concentraciones (Kaymak-Ertekin y Sultanoglu 2000; Khoi y Hesari 2007; Souza et al. 2007).
- ✓ El segundo está asociado a la presencia de un *flujo másico* de agua del interior de la matriz de la fruta hacia la solución durante la OD. La masa de agua que proviene del volumen intracelular tiende a fluir a lo largo del volumen extracelular y esta agua forma un flujo másico que aumenta desde el centro hacia la superficie. Este flujo másico de agua se opone a la penetración del soluto y agudiza el gradiente de concentración. Yao et al. (1996) demostraron que el flujo másico de agua podría ser responsable de hasta 90% del agua eliminada y del 60% del soluto retenido en la superficie durante la OD de papa. La magnitud del flujo fue afectada por la transferencia transmembrana y por los cambios en la estructura celular interna (Yao y Le Maguer 1997).
- ✓ El tercer enfoque está relacionado con la formación de una *capa exterior de soluto* que interfiere con los gradientes de concentración a través de la interface producto-solución osmótica, actuando como una barrera contra la difusión de soluto. La

formación de esta capa de soluto tiene un efecto importante sobre el control de la transferencia de masa ya que favorece la pérdida de agua, limita la absorción de los solutos y reduce la pérdida de solutos solubles como el ácido ascórbico de la fruta (Raoult-Wack, 1994).

La relación entre las propiedades físico-químicas del fluido (solución osmótica) y las propiedades estructurales del tejido vegetal, no ha sido considerada en el estudio de la transferencia de solutos en OD. Esta relación influye en la desigual distribución de solutos dentro del alimento vegetal, debido a la presencia de resistencias externas e internas en la interacción del conjunto alimento-solución, lo que podría explicar por qué azúcares y edulcorantes se depositan mayormente en la superficie.

La resistencia externa está gobernada por las propiedades de los fluidos y su dinámica en la interfaz, mientras que la resistencia interna está condicionada por las características de las estructuras que conforman el tejido vegetal y los cambios de estas estructuras durante el proceso. En el marco de la OD, la resistencia externa es menor en comparación con la resistencia interna (Raoult-Wack et al. 1989; Mazzanti, 2000; Matusek y Merész 2002; Rastogi et al. 2002). Este aspecto es clave para considerar el estudio de la transferencia de solutos bajo el enfoque que explica la impregnación de los solutos causado por la presencia de un flujo másico de agua proveniente del interior de la matriz vegetal, que fluye a lo largo del volumen extracelular en contra del soluto, impidiendo el avance del mismo y limitando su transporte a la periferia del alimento, incluso en periodos largos de procesado.

2.3 Transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz.

La deshidratación osmótica es fenómeno de transporte de materia en el cual la humedad de transfiere del alimento hacia el medio exterior motivado por la temperatura y la concentración del fluido externo que rodea al material, al mismo tiempo que los solutos del fluido externo migran hacia el alimento. La migración de humedad y el transporte de moléculas orgánicas provenientes de la solución acuosa, ocurre debido a que el alimento es colocado dentro de un medio líquido con cierta temperatura y concentración. En el proceso de deshidratación osmótica para eliminar el contenido de humedad de los alimentos se utilizan temperaturas del fluido entre 30-60 °C. No obstante, a pesar del empleo de ciertas temperaturas, el transporte de calor no ha sido aplicado en los estudios del proceso.

En los fluidos líquidos, el calor se transfiere por el transporte de la cantidad de movimiento de las partículas individuales a lo largo del gradiente de temperatura. La conductividad térmica del agua (k) como solvente oscila entre 300-6000 W/s²·K, mientras que la k del aire se encuentra entre 20-300 W/s²·K. En consecuencia, durante la DO el alimento alcanza la temperatura del fluido osmótico en un periodo de tiempo muy corto en relación a los métodos tradicionales de secado como el secado por aire caliente. Sin embargo, a pesar de la rapidez con que se transfiere el calor, la temperatura es un factor importante que influye en la tasa de transferencia de masa en DO, por la cual, la transferencia de calor pudiera ser una variable a considerar en el modelado del proceso.

Los flujos a través de la capa límite se calculan utilizando coeficientes de transferencia de masa y calor. La transferencia de masa se aplica en base a la teoría de los fluidos agitados en recipientes cilíndricos y a las correlaciones clásicas para explicar la migración del agua dentro y fuera del material. La eficiencia en el proceso de deshidratación osmótica depende en gran medida de la agitación del fluido alrededor del alimento, por lo que el número de Reynolds y el régimen de corriente del fluido se estiman en base a la teoría de los fluidos líquidos agitados y a los parámetros del sistema fluido-agitador. En esta relación se consideran las propiedades de la solución osmótica como la densidad y viscosidad del soluto, así como las propiedades de la varilla agitadora entre las que se destacan la velocidad de agitación, potencia y diámetro del agitador del agitador.

El número de Reynolds (Re) para fluidos agitados representa la relación entre las fuerzas de arrastre y las fuerzas viscosas que se oponen al movimiento.

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot d^2}{\mu} \quad (2.6)$$

Las ecuaciones para estimar el coeficiente de transferencia de masa son una función de los números Schmidt (Sc), Sherwood (Sh) y el coeficiente de transferencia de masa (Kc) (Treybal 1968, Incropera y De Witt. 1990). La velocidad y las propiedades locales de la solución pueden ser estimadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$S_c = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \quad (2.7)$$

En la DO de frutas las soluciones osmóticas empleadas son generalmente de azúcares (sacarosa, glucosa, fructuosa) y edulcorantes naturales (stevia). Estas soluciones poseen una concentración de la solución inferior a los 60 ° Brix, por lo que estas soluciones tienen una viscosidad media y valores de difusividad del soluto del orden 10^{-9} y 10^{-10} . Esto significa altos números Re en base a la teoría de los fluidos agitados y régimen de flujo turbulento. La correlación que se aplica al número de Sherwood (Sh) para régimen turbulento es la ecuación 2.8.

$$S_h = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc^{0.33} \quad (2.8)$$

La geometría de la muestra a tratar por deshidratación osmótica, determina el área de superficie expuesta a la solución. El área de contacto efectiva puede ser difícil de estimar en frutas que han sido cortadas en formas irregulares. El coeficiente de transferencia de masa (Kc) se determina como:

$$K_c = \frac{S_h \cdot D_{AB}}{L} \quad (2.9)$$

En el estudio de la transferencia de masa en OD, la interacción entre el régimen de flujo y la transferencia del soluto dentro del tejido determina el valor de la concentración en la interfaz. Desde el punto de vista del tejido, esta es la verdadera concentración externa que debe

considerarse para modelar el proceso en términos prácticos (Bird et al., 1965). El transporte de materia en un sistema líquido-sólido como la OD, está condicionado en gran medida por los parámetros de la solución osmótica (temperatura, concentración, viscosidad, densidad, agitación). Estos son lo que determinan el comportamiento del soluto en su transporte hacia el tejido (Collignan et al., 1992; Yang and Le Maguer, 1992; Collignan et al., 1994).

Por otro lado, la temperatura también tiene un efecto sobre las propiedades físicas del tejido vegetal. Las temperaturas utilizadas en los tratamientos de DO oscilan entre la temperatura ambiente y los 50 °C. Temperaturas más altas producen la ruptura de estructuras celulares como la pared y membrana vegetal, lo que hace que el fenómeno sea más difusivo y menos osmótico, pero causa grandes daños al producto en términos de calidad (Monsaive-Gonzalez et al., 1993; Saurel et al., 1994). Las ecuaciones para estimar la transferencia de calor son una función de los números Prandtl (Pr), Nusselt (Nu) y el coeficiente convectivo de transferencia de calor (h) (Incropera y De Witt. 1990).

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{K} \quad (2.10)$$

$$Nu = 0.664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (2.11)$$

$$h = \frac{Nu \cdot K}{L} \quad (2.12)$$

2.3.1 Agitación de la solución osmótica y su relación con el transporte de materia en DO. Teoría de los sistemas agitados.

La agitación de la solución osmótica durante la DO de frutas mejora de las tasas de transferencia de materia, por lo que es un factor primordial en las aplicaciones de deshidratación osmótica de alimentos a nivel científico y en la industria alimentaria. La agitación constante de la solución garantiza el contacto directo entre el alimento y el fluido que lo rodea durante todo proceso, lo que optimiza las tasas de pérdida de humedad y ganancia de solutos y minimiza el tiempo de duración del procesado. La agitación fuerza la circulación de la solución osmótica alrededor del alimento, lo que permite el contacto continuo de la superficie del producto con el agente osmótico durante el proceso. De esta manera el alimento se rodea de la solución osmótica y no del agua que sale de su interior, lo que garantiza una alta diferencia de concentración en la interfaz del producto-solución y por consiguiente el aumento de la velocidad de deshidratación (Contreras et al., 1981; Lenart et al., 1984; Lazarides, 2004; Moreira et al, 2007; Phisut, 2012).

Raoult-Wack et al., (1991) observó que la agitación favorece la pérdida de agua, especialmente a temperaturas inferiores a los 30 ° C, donde la concentración de la solución es superior a los 50 Brix, tendencia observada durante las primeras etapas del tratamiento osmótico. La pérdida de agua aumentó con la agitación mientras que la tasa de ganancia de sólidos disminuyó. Para periodos cortos de deshidratación la agitación no tiene un efecto significativo sobre la ganancia de sólidos, pero en procesos más largos la captación de sólidos

disminuye drásticamente con la agitación (Tortoe, 2010). Moreira et al., (2007) estudió el efecto de la agitación en la deshidratación osmótica de castaña, comparando dicho tratamiento en condiciones de agitación y no agitación. Las muestras osmodeshidratadas con agitación, mostraron una mayor pérdida de agua y reducción de peso que las desecadas sin agitación en el mismo tiempo de procesado. El proceso de agitación promovió el flujo turbulento, lo que resultó en un incremento de la difusión de líquido durante la deshidratación (Lazarides et al., 1997; Mavroudis et al., 1998; Matuska et al., 2006; Moreira et al., 2007; Shi et al., 2009; Phisut, 2012). Sin embargo, a pesar de que múltiples estudios revelan los beneficios de la agitación y en disímiles publicaciones los tratamientos de OD se denominan “sistemas bien agitados”, hasta el momento ni las ecuaciones ni las teorías de los sistemas agitados han sido consideradas en el modelado de la transferencia de masa en OD.

La unidad básica de un sistema con fluido agitado es un recipiente cilíndrico vertical equipado con un agitador de características y dimensiones específicas que mueve el fluido a una velocidad de agitación dada. La selección del agitador dependerá del volumen del recipiente, la viscosidad del líquido y la velocidad que desee alcanzar de la solución. En el proceso de OD utilizando soluciones de sacarosa y edulcorantes naturales como la stevia, para la agitación se emplea valores de velocidad inferiores a los 140 rpm y se utiliza generalmente una varilla agitadora magnética.

La eficiencia de los agitadores de líquidos en sistemas con líquidos agitados se determina a partir de la potencia del agitador y la uniformidad del agitado. Al inicio de la deshidratación osmótica la agitación de la solución osmótica es importante para dispersar el calor y garantizar una temperatura homogénea de la solución durante todo el proceso. Los factores que influyen en el mezclado o agitación de líquidos en tanques o recipientes son:

- a) Eficiencia de la agitación
- b) Viscosidad del líquido
- c) Características del dispositivo de mezcla (varilla agitadora magnética)
- d) Posición del dispositivo de mezcla (excentricidad)
- e) Forma del recipiente (cilíndrico)
- f) Forma del fondo del recipiente (plana).
- g) Tratamiento térmico de la mezcla (calentamiento)

En los estudios de transferencia de masa en fluidos agitados el número de Reynolds y el régimen de corriente del fluido se relaciona con los parámetros del sistema fluido-agitador. En esta relación se consideran las propiedades de la solución osmótica como la densidad y viscosidad del soluto, así como las propiedades de la varilla agitadora entre las que se destacan la velocidad de agitación, potencia y diámetro del agitador. El número de Reynolds (Re) representa la relación entre las fuerzas de arrastre y las fuerzas viscosas que se oponen al movimiento.

$$Re = Nd^2 \frac{\rho}{\eta} \quad (2.13)$$

En la agitación de fluidos de baja viscosidad y velocidad angular mayor a los 120 rpm, se considera el flujo de corriente como turbulento. El poder de mezclar en un tanque agitado viene dado por las ecuaciones empíricas de los parámetros del agitador: número de potencia (Po) y número de Froude (Fr).

$$\frac{P_o}{Fr_M^y} = cRe^x \quad (2.14)$$

$$\phi = \frac{P_o}{Fr_M^y} CRe^x \quad (2.15)$$

$$P_o = \frac{P_A}{(\rho N^3 d^5)} \quad (2.16)$$

El número de Froude para fluidos agitados representa la relación entre las fuerzas gravitacionales aplicadas y las fuerzas opuestas:

$$Fr = N^2 \frac{d}{g} \quad (2.17)$$

El número de Froude (Fr) es una medida del vórtice, formado en el centro de los tanques agitados no transformados.

Los sistemas con líquidos agitados se clasifican en “sistemas con vórtices” y “sistemas sin vórtices” según el diseño de los recipientes cilíndricos donde se agita el líquido. En el proceso de deshidratación osmótica a nivel de laboratorio, se utilizan comúnmente recipientes cilíndricos con el fluido en agitación que carece de deflectores que eviten la aparición de vórtices en el fluido. Sin embargo, en algunos casos se utiliza una malla plástica colocada encima de la muestra de fruta (para contrarrestar la flotabilidad de la muestra y garantizar que esta esté sumergida en la solución durante todo el proceso), que actúa como un deflector que evita la formación de vórtices en la solución. Bajo estas condiciones la curva de potencia se representa en la figura 2.5.

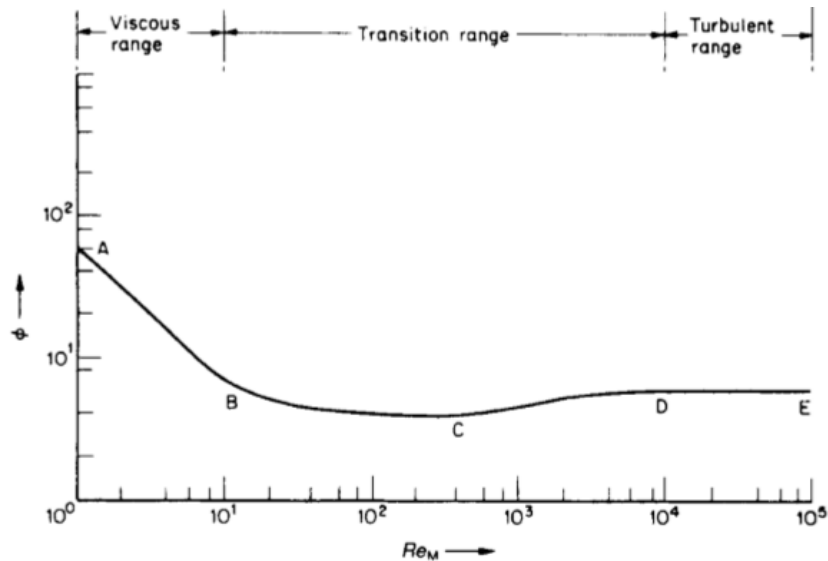


Figura 2.5. Curva de potencia para la configuración de un tanque estándar.

La determinación de la curva de potencia para la configuración de un tanque estándar con un sistema con aditamentos que minimizan el efecto del vórtice, se considera un sistema sin vórtice y se aplica la ecuación 2.18. Para flujo en transición que se extiende hasta $Re=1000$, los parámetros C y x en la ecuación varían en función de las condiciones de operación. Por lo tanto, la ecuación 10 se escribe como:

$$\log P_o = \log C + x \log Re \quad (2.18)$$

En los sistemas con líquidos agitados los deflectores se utilizan para suprimir el efecto del vórtice en el fluido. Dado que la agitación vorticial es un efecto gravitacional, en los sistemas con deflectores no se requiere el número de Froude para describir la agitación del líquido. En este caso, el exponente es cero y $Fr= 1$. Por lo tanto, para los sistemas sin vórtice, la ecuación se escribe como:

$$\phi = P_o = C Re^x \quad (2.19)$$

dónde: ϕ -se define como la función de potencia adimensional.

2.3.2 Coeficientes de transferencia de masa y calor.

El estudio de la transferencia de materia en DO de frutas donde se utilizan temperaturas por encima de la temperatura ambiente, requieren de la simultánea determinación de las correlaciones de transferencia de masa y calor. Los coeficientes de transferencia de masa y calor se determinan en la capa límite de la solución y con respecto a la interfaz. El cálculo del coeficiente de transferencia de masa a partir de las propiedades y el régimen de flujo de la fase líquida se puede realizar utilizando la teoría de la capa límite. Para el flujo turbulento y como superficie placa plana, el coeficiente de transferencia de masa promedio (K_c) se puede obtener de los números adimensionales Schmidt (Sc) y de Sherwood (Sh) (ecuaciones 2.7; 2.8; 2.9).

El coeficiente de transferencia de masa dependerá de las propiedades de la solución osmótica. La estimación de los coeficientes de difusión en sistemas binarios agua-soluto (D_{AB}) dependerá del flujo de agua del alimento y de las condiciones de la solución externa. El valor de la difusividad derivado de la ecuación de la difusividad, se asumirá como difusión de agua en la solución de sacarosa (D_w) en la dirección de la transferencia de agua y como difusión de solutos en el tejido vegetal (D_s) para el análisis del transporte de solutos. Estos conceptos de los coeficientes de difusión de las especies que se transfieren son clave para el modelado de la transferencia de masa, ya que el coeficiente de transferencia de agua en la OD no es independiente del flujo de solutos.

La correlación de transferencia de calor es aplicable en sistemas donde el efecto de la temperatura sobre el flujo de materia no es despreciable. El coeficiente convectivo de transferencia de calor (h) se estima a partir de los números de Prandtl (Pr), Nusselt (Nu) para una superficie plana (Incropera, 1990) (ecuaciones 2.10; 2.11; 2.12).

2.3.3 Transporte de moléculas orgánicas en soluciones acuosas.

El estudio del transporte de las soluciones acuosas de moléculas orgánicas como la sacarosa tiene importantes aplicaciones tecnológicas en la conservación de alimentos. Los sacáridos como la sacarosa son capaces de preservar la estructura y función de los materiales biológicos, entre ellos los alimentos, en ambientes de agua reducida permitiendo el almacenamiento del producto a largo plazo. La sacarosa en solución es el disacárido más utilizado para la estabilización de materiales biológicos. La molécula de sacarosa en solución posee un anillo de fructosa rígida en oposición a los dos anillos de glucosa. Esta particularidad en su estructura permite la adición del disacárido a la estructura de los alimentos durante la deshidratación, siendo de gran beneficio para la preservación de los mismos según reportan algunos autores (Leslie et al., 1995; Schebor et al., 1997; Rossi et al., 1997 y Ekdawi-Sever et al., 2003).

En los tratamientos osmóticos de frutas las soluciones de sacarosa y edulcorantes naturales como la stevia se emplean como agentes osmóticos debido a los beneficios en calidad y conservación que aportan al producto final osmodeshidratado.

Las propiedades de transporte de las soluciones acuosas de azúcar dentro de materiales de alto contenido de humedad, es importante para el estudio de la transferencia de solutos en OD. Los coeficientes de difusión de agua y solutos indican la tasa de transferencia de las moléculas orgánicas y el agua dentro de las soluciones, lo que es necesario para predecir la movilidad y distribución de los componentes en función de su concentración y tamaño de partícula. Los coeficientes de difusión en soluciones binarias, proporcionan una medida directa de la movilidad molecular de los componentes que se transfieren en la solución y es uno de los factores importantes en la conservación de matrices biológicas. En soluciones acuosas de azúcares, las moléculas orgánicas grandes de sacarosa se difunden más lentamente dentro de la solución que las moléculas de agua (Figura 6). La molécula de agua tiene un diámetro molecular de 2 Å mientras que el de la molécula de sacarosa es de 9 Å, siendo las primeras más pequeñas por lo que poseen mayor movilidad (Zhu et al., 2011 y Price et al., 2016).

Estos estudios sugieren que las moléculas de agua y carbohidratos se difunden de manera diferente en soluciones acuosas concentradas. Según reportes la difusión de los azúcares ocurre de forma continua, mientras que las moléculas de agua pueden realizar saltos aleatorios. Estas diferencias en el mecanismo de difusión entre el agua y los carbohidratos, es la razón por la cual se obtienen coeficientes de difusión de agua y sacarosa con diferentes órdenes de magnitud (figura 6). El coeficiente de difusión molecular del agua es de $1 \cdot 10^{-9}$ m²/s mientras que el coeficiente de difusión de la sacarosa en solución oscila entre 10^{-9} y 10^{-11} m²/s (Roberts y Debenedetti, 1999; Ekdawi-Sever et al., 2003; Molinero y Goddard, 2005; Chenyakin et al., 2016; Abramson et al., 2013; Bateman et al., 2016; Kidd et al., 2014; Lu et al., 2014; Marshall et al., 2016).

Como se aprecia en la figura 2.6, las escalas del coeficiente de difusión de agua y la sacarosa en solución se desvían en casi tres órdenes de magnitud. En consecuencia, las escalas de tiempo de difusión también varían en casi tres órdenes de magnitud, ya que para una partícula de sacarosa el tiempo medio para la difusión del azúcar es de 100 s, mientras que la difusión de agua ocurre en escalas de tiempo mucho más rápidas que 1 s (Price et al., 2016).

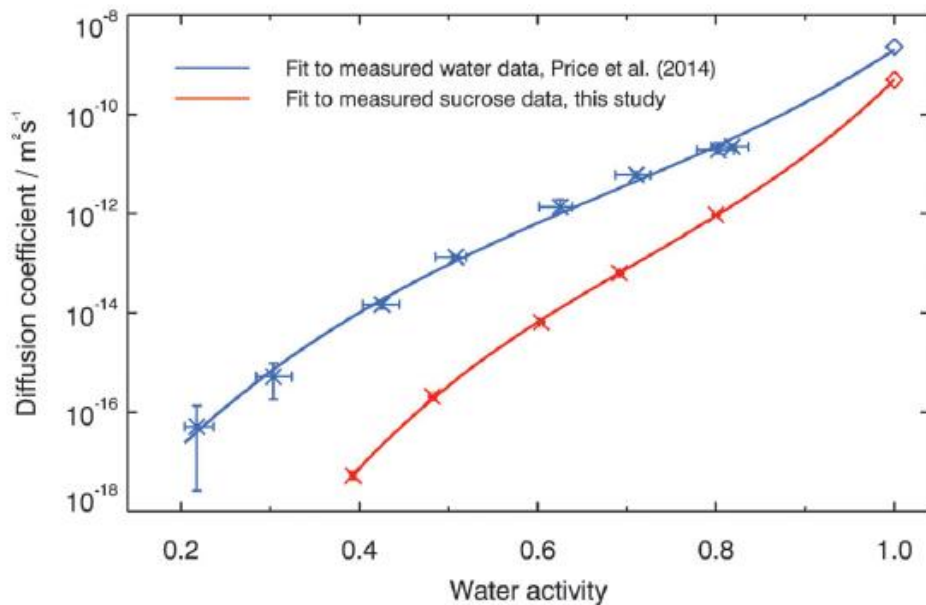


Figura 2.6. Coeficiente de difusión de agua y sacarosa dentro de una solución acuosa de sacarosa (33 °Brix-22.85°C). Fuente: Price et al., (2016).

Por otra parte, múltiples evidencias mostraron que los coeficientes de difusión de las moléculas de sacarosa en solución acuosa, aumentaron a medida que se disminuían las concentraciones de la solución. Ekdawi-Sever y de Pablo (2003) analizaron los coeficientes de difusión de la sacarosa y la trehalosa en solución acuosa y reportaron que los coeficientes de difusión disminuyeron al aumentar la concentración de disacáridos en casi 2 órdenes de magnitud en todas las temperaturas. Miller et al. (1997) concluyó que, en soluciones acuosas de sacarosa a alta concentración del soluto y temperatura relativamente baja, la difusión de la solución se ralentiza debido a que aumenta la viscosidad y disminuye la velocidad en la migración del soluto dentro de la solución y posteriormente dentro del alimento. Esto también podría explicarse debido a que en las soluciones de sacarosa se da la formación de dos enlaces de hidrógeno intramoleculares. Esto enlaces provocan que la conformación en altas concentraciones sea más compacta, por lo que se incrementa la densidad del soluto y disminuyen los coeficientes de difusión de los disacáridos (Corti et al., 2008; Yu et al., 2011 y Zobrist et al., 2011).

La temperatura de la solución por otro lado, tiene un efecto significativo en el coeficiente de difusión del agua y de la sacarosa dentro de la solución acuosa. Ekdawi-Sever y de Pablo (2003) refirieron que el aumento de la temperatura de 303 K a 358 K provocó un incremento del coeficiente de difusión de ambos componentes en el orden de magnitud.

Stokes-Einstein ecuación (SE).

La ecuación de SE describe la autodifusión de una partícula de sonda esférica en un fluido continuo viscoso y la derivación se basa en la hidrodinámica clásica combinada con la teoría cinética. En estudios de difusión de soluciones de azúcares, varios autores han referido que

la ecuación de Stokes-Einstein es muy útil para para estimar las tasas de difusión del agua dentro de soluciones de sustancias orgánicas y para predecir la difusión de moléculas orgánicas en soluciones acuosas, en función de algunos parámetros de la solución acuosa como la viscosidad. En estudios de la ciencia de los alimentos también se ha comprobado la validez de la ecuación de Stokes-Einstein de para predecir los coeficientes de difusión del agua y de azúcares en solución dentro de matrices orgánicas y biológicas (Ramp et al., 2000; Corti et al., 2008; Koop et al., 2011; Shiraiwa et al., 2011; Hosny et al., 2013; Power et al., 2013; Renbaum-Wolff et al., 2013; Booth et al., 2014; Song et al., 2015, 2016; Price et al., 2016).

En el proceso de deshidratación osmótica, el coeficiente de difusión depende de las especies moleculares que difunden, del medio en el cual se encuentran, de la concentración y de la temperatura de la solución osmótica. Dicho coeficiente es una medida de la velocidad a la cual las sustancias difunden unas en otras. Las unidades a las cuales se expresa la difusividad son diversas, en el sistema internacional de medida (SI) se presenta como m^2/s . La difusividad en gases puede ser predicha casi con exactitud, con la ayuda de la teoría cinética de los gases, donde la difusividad de los gases en una mezcla binaria, a una cierta temperatura y a presión atmosférica está en el orden de 10^{-4} - 10^{-5} m^2/s .

La predicción de la difusividad en líquidos es un poco más completa. Para ello se emplean algunos modelos semi-empíricos como las soluciones de Crank a la ley de Fick y ecuaciones matemáticas como la de Stokes-Einstein para la difusión Browniana de un soluto en solución (Saravacos, 2005). Basados en los principios de esta ecuación, se asume la molécula del soluto en solución como esférica con un radio molecular r , en un líquido de viscosidad μ está dada por la expresión:

$$D = \frac{k_B * T}{6 * \pi * r_B * \mu} \quad (2.20)$$

Aunque la suposición de esfericidad presenta una desviación de la realidad, la ecuación de SE presenta la ventaja de establecer una relación teórica viable entre el coeficiente de difusión y la concentración de soluto en la mezcla, considerando la viscosidad, concentración y temperatura de la solución. De este modo se evita establecer relaciones sólo en base a las correlaciones de datos experimentales. Algunos trabajos han sido publicados aplicando esta formulación para el cálculo del coeficiente de difusión en función de la temperatura y la concentración molar del soluto en una solución binaria para el modelado de la deshidratación osmótica (Floury y col., 2008; Berk, 2009; Goula y Lazarides, 2011; Ramiro, 2013).

Los coeficientes de difusión para ciertas sustancias en el aire y en el agua son informadas en la tabla 2.1. La difusividad de solutos en agua, a temperatura ambiente, se extiende de 10^{-9} para pequeñas moléculas a 10^{-11} m^2/s para grandes, por ejemplo, proteínas.

Tabla 2.1. Coeficientes de difusión de algunas sustancias en agua y aire. Fuente Berk, (2009).

Sustancia	D en aire (m^2/s)	D en agua (m^2/s)
Agua	$25 \cdot 10^{-6}$	---
CO ₂	$16 \cdot 10^{-6}$	$1.98 \cdot 10^{-9}$
Etanol	$12 \cdot 10^{-6}$	$1.98 \cdot 10^{-9}$
Ácido Acético	$13 \cdot 10^{-6}$	$1.98 \cdot 10^{-9}$
Ácido Sulfúrico	---	$2.64 \cdot 10^{-9}$
Cloruro de Sodio	---	$1.55 \cdot 10^{-9}$
Glucosa	---	$0.67 \cdot 10^{-9}$
Sacarosa	---	$0.52 \cdot 10^{-9}$
Almidón de maíz	---	$0.1 \cdot 10^{-9}$

En soluciones acuosas de sacarosa, se ha observado que la SE no parece mantenerse a altas concentraciones de azúcar superiores a los 60 °Brix, por lo que en estos casos se han reportado de 3–6 órdenes de separación de magnitud entre los valores del coeficiente de difusión que se obtienen mediante las leyes de Fick y las pronosticadas por la ecuación de SE (Pollack, 1981; Zhu et al., 2008; Yu et al., 2011; Corti et al., 2008; Zobrist et al., 2011).

2.4 Concentración del soluto osmótico dentro del tejido vegetal: cuantificación de los solutos.

La cuantificación de la concentración de los solutos de la solución osmótica en el alimento, resulta necesaria para el modelado del transporte de solutos en DO, así como para la identificación de los mecanismos implicados en el transporte de los componentes. Múltiples estudios han determinado la cantidad del soluto osmótico retenido en la matriz vegetal a través de la ganancia de solutos que considera el análisis global del material (Biswal et al., 1989; Biswal et al., 1991; Aguilera 2005; Mayor et al., 2008; Shi et al., 2009; Ispir et. al., 2009; Seguí et al., 2012; Sluka et al., 2014; Pieczywek et al., 2016; Ramya y Jain 2016; Bhupinder y Bahadur 2016). Otros pocos autores, han estudiado la concentración de los solutos en diferentes profundidades dentro del alimento, tomando en cuenta solamente la zona de la superficie del alimento dónde se impregna la solución osmótica (Rauolt-Wack et. al., 1991; Sanvatori 1997, Mazzanti 2000; Zúñiga et al., 2005; Huu et al., 2009).

La cuantificación de la concentración de la solución osmótica en tejidos vegetales en diferentes profundidades desde la superficie hasta el centro del material, facilita la comprensión de los mecanismos involucrados en el transporte de solutos en la DO, abriendo nuevas vías para el entendimiento de los fenómenos de transporte (impregnación y/o difusión) involucrados en la migración de la solución osmótica dentro de la fase sólida del material.

2.4.1 Técnicas para la cuantificación de la concentración de sacarosa y stevia en el tejido.

En relación a la concentración de stevia en tejidos vegetales tratados por DO la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detector de ultravioleta (UV) o ultravioleta visible (UV-vis) resulta ser una de las más eficientes. Por su parte, la concentración de sacarosa se determina principalmente mediante técnicas de refractometría y de HPLC. La diferencia en el empleo de ambas técnicas radica en la exactitud de cada una. En el caso de la refractometría como se utilizan los grados Brix de la solución, la concentración de sacarosa que se obtiene es una aproximación al valor real. La técnica de HPLC permite obtener valores exactos de concentración del soluto, siendo la más eficiente de las dos.

En el análisis directo de azúcares por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) la detección se puede efectuar con un detector de índice de refracción (IR) y con uno de ultravioleta visible (UV-vis). Sin embargo, en caso de utilizar un detector de UV-VIS es necesario derivatizar el azúcar transformando su estructura química para convertirlo en un complejo UV activo que absorba en los intervalos de 190-700 nm (UV-VIS).

La derivatización se realiza agregando a los azúcares como la sacarosa ciertos compuestos denominados “agentes derivatizantes” que en unión con el azúcar actúan como cromóforos. Los cromóforos son compuestos orgánicos que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos, los cuales poseen electrones no compartidos que se excitan con su exposición a una radiación. Es por esto que la derivatización de azúcares permite identificar y cuantificar los azúcares derivatizados mediante técnicas de espectroscopía y HPLC con detector UV y UV-VIS (Villamil, 2015).

Tipos de derivatización.

La derivatización de sacarosa con moléculas de compuestos cromóforos se puede realizar por varios métodos, aprovechando la gama de reacciones a las que pueden ser sometidos los carbohidratos. Se pueden realizar derivatizaciones *pre-columnas* y *pos-columnas*. Las derivatizaciones pre-columna son las más factibles de llevar a cabo por reacciones de aminación reductiva, por reacciones en el grupo carbonilo o por derivatizaciones en el grupo hidroxilo. Las derivatizaciones post-columna requieren que la reacción de derivatización se realice después de la separación, es decir antes de la detección. Esto implica adicionar un reactor que permita que dicha reacción de derivatización ocurra a las condiciones necesarias (temperatura, pH, tiempo de reacción, entre otros), antes de que el efluente de la columna cromatográfica pase al detector, lo que generaría además una posterior separación o purificación de los carbohidratos derivatizados antes de ser analizados. Los agentes derivatizantes más utilizados en la derivatización pre-columna de sacarosa y otros azúcares se presentan en las tablas 2.2 y 2.3.

Tabla 2.2. Derivatización pre-columna de carbohidratos (aminación reductiva).

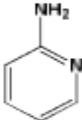
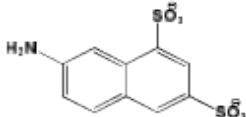
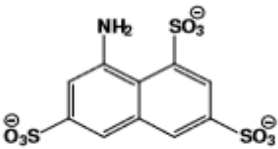
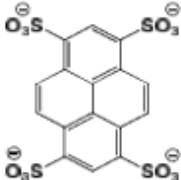
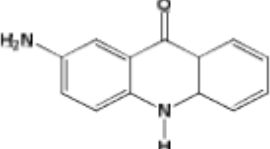
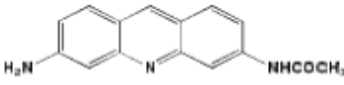
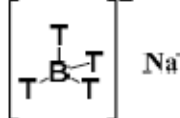
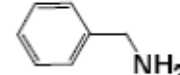
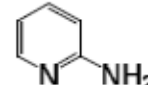
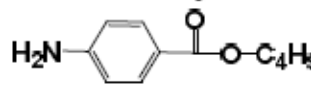
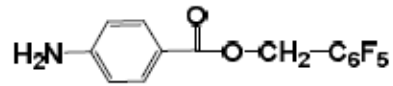
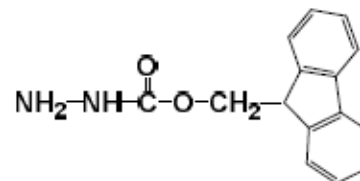
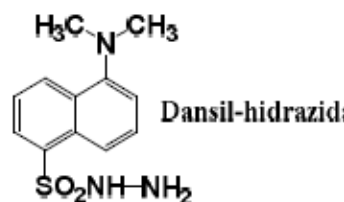
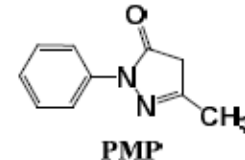
<i>Agente Derivatizante</i>	<i>Estructura Agente Derivatizante</i>	<i>Detección Fotométrica y Fluorométrica.</i>
2-Aminopiridina		UV: 240nm λ_{me} : 375nm
Acido 7-aminonaftaleno-1,3-disulfónico		UV: 247nm λ_{exc} : 315nm, λ_{me} : 375nm
Acido 8-aminonaftaleno-1,3,6-trisulfónico		UV: 220, 370 y 360nm λ_{exc} : 360nm, λ_{me} : 515nm
1-aminopireno-3,6,8-trisulfonato		λ_{exc} : 455nm, λ_{me} : 512nm
2-aminoacridona		UV: 250, 276 y 421nm λ_{exc} : 428nm, λ_{me} : 525nm
3-acetamido-6-aminoacridina		UV: 272, 377 y 432nm λ_{exc} : 382 o 445nm, λ_{me} : 520nm

Tabla 2.3. Agentes derivatizantes empleados en derivatización pre-columna de los grupos hidroxilo presentes en los carbohidratos.

<i>Agente derivatizante</i>	<i>Estructura de Agente derivatizante</i>
<p>NaBT₄ Reducción con marcación isotópica</p>	 <p>Benzilamina</p> 
<p>R-NH₂ Aminación</p>	<p>2-aminopiridina</p>  <p>4-aminobenzoato de Butilo</p>  <p>2-bencil-4-(difluoroamino)-3,5,6-trifluorobenzoato (1) NH₂-OH, (2) Ac₂O Hidroxilamina y Anhídrido acético</p>  <p>9-Fluorenilmetoxicarbonil hidrazina</p> 
<p>R-NH-NH₂ Formación de Hidrazonas</p>	<p>Dansil-hidrazida</p> 
<p>1-Fenil-3-metil-2-pirazol-5-ona (PMP) Formación de pirazolona derivados</p>	<p>PMP</p> 

En el caso particular de la sacarosa y azúcares reductores como la glucosa y la fructuosa, algunos autores recomiendan el uso de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (PMP) como agente derivatizante para la cuantificación de estos azúcares por el método de derivatización precolumna (Villamil, 2015). Otros agentes derivatizantes pudieran utilizarse, pero en el caso particular de la sacarosa por su estructura como disacárido, es menos reactiva que en otros agentes osmóticos como los azúcares reductores (glucosa y fructuosa), dando como resultado derivatizaciones incompletas.

La reacción de la sacarosa con el PMP produce un complejo sacarosa-(PMP)₂ (2 moles de PMP por uno de sacarosa), que absorbe fuertemente a una longitud de onda analítica de 250-300 nm. Este método se basa en una reacción de aminación reductiva y la formación de una hidrazona. En las derivatización de los azúcares el agente derivatizante siempre debe añadirse en exceso, para evitar reacciones incompletas y la formación de un mono-derivado azúcar-(PMP) (figura 2.7 a) y b). Lo más recomendable en este tipo de procesos, es agregar una cantidad adicional del agente derivatizante PMP para producir un bi-derivado azúcar-(PMP)₂ (Figura # b) logrando una derivatización completa del azúcar. Cuando se derivatiza la sacarosa usando PMP, las dos moléculas de PMP se unen químicamente a la sacarosa por el carbono carbonílico.

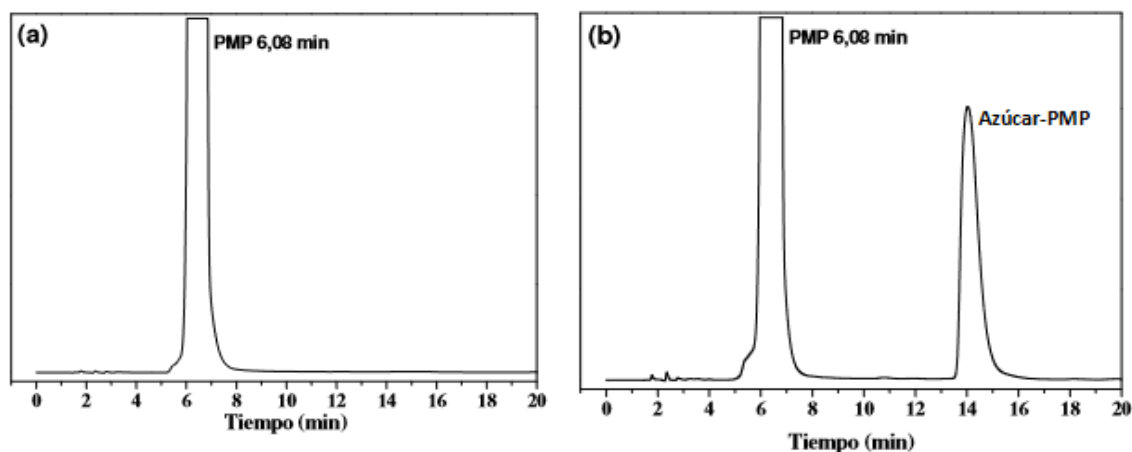


Figura 2.7. Cromatograma de análisis del proceso de derivatización de azúcares utilizando PMP como agente derivatizante. (a) Formación del monoderivado, b) formación del biderivado (azúcar de la imagen D-xilosa).

2.5 Modificaciones estructurales en el tejido de manzana tratada por DO.

La transferencia de agua desde la estructura celular vegetal hacia la solución osmótica durante la DO, provoca cambios en las propiedades físicas, estructurales y mecánicas del alimento, que se manifiestan a través del encogimiento, la modificación de la porosidad y la resistencia a la deformación (Mayor y Sereno, 2004).

La fruta en estado fresco presenta células turgentes debido a la presión hidrostática interna (1-8 atm) que ejercen la vacuola y el citoplasma sobre la membrana plasmática y la pared

celular. La turgencia celular es la resistencia de la estructura celular causada por la rigidez que la celulosa le otorga a la pared celular. En consecuencia, el tejido vegetal fresco presenta cierta resistencia a la deformación debido al contenido de pectinas y hemicelulosa.

Múltiples evidencias han analizado la relación entre la pérdida de agua en el material y los cambios de la estructura celular durante la DO de alimentos vegetales (Nieto et al., 1998; Alzamora et al., 2000; Martínez et al., 2007; Wais 2011). Estos autores han observado alteraciones de la pared celular, cambios en la permeabilidad de la membrana y lisis de la membrana. Cuando un tejido vegetal es sumergido en una solución osmótica concentrada, la transferencia de materia ocurre en dos sentidos: un flujo de agua que sale del alimento y un flujo de solutos en dirección opuesta al agua que penetra en el tejido. La salida de agua del material provoca el encogimiento de la vacuola y del citoplasma y posteriormente, la separación de la membrana de la pared celular. Este fenómeno se denomina plasmólisis y es la causa de daño celular que experimenta la matriz vegetal durante la DO (Rastogi et al., 2000). La pérdida de contacto entre células asociado a la degradación de los componentes de la membrana celular conlleva a modificaciones en las propiedades mecánicas del producto. Además, se generan cambios en la densidad, volumen y porosidad del material debido a la formación de los espacios extra e intercelulares. Los cambios que sufre la matriz vegetal durante la DO responde a alteraciones microscópicas, las cuales permiten explicar los cambios de la estructura celular debido al transporte de agua y solutos.

Particularmente en estudios de DO de frutas en soluciones osmóticas de sacarosa: Barat et al., (1998) encontró menor encogimiento cuando aumentaba la ganancia de solutos en el tejido. Monsalve et al., (1993) y Salvatori et al., (1998) reportaron la plasmólisis de las células superficiales del tejido en un corto período de tiempo, mientras que las células del interior aún permanecían turgentes. Adicionalmente, las capas celulares de la superficie de la fruta estaban más blandas que las interiores. Este fenómeno plantea el desarrollo de un gradiente de presión de turgencia durante la DO, responsable de la deformación estructural. Mavroudis et al., (2004) reportó la presencia de muerte celular en las capas superficiales de la manzana en procesos de DO durante tiempos prolongados. Rastogi et al., (2002) observó un aumento de la permeabilidad de las membranas celulares: cambiando de parcial a totalmente permeable, lo que condujo a transformaciones significativas de la arquitectura del tejido. Nieto et al., (2003) y Martínez et al., (2007) encontró una disminución de la porosidad durante el transcurso de la DO, causado por la reducción de los espacios intercelulares, ocupados poco a poco por la solución osmótica.

El análisis de las alteraciones de la estructura vegetal en muestras tratada por DO mediante imágenes de microscopía y su relación con las propiedades mecánicas (densidad, volumen, porosidad) permite explicar la relación entre el transporte de materia y los cambios estructurales del material en el proceso. Así mismo, el análisis de los cambios en la estructura del alimento favorece el entendimiento de los mecanismos implicados en el transporte de agua y solutos.

2.6 Factores que influyen en el transporte de solutos en DO.

2.6.1 Tipos de agentes osmóticos.

La naturaleza química del agente osmótico es un factor fundamental que determina la tasa de transferencia de solutos durante el proceso de OD. Los solutos más utilizados como agentes osmóticos son: sacarosa, cloruro de sodio, glucosa, mieles, sorbitol, glicerol, jarabe de glucosa, jarabe de maíz y edulcorantes naturales como la stevia.

La sacarosa y el cloruro de sodio se encuentran entre los solutos más empleados en la osmodeshidratación de frutas y vegetales (Bolin et al., 1983; Barat et al., 2001; Phisut, 2013; Freire da Silva et al., 2015). La elección de cada uno depende de las características sensoriales y nutricionales de los alimentos, por lo que en algunos casos resulta provechoso emplear un solo soluto y en otros, una mezcla de dos o más de ellos (Barat et al., 2001; Osorio et al., 2007; Hidalgo et al., 2009; Phisut, 2013; Freire da Silva et al., 2015).

Las propiedades físicas y químicas de los agentes osmóticos condicionan las características del transporte de los solutos hacia el alimento. El tamaño de partícula y peso molecular son las propiedades físicas más importantes. Los compuestos de menor masa y tamaño molecular ejercen una presión osmótica mayor en relación a los de mayor masa molecular (Mm), penetrando más fácilmente en el interior del alimento debido a que poseen un número superior de partículas, mientras que los solutos con mayor peso molecular favorecen la salida de agua del material con una menor entrada de los sólidos (Eren et al., 2007).

Algunos estudios han evaluado el efecto de las propiedades físicas del agente osmótico en la salida de agua y la entrada de solutos en el tejido vegetal. Flink (1980) comparando las propiedades de la glucosa y la sacarosa como agentes osmóticos indicó que en 180 g de glucosa con $Mm=180$, (1 mol) hay $6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas, mientras que en 180 g de sacarosa con $Mm=342$, (0,53 moles) sólo habrá $3,192 \cdot 10^{23}$ moléculas, por lo que a través de la solución de glucosa se logra un incremento en el transporte de sólidos hacia el material en relación a la sacarosa (Sacchetti et al., 2001; Eren et al., 2007).

Según autores como Raoult-Wack et al., (1991) y Phisut (2012) la sacarosa como un soluto de mayor peso molecular favorece la pérdida de agua en el alimento, mientras que uno de bajo peso molecular como el cloruro de sodio mejora la entrada de los sólidos (En el caso de algunos azúcares observaron una leve impregnación y una reducción de la difusividad (Heng et al, 1990; Raoult-Wack, 1994; El-Aouar et al., 2006; Raoult-Wack et al., 1991; Marani, 2014). Tsamo et al., (2005) reportaron que en tomate y cebolla osmodeshidratados en soluciones de sal y sacarosa, la entrada de sal al interior de las muestras fue mayor en comparación con la sacarosa, justificando el comportamiento porque las moléculas de sal (NaCl) son más pequeñas que las de sacarosa y pueden atravesar la membrana celular, produciendo un gradiente de presión: a nivel de citoplasma y vacuolas. Matusek et al., (2008) compararon el efecto de soluciones de fructo-oligosacáridos y sacarosa como agentes osmóticos en la deshidratación osmótica de cubos de manzana, obteniendo que la ganancia de sólidos en la fruta fue superior utilizando sacarosa en relación a las deshidratadas en fructo-oligosacárido, lo que se justificaron debido al mayor peso molecular mayor de la sacarosa, que el fructo-oligosacárido tenía un lo que resulta en una menor velocidad de transporte del soluto.

Ferrari et al., (2009) estudiaron el secado osmótico de pera en soluciones hipertónicas de sacarosa y sorbitol con 40 y 60 °Brix de concentración. La mayor entrada de sólidos se obtuvo con las soluciones de sorbitol en comparación con las de sacarosa. Resultados similares encontraron (Riva et al., 2005; Rizzolo et al., 2007 y Togrul et al., 2007). Pattanapa et al., (2010) empleando mezclas de sacarosa y glicerol como agente osmótico para deshidratar mandarina, presentaron como resultado que la mayor ganancia de sólidos ocurre cuando la concentración y relación sacarosa-glicerol se reduce. La disminución del tamaño molecular del soluto aumenta el transporte de sólidos hacia el alimento (Tortoe, 2010). Sluka et al., (2014) indicaron que, en las primeras etapas del proceso de secado osmótico, la ganancia de sólidos en la mezcla sacarosa (55%)-glucosa (10%) fue superior, en relación a la mezcla de sacarosa (50%)-glucosa (15%). Este resultado ha sido explicado por el efecto de las dimensiones moleculares de los solutos en el proceso, donde la sacarosa de mayor peso molecular permanece principalmente en el espacio extracelular, mientras que la glucosa penetra en el tejido celular (Sacchetti et al., 2001).

Las propiedades químicas del agente osmótico presentan una marcada influencia en la entrada de solutos al alimento, debido a la naturaleza iónica y no iónica polar de las soluciones osmóticas. Sin embargo, hasta el momento no se han encontrado evidencias de estudios que analicen el efecto de éstas propiedades en el transporte de los solutos de la solución osmótica hacia el alimento durante el proceso de OD.

Stevia como agente osmótico.

La stevia ha sido utilizada como agente osmótico para la deshidratación de frutas y vegetales, porque tiene un poder edulcorante 15 veces mayor que la sacarosa, además de sus reconocidas propiedades terapéuticas (antioxidantes, antimicrobianos, antifúngicos, antihiperoglucémicos, antihipertensivos, antiinflamatorios, antitumorales, antidiarréicos y diuréticos), que le confieren valor agregado al producto osmodeshidratado (Chatsudthipong et al., 2009; Rubio-Arráez et al., 2015).

El empleo de extractos de hojas de stevia en procesos de conservación de alimentos, fue aprobado por la FDA en varios otros países y tiene el estatus de GRAS (FDA GRAS Database, 2008). En noviembre de 2011 la Comisión Europea aprobó los glucósidos de esteviol como aditivos alimentarios (Comisión Europea, 2011) Acapulco, dos o tres os compuestos responsables del carácter dulce de la stevia (*Stevia rebaudiana bertonii*) son los glucósidos de esteviol identificados como esteviósido, esteviolbiósido, rebaudiósido A, B, C, D, E y F y dulcósido. Éstos se encuentran en las hojas de la planta en porcentajes variables en función de la especie, las condiciones de crecimiento y las técnicas agronómicas, llegando a alcanzar hasta el 15% de su composición (Gilabert y Encinas, 2014).

Tabla 2.4. Glucósidos dulces en las hojas de la Stevia.

Glucósidos	Porcentaje en hojas en peso seco	Referencias
Esteviósido	5,8 ± 1,3	Gardana et al., 2003
Rebaudiósido A	1,8 ± 0,2	Gardana et al., 2003
Rebaudiósido C	1,3 ± 0,4	Gardana et al., 2003

Dulcósido	-	-
Esteviósido	9,1	Goyal et al., 2010
Rebaudiósido A	3,8	Goyal et al., 2010
Rebaudiósido C	0,6	Goyal et al., 2010
Dulcósido	0,3	Goyal et al., 2010
Esteviósido	5-10	Kinghorn y Soejarto 1985
Rebaudiósido A	2-4	Kinghorn y Soejarto 1985
Rebaudiósido C	1-2	Kinghorn y Soejarto 1985
Dulcósido	0.4-0.7	Kinghorn y Soejarto 1985

Cuando se obtienen extractos purificados de hojas de Stevia, estos contienen más del 95 % de los glucósidos esteviósido y rebaudiósido A (EFSA, 2010). Estos glucósidos son bajos en calorías y su dulzor es de 100 a 300 veces mayor que el de la sacarosa (Lemus-Mondaca *et al.*, 2012; Salvador-Reyes et al., 2014; Teran 2014).

Tabla 2.5. Glucósidos de la Stevia en partes por millón (ppm) y su poder endulzante en comparación a la sacarosa.

Glucósidos	ppm	Poder endulzante en comparación a la sacarosa
Esteviósido	22 000-185 000	210 veces superior
Rebaudiósido A	14 000-40 000	242 veces superior
Rebaudiósido C	4 000- 20 000	30 veces superior
Dulcósido	2 000-7 000	30 veces superior

Sacarosa como agente osmótico.

La sacarosa es el soluto más utilizado en la deshidratación osmótica de frutas. Este disacárido comúnmente se conoce como azúcar y está compuesto por glucosa y fructosa unidos por un enlace glucosídico β (1,2) debido a que el carbono aldehídico de la glucosa se une al cetónico de la fructosa (Badui, 2006).

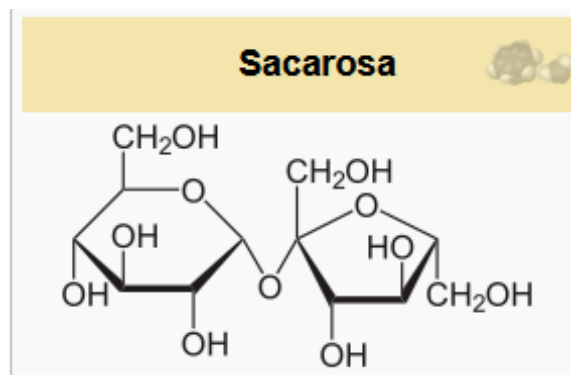


Figura 2.8. Estructura química de la molécula de sacarosa.

La sacarosa está presente en casi todas las frutas y en la manzana representa el 3.6 % del total de los sacáridos presentes. Posee un grado de solubilidad alrededor de 2:1 (2 kg de sacarosa se disuelven en 1 kg de agua) y un poder edulcorante de 100 según la referencia de la escala de dulzor (Gutiérrez, 2000).

2.6.2 Propiedades físico-químicas de las soluciones osmóticas.

Las propiedades fisicoquímicas (por ejemplo, tamaño de partícula, peso molecular, distribución de poros, polaridad, propiedades iónicas, etc.) del soluto utilizado como agente osmótico y las condiciones del proceso (por ejemplo, temperatura, concentración y agitación de la solución) influyen en el transporte de solutos (Badui 2006, Bekele y Ramaswamy 2010, Phisut 2012, Pereira da Silva y otros 2015, Sutar y otros 2012).

Las soluciones osmóticas pueden ser polares iónicas y no iónicas (Badui 2006). Los compuestos iónicos más comúnmente utilizados son el cloruro de sodio (NaCl) y las sales de calcio, utilizados principalmente en hortalizas y tubérculos (Nishadh y Mathai 2014, Pereira da Silva y otros, 2015). Las sustancias polares no iónicas, como la sacarosa, la glucosa, la fructosa y los edulcorantes como la stevia, se han utilizado comúnmente en las frutas (Bhupinder y Bahadur, 2016, Ferrari y otros, 2011, Landim y otros, Shi y Xue, 2009) (Matusek y otros 2002, Sluka y otros, 2014, Sutar y otros, 2012).

Varios resultados muestran que ciertos solutos difunden hacia el interior y hacia el centro de la matriz sólida, mientras que otros se impregnan en la superficie. Estas observaciones sugieren que la composición de la matriz vegetal y las propiedades fisicoquímicas de los solutos, influyen en la capacidad de los solutos para permear la pared celular y la membrana. Por naturaleza de sus propiedades químicas (polaridad y carácter iónico), los solutos interactúan con los componentes de los alimentos mediante fenómenos electroquímicos (atracción eléctrica) o fuerzas electrostáticas (interacciones intermoleculares).

Por el contrario, aspectos esenciales en la selección del soluto son la compatibilidad organoléptica soluto-alimento, solubilidad en agua y capacidad para reducir la actividad del agua (*a_w*) dentro del alimento. La solubilidad en agua del soluto, garantiza su concentración uniforme en la solución osmótica (Sutar y otros 2012).

2.6.3 Temperatura, concentración y agitación de la solución osmótica

La temperatura es una de las variables más importante en el proceso de OD (Tortoe, 2010). Las temperaturas entre 20-40 °C son consideradas óptimas en la ósmosis, porque no afectan la integridad de los tejidos, preservan la calidad nutricional de los productos y son las de mayor interés a nivel económico (Lerici et al., 1977). El transporte de agua y solutos en la OD, depende directamente del valor de la temperatura. El aumento de la temperatura promueve la pérdida de agua a través de la inflamación y plastificación de las membranas celulares. La transferencia de sólidos se incrementa con la temperatura, debido que disminuye la viscosidad del medio osmótico (Alakali et al., 2006; Rafiq Khan, 2012).

Por una parte, autores como Rahman et al., (1990) refirieron que la temperatura por encima de 50 °C puede no tener un efecto positivo sobre el transporte de solutos durante la deshidratación osmótica de piña con una solución de sacarosa mediante una relación 1:10, concluyendo que las moléculas de sacarosa no eran capaces de difundir a través de la membrana celular, con la facilidad que lo hacían las moléculas de agua incluso a altas temperaturas (Kaymak-Ertekin et al., 2000). Por otro lado, en investigaciones más recientes el efecto de la temperatura en el transporte de sólidos ha sido demostrada y bien documentada. Autores como Suca (2007) reportaron que temperaturas entre 50-60 °C favorecen la incorporación de solutos de la solución al tejido vegetal, la cual varía en dependencia de las propiedades físicas y químicas del agente osmótico y del producto tratado. No obstante, la aplicación de temperaturas superiores a los 60 °C puede provocar cambios perjudiciales contra la integridad del tejido alimentario, además de causar pardeamiento interno y ocasionar pérdida de compuestos termolábiles como: vitaminas, compuestos aromáticos, entre otros (Falade et al., 2007; Vega et al., 2007; Shi y Xue, 2009; Ispir et al., 2009; Devic et al., 2010; Rafiq Khan, 2012).

Rafiq Khan (2012) indicó que temperaturas cercanas a los 50 °C, favorece la captación de solutos en el alimento, lo que evita el deterioro de propiedades como sabor, color, textura y la degradación de compuestos termosensibles en los materiales. Inhibe además el pardeamiento enzimático y contribuye a mantener la viscosidad de la solución y la difusión adecuada de agua en el tiempo sin perjudicar la calidad de los alimentos (Mundada et al., 2011).

La concentración del agente osmótico es una variable fundamental del proceso de OD, que influye en la transferencia de solutos. En la OD el aumento de la concentración del soluto en la mayoría de los casos, favorece el incremento de la ganancia de sólidos. Las concentraciones entre 40-50 °Brix, son las de mayor utilización (Pérez, 2003; Phisut, 2012). Los estudios realizados por Saurel et al., (1994) de OD de alimentos en soluciones de sacarosa, mostraron que el incremento de la concentración, provocó una mayor captación de solutos en el producto. Otro aspecto indicado fue la formación de una densa capa de solutos en la superficie del material. Según algunos autores la capa superficial de los sólidos de la solución alrededor del alimento, favorece la salida de agua, mejora el efecto de la deshidratación y reduce la pérdida de nutrientes durante el proceso (Conway et al., 1983; Lenart, 1992; Tortoe, 2010).

Rastogi et al., (2004) reportó que, en la OD de frutas, la concentración superior provoca una mayor velocidad de salida de agua de las células superficiales que se encuentran en contacto

con la solución osmótica y de ganancia de sólidos. Resultados equivalentes indicaron Nowakunda et al., (2004), afirmando que la mayor transferencia de masa se produce en concentraciones entre 55 y 65°Brix (Azoubel et al., 2004; Falade et al., 2007; Ispir et al., 2009; Mundada et al., 2011; Phisut, 2012). Derossi et al., (2010) expusieron que el uso de soluciones de sacarosa a altas concentraciones, favorecen la pérdida de agua y en menor medida la captación de sólidos. En este caso, la sacarosa como un compuesto de alto peso molecular como promueve la deshidratación y la impregnación de los sólidos en la superficie del alimento (Conway et al., 1983; Marcotte et al., 1991; Torregiani, 1993; Rastogi et al., 1994; Panagiotou et al., 1998; Rastogi et al., 2002; Azoubel et al., 2004; Mundada et al., 2011; Phisut, 2012; Ramiro, 2013).

Morgano et al., (2014) observaron que en las rodajas de papaya (Var. Maradol roja) osmodeshidratadas utilizando soluciones de crema de miel, la mayor concentración propició un aumento en la velocidad de eliminación de agua en la fruta. Resultados similares obtuvieron Barbosa y Vega (2002), los que concluyeron que la mayor pérdida de agua en los alimentos durante secado osmótico se produce con las mayores concentraciones y en las primeras 2 horas del proceso. Marani (2014) afirmó que la pérdida de solutos naturales, a diferencia de lo visto con la temperatura, se redujo cuando la concentración de la solución externa aumentó. Este efecto limitante de incrementar la concentración sobre la pérdida de solutos de la fruta fue previamente comprobado por Heng et al., (1990), los cuales demostraron que los niveles de ácido ascórbico en piezas de papaya fueron máximos cuando se utilizaron soluciones más concentradas. Najafi et al., (2014) en secado osmótico de pitaya roja mostró que la mayor tasa de transferencia de masa se logró mediante el uso de la solución osmótica más concentrada. Esto se puede atribuir a la gran fuerza impulsora osmótica entre la fruta y el medio hipertónico circundante (Azoubel et al., 2004; Fermín et al., 2005; Mastrantonio et al., 2005; Falade et al., 2007; Ito et al., 2007; Ispir et al., 2009; Ganjloo et al., 2011; Duduyemi et al., 2015).

La agitación periódica de la solución osmótica durante el proceso de secado osmótico mejora la transferencia de agua y solutos, incrementando la velocidad de deshidratación. Varios estudios se han enfocado en evaluar el efecto de la agitación en la cinética de transferencia de materia en OD. Los resultados reportados reflejan que la agitación favorece la pérdida de agua y reduce la tasa de ganancia de sólidos incluso en procesos de larga duración. Particularmente en la transferencia de solutos de la solución hacia el tejido vegetal, como esta migración es más lenta que la salida de agua del alimento, la mayor parte del soluto se acumula en una capa delgada bajo la superficie del alimento (Azoubel et al., 2004; Fermín et al., 2005; Mastrantonio et al., 2005; Falade et al., 2007; Ito et al., 2007; Moreira et al., 2007; Ispir et al., 2009; Ganjloo et al., 2011; Duduyemi et al., 2015).

2.7 Modelado del transporte de solutos en DO de frutas.

La comprensión de los mecanismos involucrados en el transporte de solutos dentro del tejido vegetal, es indispensable para lograr un proceso de DO eficiente. En la deshidratación osmótica de alimentos vegetales, múltiples evidencias revelan que ciertos solutos como las sales difunden hacia el centro de la matriz sólida del alimento, mientras que otros como los azúcares se adhieren en la superficie. Las diferencias encontradas en la migración de

sacarosa y sal en el tejido vegetal, sugiere que durante la transferencia de solutos se presentan diferentes mecanismos cuando se utilizan estos agentes osmóticos.

Hasta el momento el modelado de la transferencia de solutos en el alimento ha sido bastante empírico, aunque unos pocos modelos teóricos han sido desarrollados. Los modelos teóricos disponibles en la literatura para estudiar el transporte de solutos han sido desarrollados sobre la base de la termodinámica irreversible, lográndose una descripción aproximada del comportamiento de los solutos en su transporte. Estos modelos consideran el efecto de la resistencia interna del tejido vegetal (pared y la membrana celular vegetal) y los cambios de la estructura celular (contracción, encogimiento, porosidad) (Toupin et al., 1989; Toupin y Le Maguer 1989, Raoult-Wack et al. 1991; Mazzanti 2000; Ochoa-Martínez and Ayala-Aponte 2005; Assis et al., 2015).

Raoult-Wack et al. (1991) desarrolló un modelo bicompartimental para estudiar la transferencia de solutos durante la OD de cubos de agar. El modelo consideró que el tejido se divide en una zona superficial o activa que coincide con la zona de impregnación o retención del soluto en el alimento y una zona interior o "fresca", que es aquella área que se mantiene sin los efectos de la transferencia de la solución osmótica en el material. Este modelo confirmó que los solutos de alto peso molecular eran los que en mayor medida provocaban la formación de una capa de barrera de soluto. Aunque este modelo consideraba el efecto superficial del soluto en su transporte, contradictorio a los hallazgos, reportó que las membranas no eran importantes en la transferencia de solutos y que las propiedades difusivas del material eran las únicas responsables de la penetración o no de la solución.

Salvatori (1997) estudió un modelo similar, haciendo énfasis en la zona de impregnación del soluto que llamó "zona activa". En esta zona el soluto penetra en los espacios extracelulares del tejido al mismo tiempo que las células están perdiendo agua a través de sus membranas. Por lo tanto, para el modelado se consideran un conjunto de variables de condiciones que dependen del espacio, del tiempo y de la profundidad de penetración del soluto desde la interfaz z_p . Como resultados se reportó que la profundidad de penetración del soluto osmótico era proporcional a la raíz cuadrada del tiempo y que más allá de la profundidad de penetración de la solución osmótica, el tejido permanece esencialmente inalterado.

Toupin (1986) propuso un modelo matemático que incorpora características celulares junto con otras características estructurales y biofísicas para el flujo de soluto en tejidos celulares complejos. Marcotte et al. (1991) extendió el modelo de Toupin para dar una descripción termodinámica más cercana de las fuerzas implicadas en el proceso osmótico. Su modelo se utilizó para simular el movimiento de la sacarosa en las rodajas de papas. Spiazzi y Mascheroni (1998) desarrollaron un modelo similar para tejidos de manzana usando volúmenes finitos para representar las células. Estos modelos consideraron que el tejido consistía en volúmenes intracelulares y extracelulares separados por una membrana semipermeable. El volumen extracelular se consideró continuo y se dividió en volumen libre (incluyendo los capilares y los poros dentro de las paredes) y volumen de las fibras de la pared celular. La relación entre el volumen libre y el volumen total del tejido daba la porosidad, ϵ . Un valor de tortuosidad, r , estableció la equivalencia en longitud entre el camino a través del volumen extracelular libre, S , y la distancia z medida desde la superficie del alimento. Esta representación gráfica del tejido permitió una formulación más fácil de las ecuaciones diferenciales que describieron los fenómenos implicados en la transferencia de

solutos durante la deshidratación osmótica. Métodos de elementos finitos se utilizaron para resolver las ecuaciones en el espacio y el tiempo y se concluyó que el flujo osmótico de agua del interior de la matriz vegetal, era responsable de la impregnación del soluto en el tejido y que el avance del frente de penetración estaba relacionado con la contracción del tejido.

El empleo de modelos teóricos que consideran el efecto de la microestructura ha sido de gran utilidad para explicar la transferencia de la solución osmótica en la fase sólida del alimento. Mediante estos modelos se ha podido determinar la profundidad de penetración del soluto y las zonas dentro de la estructura celular donde los sólidos de la solución osmótica se depositan. Sin embargo, las predicciones de estos modelos no muestran la presencia de la capa de solutos adherida a la superficie del alimento, que ha sido observada mediante diversas técnicas experimentales. Adicionalmente, los modelos teóricos analizan la transferencia de agua y solutos de forma independiente, por lo que no toman en cuenta que en la DO ambos flujos se suceden simultáneamente y en dirección opuesta.

La mayoría de los modelos empíricos disponibles en la literatura para explicar el transporte de solutos están basados en las leyes de Fick de difusión (Salvatori y otros 1999; Kaymak Ertekin y Sultanoglu, 2000, Bui et al., 2009).

En este contexto, las soluciones matemáticas de Crank a la segunda ley de Fick (Crank 1975) han sido utilizadas para modelar el transporte de agua y solutos en el alimento a través del cálculo de los coeficientes de difusividad (Azuara et al. 2002; Mayor et al., 2006; Orikasa et al. 2008; Assis et al., 2015). La ventaja del modelado basado en las soluciones de Crank es que pueden aplicarse a diferentes geometrías, particularmente a las no clásicas y con ciertas modificaciones de las condiciones frontera permiten predecir los valores de equilibrio en el proceso de DO (Azuara et al. 2002; Orikasa et al. 2008; Assis et al. 2015). No obstante, tienen el inconveniente de que los coeficientes de difusividad obtenidos suponen un análisis global del material, al mismo tiempo que desprecian el efecto de la estructura celular y de la resistencia del medio osmótico sobre la transferencia de masa. Razón por la cual, ofrecen resultados que contradicen los hallazgos experimentales.

Otros modelos basados en la segunda ley de Fick han sido aplicados a través de soluciones numéricas. Estos modelos se han empleado para determinar la pérdida de agua y la ganancia de solutos como una función lineal de la concentración y la temperatura de la solución osmótica. Adicionalmente, se han utilizado condiciones límites que consideran el encogimiento y la influencia de las resistencias externas mediante los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt, así como del coeficiente de transferencia de masa por convección (Mazzanti, 2000 y Bui et al., 2009). El modelo de Fick basado en este enfoque, ha sido útil para describir la transferencia de solutos de manera general en el alimento. Sin embargo, estos modelos no consideran los mecanismos fenomenológicos involucrados en el proceso, dependen fuertemente de las variables experimentales y sólo son válidos para las condiciones utilizadas en el experimento. Además, presenta parámetros de la estructura celular difíciles de calcular o medir experimentalmente y los perfiles de transferencia de solutos dentro del tejido celular predichos por el modelo, no describen la gran adsorción de los solutos que se presenta en la superficie de las muestras.

Con base a lo anterior, múltiples evidencias revelan que la transferencia de solutos durante la DO de frutas ha sido explicada mayormente a través de modelos empíricos derivados de

las leyes de Fick. La principal limitante del modelado bajo este enfoque es que estudia la transferencia de solutos en el alimento a través de un análisis global del fenómeno, que impide la identificación de los mecanismos involucrados en el transporte de la solución osmótica dentro del sólido. Por otra parte, las ecuaciones que se utilizan se derivan de la segunda ley de Fick que representa el fenómeno de difusión molecular y hasta el momento, la difusión molecular proporciona una información limitada cuando se utiliza para explicar la transferencia de solutos en la matriz sólida del alimento durante la DO de frutas, debido a que difiere en algunos aspectos con el fenómeno observado experimentalmente.

Sin embargo, si se considera como punto de partida que los modelos derivados de la ecuación de Fick están basados en el fenómeno de difusión molecular. El modelado de la transferencia de solutos mediante un análisis puntual de la distribución del agente osmótico dentro de la matriz vegetal, permitirá identificar las zonas dentro del alimento donde el soluto se transfiere bajo la influencia de un mecanismo difusivo y las zonas donde la retención de los sólidos sugiere la presencia de otro mecanismo de transporte diferente a la difusión. Es por ello que, en este trabajo se propone modelar la transferencia de solutos utilizando una ecuación obtenida de la segunda ley de Fick y comparar la predicción de los valores del modelo con los resultados experimentales. De esta manera, podremos identificar si los datos experimentales están en acuerdo con los principios de la difusión o si están regidos por otro mecanismo de transporte.

2.7.1 Modelos utilizados para explicar el transporte de solutos en DO de alimentos.

Los modelos disponibles en la literatura para el estudio de la transferencia de agua y solutos en DO han sido clasificados en modelos teóricos y empíricos. Los modelos teóricos proporcionan información sobre la acción del fenómeno y su relación con la estructura del material. En cambio, los modelos empíricos consideran, como punto de partida, un fenómeno observado experimentalmente, proporcionando información limitada a las condiciones bajo las cuales se realizó el experimento.

Para la transferencia de soluto durante la OD, se han aplicado los siguientes tres enfoques de modelado:

1. Modelos semiempíricos que correlacionan la ganancia de sólido (SG).
2. Modelos basados en la ley de difusión de Fick.
3. Modelos que consideran el efecto de la resistencia interna del tejido vegetal (cambios en la estructura celular).

En el primer enfoque se han propuesto modelos empíricos y semi-empíricos. Estos modelos no consideran los mecanismos fenomenológicos involucrados en el proceso, dependen fuertemente de las variables experimentales y sólo son válidos para las condiciones utilizadas en el experimento. Sin embargo, pueden aplicarse a diferentes geometrías (tabla 2.6), particularmente a los no clásicos y algunos de los modelos permiten predecir los valores de equilibrio (Azuara et al. 2002; Orikasa et al. 2008; Assis et al. 2015).

Tabla 2.6. Ecuaciones empíricas y semiempíricas usadas para estudiar el transporte de solutos en DO.

Modelo	Modelo (ecuación)	Descripción	Referencia
Raoult-Wack y otros	$f(t) = a_1 k_1 (e^{-k_1 t}) + a_2 k_2 (e^{-k_2 t})$	Los parámetros empíricos (a_1, a_2, k_1, k_2) del modelo no tienen un significado físico, $f(t)$ es una función que define una propiedad dependiente del tiempo determinado por los datos experimentales.	Raoult-Wack et al., (1991)
Basado en la segunda ley de Fick para la difusión unidimensional con una cantidad infinita de solución	$\left(\frac{SG_t}{SG_\infty}\right) = 2 \left(\frac{D_{ss} t}{\pi l^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ <p>Las constantes de velocidad y los coeficientes de difusión de soluto para las etapas iniciales del proceso se determinan a partir de lo siguiente:</p> $\left(\frac{S_t}{S_\infty}\right) = K t^{\frac{1}{2}}, \text{ where}$ $K = 2 \left(\frac{D_{ss} t}{\pi l^2}\right)^{\frac{1}{2}}$	<p>SG_t es la cantidad de soluto que entra en la muestra de alimento en un tiempo t;</p> <p>SG_∞ es la cantidad de soluto que entra en la muestra en tiempo infinito;</p> <p>D_{ss} es el coeficiente de difusión efectivo y l es la mitad del espesor de la muestra.</p>	Bera y Roy (2015)
Modelo de Magee	$SG = A + K * \sqrt{t}$	El modelo Magee ha sido el mejor ajuste en comparación con otros modelos para la ganancia de soluto de los alimentos vegetales.d	Sangeeta y Singh (2013) Ramya y Jain (2016)
Modelo de Palou	$\frac{t}{(x_t^{ss} - x_0^{ss})} = k_{1,ss} + k_{2,ss} t$ <p>donde $x_\infty^{ss} = x_0^{ss} + \frac{1}{k_{2,ss}}$ y</p>	Este modelo empírico se basa en el ajuste de una ecuación a los datos experimentales y no es necesario alcanzar el equilibrio para predecirlo. Sin embargo, su validez se limita al rango	Ochoa-Martínez y Ayala-Aponte (2005)

	$x_t^{SS} = \frac{k_{1,SS}}{(k_{1,SS} + k_{2,SS})^2}$	experimental para el cual se obtuvo los parámetros.	
Modelo de Peleg	$MS(t) = MS_0 \pm \frac{t}{k_1 + k_2 t}$	$MS(t)$ es la cantidad de sólidos al tiempo t (g); MS_0 es la cantidad inicial de sólidos (g); t es el tiempo (h), k_1 y k_2 son las constantes de Peleg.	Park y otros (2002)
Modelo de Azuara	$\frac{t}{\Delta M_t^{SS}} = \frac{1}{S_2 M_\infty^{SS}} + \frac{t}{\Delta M_\infty^{SS}}$	S Es una constante de velocidad relativa a la ganancia de solutos y M_t^{SS} Es el soluto transferido al alimento al tiempo t .	Kaymak-Ertekin y Sultanoglu (2000) Sutar y otros (2007)
Modelo de Magee	$\frac{M_0^j - M_t^j}{M_t^0} = kt^{0.5} + k_0$	k y k_0 son parámetros cinéticos empíricos pero se les puede asignar un significado físico; k se asocia a la transferencia de soluto debido al mecanismo osmótico-difusional; k_0 cuantifica la ganancia de solutos durante cortos tiempos de procesamiento. Este modelo es válido para tiempos cortos y para las primeras etapas de OD.	Giraldo et al., (2003) Moreira y Sereno (2003)
Modelo de Page	$\frac{SG}{SG_\infty} = 1 - \exp(-A_s \cdot t^{B_s})$	A_s es la constant de deshidratación, y B_s es un parámetro de Page.	Holowaty et al., (2012)
Modelo de Penetración	$SG = k_s * t^{\frac{1}{2}}$	Este modelo es válido por períodos cortos de tiempo. Para su uso, es necesario que la concentración de la solución externa permanezca constante y la resistencia en la superficie sea despreciable. k_s es el	Checamarev et al., (2014)

coeficiente de transferencia de solutos.

Modelo de distribución de Weibull

$$\frac{SG}{SG_{\infty}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha_s}\right)^{\beta_s}\right]$$

Este modelo trata sobre las funciones de distribución de probabilidad utilizadas para describir el comportamiento de procesos complejos, con cierto grado de variabilidad, como OD. α_s es un parámetro del modelo de Weibull's model asociado a la velocidad del proceso, y el tiempo requerido $\frac{SG}{SG_{\infty}}$ para alcanzar el valor $(1-e^{-1})$.

Assis et al., (2016)

El segundo aborda los modelos fenomenológicos obtenidos a partir de las soluciones de la ley de de Fick que representa el mecanismo difusional. Estas soluciones deducen un grupo de simplificaciones que convierten el modelo de difusión en una ecuación empírica, a pesar de su base teórica (tabla 2.7).

Tabla 7. Ecuaciones usadas para estudiar el transporte de solutos en OD.

Nombre	Equación	Geometry	Reference
Solución de Crank	$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{ss} * t}{4L^2}\right]$	Placa plana infinita	Crank (1975) Rastogi et al., (2002)
	$MR = \frac{S_t - S_{\infty}}{S_i - S_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[n^2 \frac{D_{ss} * t}{r^2}\right]$	Esfera	Moreira y Xidieh (2004)
	$MR = \frac{S_t - S_{\infty}}{S_i - S_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp\left[-D_{ss} t q_n \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)\right]$	Rectangular, paralepípedo	
	$MR = \frac{S_t}{S_{\infty}} = l - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(a\alpha_n)^2} \exp[-F_0 (a\alpha_n)^2]$	Cilindro infinito	

	$MR = \frac{S_t - S_\infty}{S_i - S_\infty}$ $= \sum_{n=1}^{\infty} C_{pn} C_{cn} \exp \left[-D_{ss} t \left(\frac{q_{cn}^2}{A^2} \right) \right]$	Cilindro finito
Hough y otros	$\frac{\partial SG}{\partial t} = D_{ss} \frac{\partial^2 SG}{\partial z^2}$	Este modelo considera la transferencia de solutos y la contracción de la fruta durante la DO.
		Assis et al., (2016)

El tercer enfoque se basa en el desarrollo de modelos mecanicistas. Estos modelos consideran las propiedades físicas del tejido vegetal, los cambios en la estructura celular durante el proceso, la contracción, las interacciones multicomponentes y la resistencia interna (Assis y otros, 2015; Ochoa-Martínez y Ayala-Aponte 2005).

2.7.2 Consideraciones generales para el desarrollo de un modelado matemático que describa el transporte de solutos en el tejido vegetal desde la perspectiva de la impregnación de los sólidos en la superficie del material.

El transporte de agua y solutos en la deshidratación osmótica de frutas ocurre en dos regiones distintas: la solución osmótica y el tejido vegetal. El flujo de agua proveniente de la manzana se transfiere a través de la solución externa (fluido) por lo que en el modelo se utilizará el coeficiente de difusión del agua en soluciones de moléculas orgánicas como la sacarosa y la stevia. El flujo de solutos se transporta desde la solución osmótica hacia el tejido vegetal por lo que para el modelado se emplearán los coeficientes de difusión de solutos calculados con los datos experimentales de las experiencias de deshidratación osmótica de manzana desarrolladas en esta investigación.

En el modelo la interfaz es el punto de encuentro entre la solución osmótica y la matriz vegetal de la manzana y el punto de referencia clave para el análisis de la transferencia de masa. En el análisis del transporte del soluto osmótico, se tomará que el soluto es impulsado por mecanismos difusivos considerando la migración solamente entre el flujo de la solución osmótica y el espacio extracelular, ya que no ingresa al interior de las células. Las resistencias externas que limitan la transferencia de masa de ambas especies estarán basadas en la capa límite de la solución y las resistencias internas en los parámetros de la estructura celular de la fruta.

Desde una perspectiva general del modelado, el flujo de agua y solutos en la interfaz será una consecuencia de las propiedades físicas de la manzana (porosidad, densidad, contenido de humedad), de las propiedades de masa y calor de los componentes que se transfieren durante la OD (agua y solutos de la solución osmótica) y de las condiciones del procesamiento esencialmente la concentración y la temperatura.

El modelo que se propone está constituido por un grupo de ecuaciones matemáticas articuladas en base a las particularidades del transporte de materia en OD, causado por la

interacción entre la manzana y la solución osmótica. En base a lo anterior se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Las concentraciones de agua y solutos y los coeficientes de transferencia de masa en la interfaz están relacionados por las ecuaciones derivadas de la teoría de la capa límite.
2. La profundidad de penetración del soluto en la manzana dependerá de las condiciones de operación (temperatura, concentración de la solución, tipo de agente osmótico). La profundidad de penetración definirá el espesor de la capa de impregnación, δ_i .
3. Simultáneamente a la entrada del soluto del agente osmótico en la matriz vegetal, se opone un flujo de agua proveniente del alimento que detiene el avance de la solución.
4. El flujo de agua actúa como una resistencia que se opone a la transferencia del soluto y lo limita a migrar mayormente en las capas superficiales del alimento.
5. El flujo de agua que sale del alimento es mayor que el flujo de solutos que entra en la matriz vegetal.
6. El flujo de agua es la suma de: agua en los poros (agua libre) + agua en el volumen extracelular + agua en el volumen intracelular (agua ligada).
7. El agua que sale de la matriz vegetal se transfiere mayormente por difusión capilar.
8. El flujo de soluto es la suma de: soluto en los poros + soluto en el volumen extracelular.
9. La concentración de la solución osmótica dentro del alimento cambia.
10. La mayor concentración del soluto se impregna en la superficie de la matriz vegetal cuando se utilizan soluciones de sacáridos y edulcorantes naturales.
11. La capa límite hidrodinámica influye en la concentración inicial de la capa de impregnación C_i .
12. El espesor de la capa de impregnación δ_i cambia con el tiempo del proceso.
13. La concentración del área donde el soluto se transfiere por impregnación C_i es mayor que la concentración de del área donde el soluto se transfiere por difusión C_D .

2.8 Composición y propiedades de la manzana (var. *Granny Smith*).

La variedad *Granny Smith* una de las más comercializadas y consumidas a nivel mundial, es de origen australiano y actualmente, constituye una de las variedades de manzana más demandadas luego de los cultivares *Red Delicious* y *Golden Delicious*.

Desde el punto de vista nutricional, la manzana es una de las frutas más completas y enriquecedoras en la dieta humana. Un 85 % de su composición es agua, por lo que resulta muy refrescante e hidratante. Los azúcares, la mayor parte fructosa y en menor proporción, glucosa y sacarosa, de rápida asimilación en el organismo, son los nutrientes más abundantes después del agua. Es fuente discreta de vitamina E o tocoferol y aporta una escasa cantidad de vitamina C. Es rica en pectina, fibra abundante en la manzana, que mejora el tránsito

intestinal. Entre su contenido mineral sobresale el potasio y es baja en sodio (Consumer, 2006). La composición nutricional de la manzana Granny Smith se describe en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Valor nutricional de la manzana en 100 g de sustancia comestible.

Nutrientes	Cantidad aproximada
Agua (g)	84
Hidratos de carbono (%)	12
Glucosa (%)	1.7
Fructuosa (%)	6.1
Sacarosa (%)	3.6
Proteínas (g)	0.3
Lípidos (g)	0.6
Carbohidratos (g)	15
Calorías (kcal)	58
Vitamina A (U.I.)	90
Vitamina B1 (mg)	0.04
Vitamina B2 (mg)	0.02
Vitamina B6 (mg)	0.03
Ácido nicotínico (mg)	0.1
Ácido pantoténico (mg)	0.1
Vitamina C (mg)	5
Ácido cítrico (mg)	0-30

La manzana Granny Smith es un fruto monotalámico de corteza carnosa y comestible que se desarrolla a partir del receptáculo. La división celular se completa en la etapa de crecimiento, por elongación de las células parenquimáticas y por el aumento del tamaño de los espacios intercelulares. Las células se organizan de modo algo imperfecto en forma de conjuntos de cinco o seis células agrupadas de forma que van creando grandes espacios intercelulares. El tejido de manzana es muy esponjoso, debido precisamente a la presencia de estos espacios intercelulares que se mantienen conectados entre sí y que llegan a ocupar el 25-30 % del volumen total del tejido (Albors, 2002).

Autores como Quiles (2002) y Contreras (2006) señalan que el tamaño y la forma de las células de la manzana Granny Smith son variables; cerca de la piel son grandes y redondeadas y a medida que se aproximan al corazón son más pequeñas y alargadas. Las células de manzana fresca están unidas pared con pared mediante una lámina media perfectamente delimitada constituida por materiales cementantes, principalmente pectina y hemicelulosa. Mavroudis *et al.* (1998) concluyen en su estudio que en esta misma variedad de manzana prácticamente no se observan diferencias en la densidad de espacios intercelulares, entre la región más cercana a la piel y la más cercana al corazón.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍAS.

3.1 Etapa experimental I. Caracterización de la materia prima y la solución osmótica.

3.1.1 Selección de la materia prima y preparación de las muestras de manzana para la DO.

Las manzanas frescas cultivar *Granny Smith* con un contenido de humedad del 85% w/w en base húmeda y contenido de sólidos solubles de 13.2 °Brix se compraron en el mercado local. Se utilizó el mismo lote de manzana en cada experimento para minimizar la variabilidad biológica y los cambios en la estructura celular. Las manzanas se pelaron y se cortaron pa alelas al eje principal utilizando un cortador de cilindros para obtener cilindros de 3 x 3 cm de diámetro y longitud. El área longitudinal de los cilindros de manzana se cubrió con parafilm y cinta adhesiva metálica (figura 3.1). Solo las dos caras circulares quedaron expuestas al fluido.



Figura 3.1. Cilindro de manzana para deshidratar en soluciones osmóticas de sacarosa y stevia.

Se consideró la transferencia de masa dentro del alimento en una dirección (unidireccional) y el perfil de concentración de soluto osmótico dentro del cilindro de manzana se determinó en la sección transversal de la muestra.

3.1.2 Propiedades físicas, químicas y estructurales de la manzana en estado fresco.

Se determinaron las propiedades físicas, químicas y estructurales de la manzana en estado fresco.

Contenido de humedad: La determinación del contenido de humedad se realizó siguiendo el método 972.2 (AOAC, 1990). Este método se basa en la determinación de la pérdida de peso de una muestra cuando se coloca en una estufa a vacío a una temperatura constante de 70 °C, permaneciendo hasta alcanzar un peso constante. La variación de peso, antes y después del secado en la estufa, referida al peso final de la muestra proporciona la humedad de la misma (g agua/g sólido secos).

Sólidos solubles: La determinación de sólidos solubles se realizó por refractometría (°Brix) en las muestras homogeneizadas previamente. Se empleó un refractómetro manual marca Westover y modelo RHB-32ATC de 0- 32°Brix atemperado a 20 °C. Tras la homogenización, se tomó una pequeña muestra de manzana utilizando una pipeta de transferencia y se depositó una gota del extracto sobre el refractómetro.

pH: La propiedad se midió introduciendo papeles indicadores de pH en extractos de manzana fresca homogeneizada con agua destilada.

Densidad real anhidra: La densidad real anhidra de la muestra de manzana se determinó utilizando la ecuación que define a la densidad real como el cociente de la masa entre el volumen de la muestra.

Volumen: El volumen de la manzana fresca se midió en cilindros de 3 x 3 cm. El método de trabajo del esteropignómetro modelo SPY - 5DC Quantachrome (Boynton Beach, Florida, EE. UU.) fue por desplazamiento del gas utilizando nitrógeno como gas de trabajo a una presión de 1.1951 kg / cm².

Concentración de sacarosa: La concentración de sacarosa en el extracto de manzana fresca se determinó mediante cromatografía líquida usando un UHPLC Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 con detector IR Refracto Max 521. Se empleó una columna amino marca Supleco NH4 (150x4.6x0.5) con método isocrático y una fase móvil agua HPLC-acetonitrilo 20-75 (v/v) previamente desgasificada y con una velocidad de flujo de 0.3 ml/min.

3.1.3 Preparación de las soluciones osmóticas.

Se prepararon soluciones de sacarosa a 30 y 50 °Brix utilizando sacarosa grado alimentario. En la preparación de la solución de sacarosa de 50 °Brix se diluyó 850 g del azúcar en 1 litro de agua y para la solución de 30 °Brix se agregó 475 g en 1 litro de agua. La solución de sacarosa se mezcló muy bien hasta que se volvió transparente y homogénea.

Las soluciones de stevia se prepararon utilizando hojas de la planta de *Stevia rebaudiana Bertoni* de la variedad *Morita II* colectadas en plantaciones ubicadas en las comunidades de la región de la costa del estado de Oaxaca. Las hojas se molieron finamente utilizando una licuadora, se pesó el polvo obtenido y se agregó agua para obtener los extractos que se utilizaron como solución osmótica. Se prepararon soluciones a 6 % diluyendo 60 gramos de polvo en 1000 ml de agua y a 3 % agregando 30 gramos en el mismo volumen de agua. La mezcla se sometió a un baño ultrasónico durante 60 minutos (25 °C) y se filtró utilizando papel filtro. Se midió la concentración en °Brix de cada solución.

Las soluciones de stevia y sacarosa se congelaron para prevenir el crecimiento de la levadura, hasta el momento de su utilización para el proceso de DO de manzana. Se verificó la concentración de las soluciones antes de su uso en Brix con un refractómetro manual. Luego del ajuste de los Brix, la solución se transfirió a un recipiente de vidrio colocado encima de una plancha digital con ajuste de temperatura y agitación. Cuando la solución alcanzó la temperatura de trabajo, los cilindros de manzana se colocaron al azar y se taparon con una malla plásticas para evitar que las muestras flotaran en el fluido y garantizar que estuvieran inmersas en la solución osmótica durante todo el proceso. La temperatura de la solución se controló utilizando un termómetro y la agitación de la solución empleando un agitador magnético cilíndrico de 6 cm de longitud x 1 cm de diámetro.

3.1.4 Análisis estadístico

Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado y los resultados fueron analizados utilizando el software estadístico NCSS versión de prueba 2019. Los valores promedio y las desviaciones estándar fueron reportadas.

3.2 Etapa experimental II. Proceso de deshidratación osmótica de la manzana en soluciones de sacarosa y stevia.

3.2.1 Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental factorial 2 x 2 para estudiar el efecto de los factores que afectan la transferencia de agua y solutos durante la DO de manzana. Se estudiaron dos factores con 2 niveles cada uno: temperatura de deshidratación (30 y 50 °C) y concentración del medio osmótico (30 y 50 °Brix) para la solución de sacarosa y (3 y 6 %) para la solución de stevia. Se analizaron las siguientes variables respuestas: contenido de humedad, pérdida de agua, ganancia de sólidos, concentración del soluto osmótico, ganancia de sacarosa, volumen, densidad real anhidra y profundidad de penetración del soluto. El diseño requirió 8 carreras experimentales, 4 por cada soluto osmótico utilizado (tablas 3.1 y 3.2).

Tabla 3.1. Diseño experimental para el proceso de DO en soluciones de stevia.

No. Corrida	Temperatura (°C)	Concentración de la solución osmótica (%)	Tiempo (min)	Dimensiones de la muestra (m)
1	50	3	600	0.03 x 0.03
2	30	3	600	0.03 x 0.03
3	30	6	600	0.03 x 0.03
4	50	6	600	0.03 x 0.03

Tabla 3.2. Diseño experimental para el proceso de DO en soluciones de sacarosa.

No. Corrida	Temperatura (°C)	Concentración de la solución osmótica (%)	Tiempo (min)	Dimensiones de la muestra (m)
1	50	30	600	0.03 x 0.03
2	30	50	600	0.03 x 0.03
3	30	30	600	0.03 x 0.03
4	50	50	600	0.03 x 0.03

La deshidratación osmótica se realizó durante un tiempo de 600 min (10 horas), con agitación constante de 130 rpm utilizando una varilla agitadora magnética y una relación masa de la

muestra-masa de la solución 1:20 (w/w). Cada experimento de deshidratación se realizó por duplicado.

3.2.2 Proceso de DO de la manzana en soluciones de sacarosa y stevia.

La deshidratación osmótica de cilindros de manzana se realizó a las siguientes condiciones: 50°C - 30°Bx, 30°C - 50°Bx, 30°C - 30°Bx, 50°C - 50°Bx para soluciones osmóticas de sacarosa y 50°C - 3 %, 50°C - 6 %, 30°C - 3 %, 30°C - 6 % para las soluciones de stevia. El tiempo de duración de los tratamientos osmóticos fue de 10 horas.

Para el experimento se utilizó un vaso de precipitado de 4 L con fondo plano y de dimensiones 15 x 25 cm (diámetro del fondo x altura). La temperatura y la agitación de la solución osmótica se controlaron automáticamente empleando una plancha digital. La agitación se realizó usando una varilla agitadora magnética en forma cilíndrica con anillo central y dimensiones de 6 x 1 cm (largo x diámetro) y la temperatura se monitoreó con un termómetro tradicional. La relación masa fruta: solución osmótica fue de 1:20 (w/w) lo que garantizó la concentración constante del medio osmótico durante todo el tratamiento. La geometría del recipiente con la mezcla en agitación para el proceso de DO fue de $\left(\frac{H}{D}\right)=1.5$.

Las muestras de manzana se ubicaron al azar dentro del medio osmótico y se les colocó una malla plástica encima para garantizar que estuvieran inmersas en la solución en todo el proceso. Durante la DO se extrajeron muestras a los 30, 60, 120, 240, 480 y 600 minutos. Las muestras se secaron con papel absorbente para eliminar el exceso de solución en la superficie, se pesaron y se cortaron en 5 capas con un espesor de corte dentro de la manzana de 1, 2, 4, 7 y 10 mm, abarcando el área desde la superficie hasta el centro del cilindro.

3.3 Etapa experimental III. Identificación y cuantificación de compuestos mediante las técnicas de: cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

3.3.1 Cuantificación de la concentración de steviósido y rebaudiósido A en la manzana tratada en solución de stevia mediante la técnica de HPLC con detector ultravioleta (UV).

La identificación y cuantificación de steviósido y rebaudiósido A en cada capa del cilindro de manzana se realizó mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Se empleó un cromatógrafo de líquidos marca Perkin Elmer Flexar, con bomba e inyector manual y un detector UV modelo Flexer. Se usó una columna Thermo scientific RP-18.5 μm de tamaño de partícula y dimensiones de 250 x 4.6 mm. Se inyectó un volumen de muestra de 20 μl en cada corrida, la duración de la corrida de 10 minutos y se utilizó el software Chromera versión 4.1.16396 para la adquisición de los datos. La separación cromatográfica se realizó en forma isocrática utilizando la fase móvil agua-acetonitrilo 65-35 (v/v) previamente desgasificada, una velocidad de flujo de 0.8 ml/min y una longitud de onda de excitación de 210 nm. La cuantificación de la concentración de los compuestos de la stevia: esteviósido y rebaudiósido A, se realizó en base al área de los picos de la muestra, interpolando en la curva de calibración. Las inyecciones se realizaron por duplicado para evaluar la precisión del método.

3.3.2 Cuantificación de la concentración de sacarosa mediante la técnica de HPLC-UV. Derivatización de extractos de manzana tratada en solución de sacarosa.

La cuantificación de sacarosa en extractos de manzana osmodeshidratada se realizó por el método de derivatización precolumna utilizando el complejo 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (PMP) como agente derivatizante. La sacarosa derivatizada presente en los extractos de manzana se determina diluyendo el extracto un factor de 1 en 50 con agua destilada y filtrándolo en una membrana de 0.20 μm de tamaño de poro. Posteriormente, una alícuota de 1ml se coloca en un tubo de ensayo con tapa rosca, se agrega además con 1ml de la solución PMP (Sigma-Aldrich, 99%) de 0,5M en metanol (Sigma-Aldrich, 99,8%) y 360 μL de una solución de NaOH con una concentración de 0,833M. La mezcla se agitó con agitación mecánica y se calentó en la estufa a 150 °C por 1 hora. La muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se retira el exceso de agente derivatizante realizando 3 lavados del extracto con dibutil éter (Sigma-Aldrich, 99,3%). La solución resultante se filtra a través de una membrana de 0.20 μm y se inyecta en el HPLC-UV para su análisis.

La concentración de sacarosa se analizó con un cromatógrafo de líquidos Marca Perkin-Elmer modelo Flexar con bomba cuaternaria y un sistema de detección UV, utilizando el software Chromera versión 4.1.16396. Para la separación y cuantificación del bi-derivados de la sacarosa-PMP se empleó una columna NH_2 (150 x 2.0 mm), 5 μm de tamaño de partícula. Como fase móvil se utilizó acetonitrilo: agua (80:20). Se trabajó en modo isocrático con un flujo de 0.2 mL/min. La detección se realizó a 300 nm, el volumen de inyección fue de 20 μL y el tiempo de análisis de 30 min.

3.3.3 Cuantificación de la concentración de sacarosa en extractos de manzana tratada en solución de sacarosa mediante la técnica de UHPLC con detector de índice de refracción (IR).

La concentración de sacarosa en las muestras de manzana se determinó mediante la técnica de cromatografía líquida empleando un cromatógrafo UHPLC Dionex Ultimate 3000 marca Thermo Scientific con automuestreador y detector de índice de refracción (IR) modelo Refracto Max 521. Se utilizó una columna de amino NH_4 marca Supleco modelo apHera™ (150 x 4.6 x 0.5 mm). La separación cromatográfica se realizó en forma isocrática utilizando como fase móvil una relación acetonitrilo-agua 75-25 (v/v) previamente desgasificada y a una velocidad de flujo de 0.3 ml/min. Se utilizó un software para la adquisición de los datos. La cuantificación de la concentración sacarosa, se basó en la medida del área de los picos de la muestra interpolando en la curva de calibración. El tiempo de corrida fue de 30 minutos.

3.4 Etapa experimental IV. Estudio de la transferencia de masa y calor dentro de la matriz vegetal de la manzana y en la capa límite de la solución osmótica.

3.4.1 Cinética de contenido de humedad y rapidez de secado.

La cinética del contenido de humedad y la rapidez de secado se monitoreó en la muestra global de manzana durante el tiempo de duración del tratamiento osmótico. Las muestras fueron extraídas del medio osmótico a tiempos de 30, 60, 78, 120, 138, 180, 198, 300, 420, 540 y 600 minutos. El contenido de humedad en base seca se determinó experimentalmente mediante el método 972.2 (AOAC, 1990) y para el cálculo se utilizó la ecuación 3.1.

$$X_{bs-t} = \frac{w_i - w_f}{w_f} \quad (3.1)$$

La cinética de rapidez de secado se calculó utilizando la primera derivada de la ecuación de regresión del contenido de humedad en función del tiempo para cada tratamiento de deshidratación estudiado.

3.4.2 Evolución de la pérdida de agua y la ganancia de solutos.

La transferencia global de masa en la manzana tratada por DO se determinó a través de la variación de la pérdida de agua (PA) y la ganancia de sólidos (GS) durante el tiempo de duración del proceso. Los parámetros se analizaron por triplicado, utilizando las siguientes expresiones:

$$PA (\%) = \left(\frac{w_i \cdot X_i - w_f \cdot X_f}{w_i} \right) 100 \quad (3.2)$$

$$GS (\%) = \left(\frac{w_f \cdot X_{sf} - w_i \cdot X_{si}}{w_i} \right) 100 \quad (3.3)$$

3.4.3 Coeficientes globales de transferencia de agua y solutos.

Los coeficientes de difusión de agua (D_w) y soluto (D_s) analizados en la muestra de manzana de manera global se calculó empleando las soluciones de Crank (1975) a la ley de Fick.

Condición inicial:

$$t = 0 \quad X = X_0 \quad -L < z < L \quad (3.4)$$

Condiciones fronteras:

$$t > 0 \quad \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \quad z = 0 \quad (3.5)$$

$$t > 0 \quad X = X_e \quad z = \pm L \quad (3.6)$$

$$\frac{X_t - X_\infty}{X_i - X_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[D_w (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4L^2} t \right] \quad (3.7)$$

$$\frac{S_t - S_\infty}{S_i - S_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[D_s (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4L^2} t \right] \quad (3.8)$$

Con el propósito de obtener una aproximación del comportamiento de la difusividad de solutos en el proceso de deshidratación osmótica para diferentes temperaturas y concentraciones de la solución, se aplicó el modelo de Stokes-Einstein (Arballo, 2013; Chenyakin et al., 2017) para obtener valores predictivos de la difusión del soluto en el alimento.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_B \cdot \mu} \quad (3.9)$$

La constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ y la temperatura absoluta (T) para 1 K (grado Kelvin) = 273 °C T (K) = temperatura (°C) + 273 °C.

3.4.4 Estimación de los números adimensionales y los coeficientes de transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución.

La solución de sacarosa fue considerada un fluido newtoniano para los cálculos de transferencia de masa y calor. Se determinaron los coeficientes de transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica y con respecto a la interfaz. El cálculo del coeficiente de transferencia de masa se realizó en base a las propiedades y al régimen de flujo de la fase líquida (medio osmótico) apoyados en la teoría de la capa límite. El número de Reynolds (Re) se calculó mediante la ecuación de Re para estudiar los fenómenos de transporte en fluidos agitados. Estas ecuaciones relacionaron los parámetros del sistema solución osmótica-agitador, ya que consideran las propiedades de la solución osmótica (densidad, viscosidad del medio osmótico) y las propiedades de la varilla agitadora magnética (velocidad de agitación, potencia y diámetro del agitador). El número de Reynolds (Re) representó la relación entre las fuerzas de arrastre y las fuerzas viscosas que se oponen al movimiento.

$$Re = \frac{\rho_{sol} \cdot N \cdot d^2}{\mu} \quad (3.10)$$

Los parámetros del sistema de agitación se determinaron con base a las condiciones del proceso. Un vaso de precipitado de 4 L con fondo plano y de dimensiones 15 cm de diámetro del fondo por 25 cm de altura fue utilizado. Para agitar la solución osmótica se empleó una varilla agitadora magnética en forma cilíndrica con anillo central y recubierto de teflón, con

dimensiones de 6 cm de lago por 1 cm de diámetro. La solución de sacarosa se consideró un fluido newtoniano. La geometría típica del tanque con la mezcla agitada fue de: $\left(\frac{H}{D}\right)=1.5$.

El poder de mezclar en un tanque agitado se determinó por la ecuación empírica 3.11, que considera a c como un factor de forma global adimensional que representa la geometría del sistema agitado y el régimen de flujo.

$$\frac{P_o}{Fr_M^y} = c \cdot Re^x \quad (3.11)$$

$$\phi = \frac{P_o}{Fr_M^y} C \cdot Re^x \quad (3.12)$$

Número de potencia

$$P_o = \frac{P_A}{(\rho \cdot N^3 \cdot d^5)} \quad (3.13)$$

El cálculo de la curva de potencia para un sistema sin vórtice se realizó utilizando la ecuación 14. Para flujo turbulento los parámetros C y x en la ecuación varían en función de las condiciones de operación. Por lo tanto, la ecuación 3.14 se escribe como:

$$\log P_o = \log C + x \cdot \log Re \quad (3.14)$$

Para los sistemas de fluidos agitados sin vórtice, la ecuación se escribe como:

$$\phi = P_o = C \cdot Re^x \quad (3.15)$$

donde: ϕ -se define como la función de potencia adimensional.

El poder de mezclar en un tanque agitado viene dado por las ecuaciones empíricas 3.13, 3.14 y 3.15 y la potencia de la varilla agitadora magnética que se utiliza (P_A) se calcula a partir de la ecuación 3.16.

$$P_A = P_o \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D_A^5 \quad (3.16)$$

La transferencia de masa se determinó en función de las ecuaciones para calcular los números adimensionales Schmidt (Sc), Sherwood (Sh) y el coeficiente de transferencia de masa (Kc) para un régimen de flujo turbulento y una superficie considerada placa plana (Treybal 1968, Incropera y De Witt 1990). La velocidad y las propiedades locales de la solución se estimaron mediante las siguientes ecuaciones:

Número de Schmidt (Sc).

$$S_c = \frac{\mu_{sol}}{\rho \cdot D_{AB}} \quad (3.17)$$

Número de Sherwood (Sh) para régimen turbulento

$$S_h = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot S_c^{0.33} \quad (3.18)$$

Coefficiente de transferencia de masa (Kc):

$$K_c = \frac{S_h \cdot D_{AB}}{L} \quad (3.19)$$

La transferencia de calor se estimó como una función de los números de Prandtl (Pr) y Nusselt (Nu), así como del coeficiente convectivo de transferencia de calor (h) (Incropera y De Witt, 1990).

Prandtl (Pr)

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{K} \quad (3.20)$$

Nusselt (Nu) para placa plana

$$Nu = 0.664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (3.21)$$

Coefficiente convectivo de transferencia de calor (h)

$$h = \frac{Nu \cdot K}{L} \quad (3.22)$$

3.5 Etapa experimental V. Estudio del transporte de solutos dentro del tejido vegetal de la manzana durante el proceso de DO.

3.5.1 Distribución del soluto osmótico en la matriz sólida de la manzana medido a diferentes profundidades.

Para el estudio de la distribución del soluto osmótico dentro de la fase sólida de la manzana se determinó la concentración de solutos a muestras de manzana extraídas de la solución osmótica a diferentes tiempos de operación. Los cilindros de manzana fueron cortados en la sección ecuatorial a profundidades de 0.5, 2, 4, 7 y 10 mm para analizar la transferencia de sólidos desde la superficie hasta el centro de la muestra y establecer como “zona activa” el área de mayor concentración de los solutos. Durante el estudio cinético se tomaron muestras

a los 30, 60, 120, 240, 480 y 600 minutos. Se determinó la profundidad de penetración del soluto osmótico en función de tiempo de duración del tratamiento.

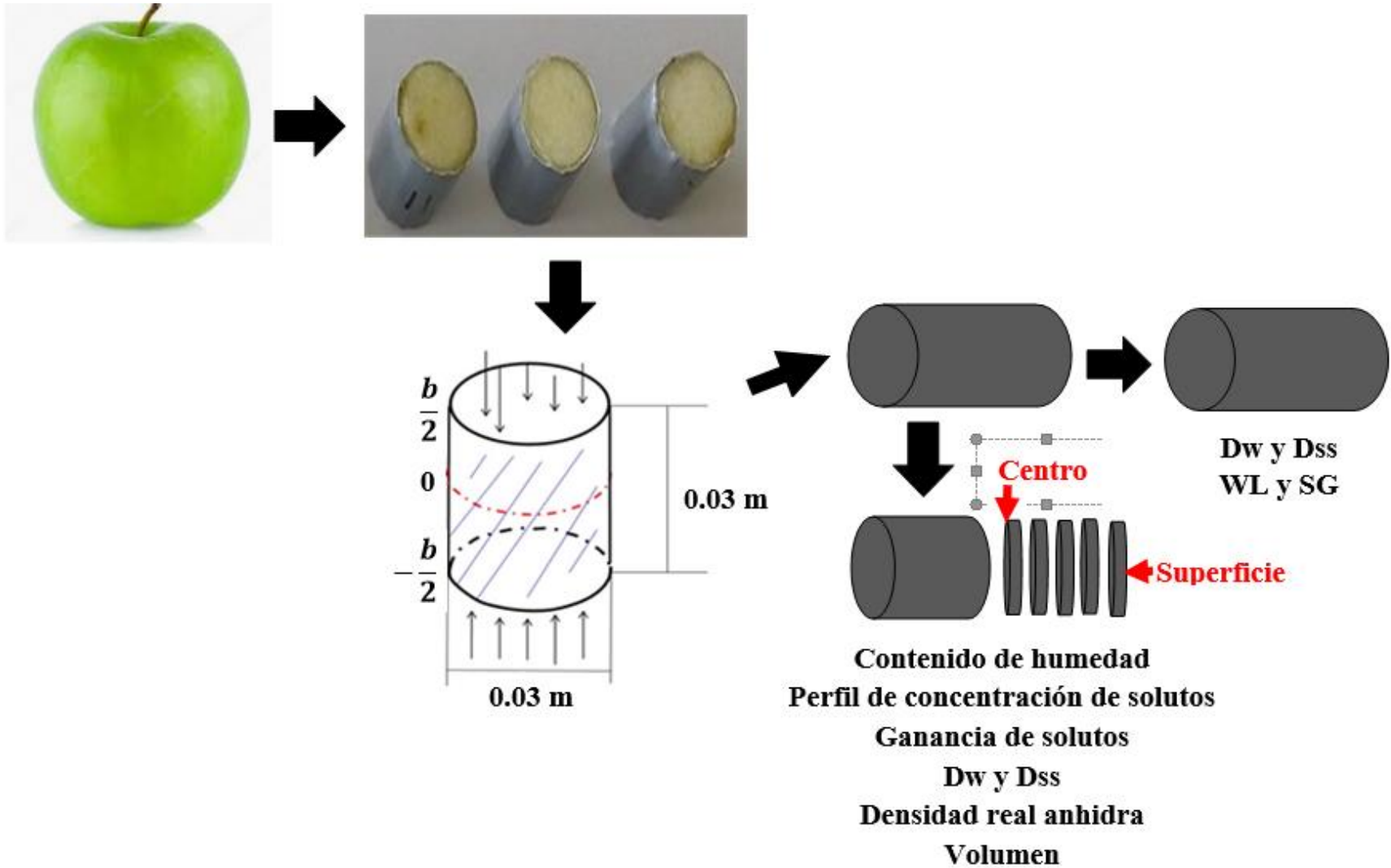


Figura 3.2. Esquema del procedimiento experimental.

Cada cilindro de manzana que se obtuvo del estudio cinético se cortó en 5 capas desde la superficie expuesta al fluido osmótico hasta el centro, utilizando una cuchilla plana para cortes en micrómetro. Las capas se organizaron en placas Petri etiquetadas de modo que las muestras pudieran identificarse. Empleando 1 gramo de muestra homogenizadas con 3 ml de agua grado HPLC (figura 3.3) se obtuvieron los extractos que posteriormente fueron analizados por UHPLC.



Figura 3.3. Obtención de extractos de manzana osmódeshidratada para análisis por UHPLC-IR.

La concentración de sacarosa en las muestras de manzana se determinó mediante la técnica de cromatografía líquida según se muestra en el epígrafe 3.3.3.

3.5.2 Cinética de contenido de humedad y ganancia de sacarosa.

La pérdida de humedad y la ganancia absoluta de sacarosa se determinaron en las muestras de manzana extraídas de la solución osmótica y cortadas capas o espesores de 0.5, 2, 4, 7 y 10 mm (figura 3.2). Para el estudio de la cinética de humedad las capas de los cilindros de manzana se colocaron en cápsulas de humedad previamente pesadas y se pusieron en una estufa de vacío a 70 °C hasta peso constante de la muestra (AOAC, 1999).

La ganancia de sacarosa se calculó mediante la ecuación 3.23 que permite determinar la fracción de azúcar en la muestra (S_{sac}). El cálculo de S_{sac} se realizó con base a los °Brix de cada anillo de manzana medido con un refractómetro manual marca Westover y modelo RHB-32ATC de 0- 32°Brix y a una temperatura promedio de 26 °C.

$$S_{sac} = \frac{B_{Brix} \cdot W}{1 - B} \quad (3.23)$$

3.5.3 Difusividad de agua y solutos dentro de la manzana.

El comportamiento de los coeficiente de difusividad de agua (D_w) y solutos (D_s) dentro del tejido vegetal de la manzana se determinó a diferentes profundidades de la muestra. Para el cálculo se empleó la solución de Crank (1975) a la ley de Fick para placa plana (ecuaciones 4, 5,6,7,8). Los valores de los coeficientes de difusividad de agua y solutos calculados en las capas de la manzana se compararon con los valores de difusividad promedio estimados de manera global en la muestra.

3.6 Etapa experimental VI. Cambios en las propiedades estructurales del tejido vegetal medido a diferentes profundidades dentro de la muestra tratada en soluciones de stevia y sacarosa.

3.6.1 Volumen

El volumen de las muestras se midió por desplazamiento del gas utilizando un esteropignómetro modelo SPY - 5DC Quantachrome (Boynton Beach, Florida, EE. UU.) con nitrógeno como gas de trabajo a una presión de 1.1951 kg / cm². Para el cálculo se utilizó la ecuación 24. El gas de trabajo utilizado fue el nitrógeno (Ni, P = 0.050 kg / cm²). Los parámetros P_1 y P_2 utilizados para el cálculo del volumen se describen como: P_1 presión antes de VA y P_2 presión después de VA.

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.24)$$

3.6.2 Densidad real anhidra

La densidad real anhidra de la muestra de manzana se determinó considerando el concepto de densidad real para mezclas en un material sólido que toma $n = 2$ (ecuación 3.25).

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\rho_i} \quad (3.25)$$

Bajo este enfoque la densidad real anhidra es considerada como el radio de $\rho_{ss} = m_{ss}/V_{ss}$ con $V_{ss} = V - V_a$ y $\rho_a = m_a/V_a$. La masa de los sólidos secos de la muestra está relacionada con el contenido de humedad del sólido húmedo.

$$\rho_{ss} = \frac{m_{ss}}{V_{ss}} = \frac{m(1 - X_{bh})}{\frac{m(\rho_a - \rho \cdot X_{bh})}{\rho_a \cdot \rho}} \quad (3.26)$$

Si consideramos que $X_a + X_{ss} = 1$ con $X_a = X_{bh}$ entonces $X_{ss} = 1 - X_{bh}$. Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación 3.25, quedará:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_{ss}}{\rho_{ss}} + \frac{X_a}{\rho_a} \quad (3.27)$$

$$\rho_{ss} = \frac{X_{ss}}{\left(\frac{1}{\rho} - \frac{X_a}{\rho_a}\right)} \quad (3.28)$$

3.6.3 Microscopía del tejido vegetal mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las pruebas se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) FEI Quanta 3D FEG. Para el análisis de los cambios estructurales en las muestras de manzana osmódeshidratadas desde la superficie hasta el centro dentro del tejido vegetal se cortó cada cilindro en sección transversal a espesores de corte de 1 mm. Antes de la prueba, las muestras se congelaron criogénicamente con nitrógeno líquido y se cortaron con un micrótopo digital de Criostato marca Leica y modelo CM 1850. Se seleccionaron las imágenes de microscopía correspondiente a las profundidades de 0.5, 2, 3, 4, 5, 7 y 10 mm en las muestras. Las zonas de mayores cambios estructurales se compararon con las regiones donde se encontró la mayor concentración del soluto osmótico.

3.7 Modelado usando la ley de Fick.

Se modeló la transferencia de los solutos de la solución osmótica dentro de la matriz vegetal para identificar los mecanismos implicados en el transporte. Para el modelado de la concentración de solutos se utilizó la segunda ley de Fick para una placa plana semiinfinita. (ecuación 3.33).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.29)$$

Se determinó la concentración de solutos en 5 profundidades o espesores de la muestra desde la superficie hasta el centro (0.5, 2, 4, 7 y 10 mm). Se compararon los valores experimentales de concentración con los valores predichos con el modelo. Se utilizó el coeficiente de difusión de solutos como parámetro de ajuste entre los datos experimentales y los resultantes del modelo de Fick.

Como condición inicial se consideró que la concentración del soluto en la muestra a tiempo cero era igual a la concentración de sacarosa en la manzana fresca. L se tomó como el espesor total de la muestra y z como el espesor desde la superficie hasta el centro del material.

$$t = 0 \quad C = C_0 \quad -L/2 \leq z \leq L/2 \quad (3.30)$$

La transferencia de solutos se consideró unidireccional. Para tal efecto se cubrió el área longitudinal de las muestras durante la experimentación y solo las dos caras descubiertas de la muestra estuvieron expuestas al medio osmótico (fluido). La migración de los solutos en el tejido vegetal ocurrió desde la interfaz hacia el interior del alimento a través de ambas caras expuestas (vector de $C_{\Delta z} = C_{-\Delta z}$). La primera condición frontera se describe en la ecuación 3.31:

$$t > 0 \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad z = 0 \quad (3.31)$$

Para el cálculo, la concentración de equilibrio para cualquier tiempo se tomó como la concentración a tiempo final ($t= 600$ min) para la profundidad de 0.5 mm (superficie de la muestra). Se eligió el espesor de 0.5 mm porque es donde experimentalmente se encontró la mayor concentración de solutos retenida. La segunda condición frontera se presenta de la siguiente manera:

$$t > 0 \quad C = C_\infty = C_{impregnación} \quad z = \pm L/2 \quad (3.32)$$

La solución matemática de la ecuación de Fick utilizada para el modelado de la concentración de solutos en el estudio, se describe en la ecuación 3.33. Para el cálculo se utilizaron 7 números en la serie ($n=0,1,2,3,4,5,6$) con $\lambda = \left(\frac{2n+1}{2}\right)\pi$.

$$C(t, z) = \frac{C_t - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{4 \cdot L^2} \right] \right\} \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi \cdot z}{2L} \quad (3.33)$$

En la ecuación anterior z se calculó como $z = \frac{L}{2} - \delta_{corte}$ y δ_{corte} es la profundidad del corte en la muestra.

La mayoría de las soluciones analíticas derivadas de las leyes de Fick, han sido desarrolladas para explicar la transferencia de agua en el material, donde el componente que se difunde migra hacia el medio externo, es decir, se pierde en el alimento. En el caso particular de este estudio, utilizamos el modelo para analizar el transporte de solutos en la matriz sólida del alimento, donde el componente que se transfiere se gana en el alimento. Es por ello que, para ajustar la tendencia de los perfiles de concentración obtenidos con el modelo, de manera tal,

que describa la ganancia de solutos en el material como ocurre en el proceso de DO, se dimensionalizó la concentración de solutos derivada del modelo, modificándose la ecuación 3.33. La ecuación modificada quedó de la siguiente manera (ecuación 3.35):

$$C(t, z) = C_{DM} = (C_{impregnación} + C_t) \cdot (C_o - C_{impregnación}) \quad (3.34)$$

$$C_{DM} = (C_{impregnación} + C_t) \cdot (C_o - C_{impregnación}) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=6}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{4 \cdot L^2} \right] \right\} \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi \cdot z}{2L} \quad (3.35)$$

Dónde: C_{DM} -concentración de solutos dimensionalizada ($g_{\text{soluto}}/g_{\text{ss}}$), C_{imp} -concentración en la superficie de la muestra ($g_{\text{soluto}}/g_{\text{ss}}$), C_t -concentración para un tiempo t ($g_{\text{soluto}}/g_{\text{ss}}$).

El modelado de la concentración de solutos en los espesores de la superficie (0.5, 2, 4 mm) y del centro (4,7,10 mm) de la muestra se realizó por separado. Se compararon los perfiles obtenidos con el modelo de Fick y los experimentales para verificar la correspondencia del transporte de solutos en diferentes profundidades de la muestra con la presencia de un mecanismo difusivo.

Los datos experimentales y los obtenidos por el modelo fueron ajustados mediante una curva de ajuste no lineal tipo Michaelis-Menten y se utilizó el software estadístico NCSS versión 2019. La eficiencia de ajuste del modelo se evaluó a través del coeficiente de determinación (R^2), la suma de errores cuadrados (SSE) y la raíz media de los errores cuadrados (RMSE) (ecuaciones 3.36 y 3.37).

$$SSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_{\text{exp}_i} - C_{\text{mod}_i})^2 \quad (3.36)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} * \sum_{i=1}^N (C_{\text{exp}_i} - C_{\text{mod}_i})^2 \right]^{1/2} \quad (3.37)$$

Como criterio para la selección de los valores óptimos ajustados al modelo difusivo, se consideraron los valores de concentración en las cuales SSE y RMSE estaban más próximos a cero y donde R^2 fue mayor al 90 %.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Análisis de las propiedades de la materia prima.

Los valores medios del contenido de humedad en base seca (X_{bs}) y base húmeda (X_{bh}), contenido de sólidos totales en °Brix, pH, densidad real anhidra y concentración de sacarosa de las muestras en estado fresco se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades de la manzana en estado fresco.

X_{bh} (gagua/gagua+gss)	X_{bs} (gagua/gss)	° Brix	pH	Densidad real (kg/m ³)	Concentración de sacarosa (g/gss)
0.85 ± 0.003	5.84 ± 0.004	11.6 ± 0.9	3.2 ± 0.2	812.6 ± 0.17	0.085 ± 0.02

Los valores experimentales de contenido de humedad, Brix y pH se encuentran dentro del intervalo característico para la manzana variedad *Granny Smith* y dentro del rango de lo reportado por otros autores (Salvatori 1997, Mazzanti 2000, Bilbao 2002, Martín 2002 y Contreras 2006). Los valores de densidad real son consistentes con los encontrados por Salvatori (1997) 802 ± 10 kg/m³ y Mazzanti (2000) quien refiere que la densidad para esta variedad puede oscilar entre $785-802 \pm 10$ kg/m³. La concentración de sacarosa coincide con la encontrada por Mazzanti (2000) quien reportó valores entre $0.080-0.094 \pm 0.003$ g sacarosa/gss.

4.2 Efectos del agente osmótico sobre el contenido de humedad en las muestras tratadas en soluciones de sacarosa y stevia.

La tabla 4.2 muestra el contenido de humedad final en base seca y húmedas de las muestras de manzana deshidratadas en soluciones osmóticas de sacarosa y stevia. El contenido de humedad de determinó de manera global en las muestras. El valor de contenido de humedad de las muestras tratadas en sacarosa coincide con los obtenidos por otros autores (Fito et al., 2001 y Contreras 2006).

El contenido de humedad final en las muestras tratadas en solución de sacarosa fue significativamente menor al de las muestras deshidratadas en solución de stevia ($\alpha < 0.01$). Esto se explica debido a que la fuerza impulsora para que ocurra la transferencia de masa en DO es el gradiente de concentración entre la solución osmótica y el alimento. El gradiente de concentración que genera la solución de sacarosa es superior en relación al provocado por la solución de stevia. El alto gradiente de concentración inducido por la solución de sacarosa resulta en un aumento del volumen de agua que sale de las muestras. Es por ello, que el efecto de la solución de sacarosa sobre la transferencia de masa es mucho más marcado y se refleja en los valores de contenido de humedad final de las muestras considerablemente inferiores en comparación a las tratadas con solución de stevia.

Tabla 4.2. Valores medios del contenido de humedad en base seca (X_{bs}) y base húmeda (X_{bh}) de las muestras osmodeshidratadas en soluciones de sacarosa a) y stevia b).

a)

Tratamientos (OD)	X_{bsf} (gagua/g _{ss})	X_{bhf} (gagua/gagua+g _{ss})	Tiempo (h)
50°C - 30°Bx	2.01 ± 0.002	0.53 ± 0.0017	10
30°C - 50°Bx	2.02 ± 0.003	0.60 ± 0.0013	10
30°C - 30°Bx	2.57 ± 0.0015	0.64 ± 0.0015	10
50°C - 50°Bx	1.92 ± 0.002	0.46 ± 0.0025	10
40°C - 50°Bx	2.0 ± 0.0025	0.43 ± 0.0015	10

b)

Tratamientos (OD)	X_{bsf} (gagua/g _{ss})	X_{bhf} (gagua/gagua+g _{ss})	Tiempo (h)
30 °C-6 %	5.29 ± 0.004	0.75 ± 0.003	10
50 °C-6 %	4.28 ± 0.003	0.68 ± 0.005	10
30 °C-3 %	5.73 ± 0.006	0.81 ± 0.008	10
50 °C-3 %	5.12 ± 0.008	0.72 ± 0.004	10

No obstante, en las muestras deshidratadas en extracto de stevia se logró eliminar al menos un 30 % de la humedad total del alimento. Con base a lo anterior, el extracto de stevia puede ser utilizado como un agente osmótico. Puesto que, para que un medio líquido sea considerado solución osmótica debe ser capaz de eliminar entre un 30-60 % de la humedad contenida en el material durante el proceso de DO.

4.3 Análisis de la transferencia de materia y calor en el proceso de DO.

4.3.1 Comportamiento de la humedad y temperatura.

La DO es un proceso de transferencia de materia en el cual la humedad del alimento y los solutos de la solución osmótica se transportan motivado por un gradiente de temperatura y de concentración entre el medio osmótico y el material. El tratamiento osmótico en alimentos vegetales se realiza a temperaturas del fluido entre 25-60 °C. Sin embargo, a pesar del empleo de ciertas temperaturas en el proceso, el transporte de calor no ha considerado en los estudios de DO.

La figura 4.1 muestra el estudio cinético de la temperatura y el contenido de humedad en las muestras de manzana tratadas en solución de sacarosa. La mayor pérdida de humedad se refleja en los primeros 150 minutos del proceso, posteriormente la migración de la humedad se mantiene prácticamente constante. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Raoult-Wack 1991, Salvatori 1997 y Fito et al., 2001 quienes plantean que la mayor pérdida de humedad en la DO ocurre en las primeras 4 horas del proceso incluso en tratamientos con largos tiempos de deshidratación.

En relación al transporte de calor, las muestras alcanzaron la temperatura de la solución osmótica en un tiempo de 30 minutos (figura 4.1). La transferencia de calor por conducción desde el medio osmótico acuoso hacia el interior de la matriz sólida de la muestra ocurrió casi instantáneamente. La rápida migración del calor dentro del material se explica debido a que en el proceso osmótico el calor se transfiere a través de un medio acuoso (solución osmótica) hacia el alimento. Adicionalmente, la manzana presenta un 85 % de agua en su interior por lo que, la tasa de transporte de calor en el proceso de DO es mucho más alta en relación a los métodos de secado tradicionales como el secado por aire caliente. La instantánea transferencia de calor dentro del material explica el efecto predominante de la transferencia de materia sobre la migración de calor en el proceso de DO.

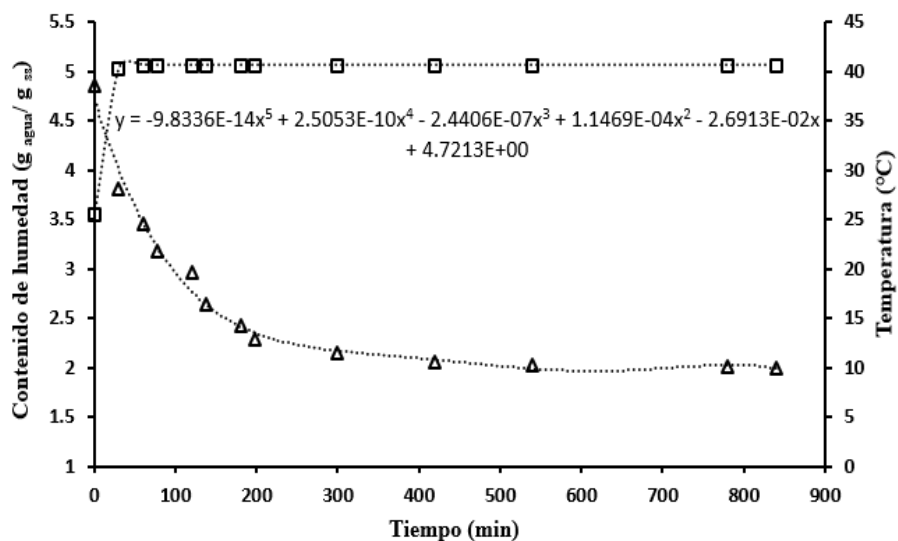


Figura 4.1. Cinética de humedad y temperatura durante la DO en solución de sacarosa: 40 °C-50 °Brix.

La curva de rapidez de secado en función del tiempo de deshidratación se observa en la figura 4.2. La pérdida de agua en la muestra es significativa en los primeros 150 minutos del tratamiento. Posteriormente, la tasa de pérdida de humedad disminuye y la velocidad de deshidratación comienza a ralentizarse. Resultados similares obtuvo Contreras (2006) y Wais et al. (2011).

En la primera etapa del proceso de DO la muestra presenta un alto contenido de agua en los poros y en espacios extra e intercelulares. La presión osmótica que genera el medio osmótico y el aumento rápido de la temperatura dentro de la fruta estimula la movilidad molecular del agua desde el interior de la muestra hacia el exterior. Esto explica el alto valor de la rapidez de secado en las primeras horas del tratamiento. En esta fase el flujo de agua proveniente del alimento es mayor que el flujo de solutos que se transporta desde la solución osmótica. En la segunda etapa de la deshidratación, el agua residual presente en la fase líquida de la muestra no dispone de tanta movilidad para transportarse hacia el medio exterior, por lo que en esta fase del proceso disminuye la migración del agua y se incrementa la entrada de solutos hacia el material.

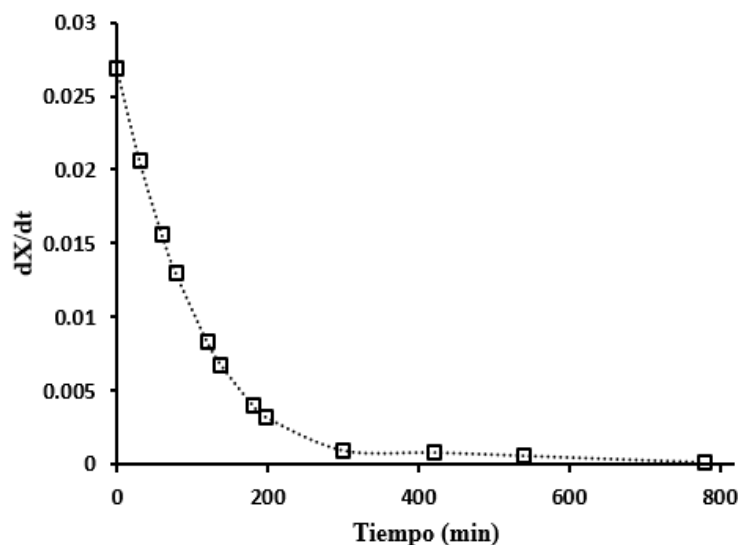


Figura 4.2. Rapidez de secado durante la DO en solución de sacarosa: 40 °C-50 °Brix.

La rapidez de secado en función del contenido de humedad se muestra en la figura 4.3. En la figura predomina el periodo de velocidad de secado decreciente. Esto indica que la transferencia de masa está gobernada por el efecto de las resistencias internas del alimento (estructura celular vegetal) sobre la transferencia de agua y la entrada de solutos desde la solución hacia el espacio extracelular de la fruta.

La transferencia de agua en la matriz vegetal está dominada por el gradiente de concentración y la presión osmótica del agua, por lo que la difusión y la capilaridad son los mecanismos de transporte de materia responsables de la eliminación de agua y la migración de los solutos. Sin embargo, aunque el efecto de la temperatura es menos importante que la transferencia de materia en el proceso de DO, su influencia en los primeros minutos del tratamiento incrementa la movilidad de las moléculas de agua dentro en el material, influyendo en el aumento de la velocidad de deshidratación en esta primera etapa.

La ralentización de la velocidad de deshidratación en la segunda etapa del proceso podría explicarse debido a que en este periodo la salida de agua del material es insignificante y predomina el flujo de solutos. El incremento de la cantidad de solutos que se transporta en

la matriz sólida del alimento provoca que los volúmenes de los poros y el espacio extracelular que antes eran ocupados por agua y aire, pasen a ser volúmenes impregnados con la solución osmótica. La migración de los solutos provoca cambios importantes en la superficie del material, ya que aumenta la concentración de azúcares en la fase líquida extracelular del producto impregnado.

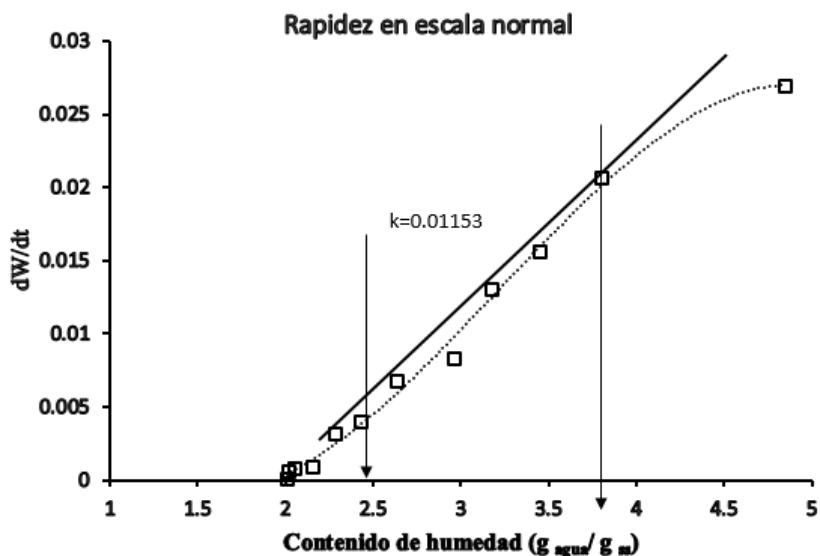


Figura 4.3. Rapidez de secado en función del contenido de humedad (40 °C-50 °Brix).

4.3.2 Análisis de la transferencia de materia y calor en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz.

La agitación de la solución osmótica tiene un efecto significativo sobre transferencia de masa y calor en el proceso de DO. La agitación del medio osmótico homogeniza la distribución de la temperatura en el fluido y garantiza el contacto continuo entre la solución y la superficie del alimento (interfaz) favoreciendo la pérdida de agua y la ganancia de solutos durante el tratamiento. Algunos autores han analizado el efecto de la agitación de la solución osmótica sobre la transferencia de agua y solutos (Bohuon 1998, Mavroudis et al.,1998, Mazzanti 2000, Tonon et al., 2007). Sin embargo, la agitación de la solución osmótica no ha sido considerado en el estudio del transporte de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz. Con base en lo anterior, se estudiaron los parámetros del sistema de agitación y se calculó el número de Reynolds para sistemas con fluidos líquidos agitados.

La tabla 4.2 muestra el valor de los parámetros del sistema de agitación para los tratamientos osmóticos aplicados. En el análisis de consideraron los parámetros de la varilla agitadora magnética y su relación con las propiedades del fluido utilizado como solución osmótica. La solución de sacarosa se consideró un fluido newtoniano.

Tabla 4.2. Parámetros del sistema de agitación.

Tratamientos	N (rev/s)	D _A (m)	φ	P _A (W)	ρ ($\frac{kg}{m^3}$)	η ($\frac{kg}{m \cdot s}$)	Re	Régimen de corriente
50°C - 30°Bx	2.16	0.06	7.3	63	1114.3	0.0015	5776.5	Turbulento
30°C - 50°Bx	2.16	0.06	6	57	1233	0.0100	958.7	Turbulento
30°C - 30°Bx	2.16	0.06	7	61	1124.7	0.0023	3802.4	Turbulento
50°C - 50°Bx	2.16	0.06	6.3	60	1220.8	0.0050	1898.5	Turbulento
40°C - 50°Bx	2.16	0.06	6.7	64	1228	0.0034	2808.5	Turbulento

Como se aprecia en la tabla 4.2 en todas las condiciones de DO aplicadas se obtuvo un régimen de flujo del soluto turbulento ($10^3 < Re < 10^5$). Estos valores permitieron establecer las condiciones de agitación del soluto con baffles, despreciando el efecto de los vórtices en el fluido. En los resultados obtenidos no se aprecia una relación directa entre la velocidad de agitación, el Reynolds y el consumo de energía. Esta tendencia ha sido observada por otros autores como Thibault et al., (2002) y Quispe (2010) en presencia de un régimen de flujo turbulento. El comportamiento se explica debido a que el consumo de energía medido a través de la potencia del agitador está más relacionado con las dimensiones de la varilla agitadora que con las condiciones hidrodinámicas del fluido osmótico dentro del recipiente.

La estimación de los números adimensionales y los coeficientes de transferencia de masa y calor en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz se presentan en las tablas 4.3 y 4.4. Los números adimensionales de Schmidt, Sherwood y el coeficiente de transferencia de masa (Kc) para los flujos de agua y solutos obtenidos se compararon con los reportados en la literatura.

Tabla 4.3. Números adimensionales y coeficientes de transferencia de masa en la capa límite de la solución osmótica.

Tratamientos (DO)	Schmidt (Sc)		Sherwood (Sh)		Coeficiente de transferencia de masa (Kc)*10 ⁻⁶ (m/s)	
	Agua	Soluto	Agua	Soluto	Agua	Soluto
50°C - 30°Bx	1346.14	6058.22	253.31	416.13	8.44	5.00
30°C - 50°Bx	8110.30	36500.00	108.91	178.92	3.63	1.51
30°C - 30°Bx	2044.99	9203.37	208.11	341.88	6.93	3.16
50°C - 50°Bx	4095.67	18432.38	150.15	246.66	5.00	2.71
40°C - 50°Bx	2768.73	12460.53	180.49	296.50	6.01	2.93

Tabla 4.4. Números adimensionales y coeficientes de transferencia de masa en la interfaz.

Tratamientos (DO)	Schmidt (Sc)		Sherwood (Sh)		Coeficiente de transferencia de masa (Kc)*10 ⁻⁶ (m/s)	
	Agua	Soluto	Agua	Soluto	Agua	Soluto
50°C - 30°Bx	1433.10	2939.16	265.13	327.77	9.02	3.08
30°C - 50°Bx	9100.10	30038.15	110.01	167.77	5.13	1.32
30°C - 30°Bx	2175.06	6611.67	212.71	306.53	8.12	2.53
50°C - 50°Bx	4200.7	10213.65	153.12	203.00	6.35	1.82
40°C - 50°Bx	2983.01	8072.10	181.99	256.92	8.23	2.19

El coeficiente de transferencia de masa (Kc) nos da una medida de la velocidad superficial de los flujos de los componentes que se transfieren y los números de Sc y Sh permiten describir la transferencia de materia en la capa límite de la solución osmótica y en la interfaz. Tanto el coeficiente Kc como los números Sc y Sh dependen del régimen de corriente del fluido osmótico. Los resultados obtenidos en este trabajo (tablas 4.3 y 4.4), difieren de los reportados por autores como Mazzanti (2000) y Bui et al., (2009). Estos autores reportaron que en su investigación la solución osmótica presentó un régimen de corriente laminar. Dicho resultado lo obtuvieron empleando las ecuaciones clásicas para el cálculo de la transferencia de masa en la capa límite de un fluido. Sin embargo, estas ecuaciones no consideran las particularidades del proceso de DO en el estudio. En esta investigación, se analizó la transferencia de materia en la capa límite de la solución y en la interfaz, considerando el efecto de la agitación de la solución osmótica en la ecuación que se utilizó para calcular el número de Reynolds. Bajo este enfoque, obtuvimos como resultado un régimen de flujo turbulento para el fluido osmótico, lo que justifica las diferencias entre nuestros resultados y los encontrados en otras investigaciones.

Los valores de los números adimensionales de transferencia de masa en la solución osmótica y en la interfaz están en correspondencia con lo observado en los resultados experimentales. Teniendo en cuenta que los coeficientes de difusión de agua en solución acuosa de sacarosa obtenidos en la investigación son de un orden de magnitud superior a los de la sacarosa en el mismo tipo de soluciones. Esto puede explicar porque los coeficientes de transferencia de masa para el flujo de agua son superiores al coeficiente correspondiente al flujo de solutos (tabla 4.3). Los coeficientes de transferencia de masa en la interfaz presentan un comportamiento similar (tabla 4.4). En el proceso de DO el flujo de agua que migra desde la estructura celular del alimento hacia la solución osmótica es mayor que el flujo de solutos que se transporta hacia el producto. Esto provoca que se ralentice la entrada de los solutos de la solución en el tejido vegetal debido al volumen de agua que actúa como una barrera que

se opone al paso de los sólidos del medio osmótico. En consecuencia, la transferencia de agua en la interfaz será mucho mayor que la entrada de solutos.

Por otra parte, Sc , Sh y Kc para los solutos de la solución osmótica resultan superiores a los valores en la interfaz para todas las concentraciones estudiadas. Múltiples modelos disponibles en la literatura para explicar el transporte de materia en DO consideran entre sus condiciones fronteras que la concentración de solutos en la capa límite de la solución osmótica es igual a la concentración de solutos en la interfaz. Sin embargo, está claramente definido que en condiciones reales del tratamiento osmótico la concentración de solutos en la solución osmótica es mucho mayor que la concentración de solutos en la interfaz. Aunque hay que tener en cuenta que la concentración de solutos en la interfaz irá aumentando con el avance del tiempo de procesado. Razón por la cual, los valores de los números adimensionales Sc y Sh , así como de los coeficientes de transferencia de masa Kc para solutos, son mayores en la solución osmótica en relación a la interfaz. En el caso de los parámetros de transporte de masa para el flujo de agua presentan un comportamiento opuesto a los solutos. Los Sc , Sh y Kc obtenidos en la interfaz son más altos que de los de la solución osmótica. El volumen de agua que proveniente del tejido vegetal es significativamente superior al flujo agua que se transporta desde la solución osmótica, lo que explicaría estos resultados. Los valores de los coeficientes y números adimensionales obtenidos describen las particularidades del fenómeno de DO y constituye un punto de partida para el modelado del transporte de materia en el proceso.

La tabla 4.5 muestran los valores del coeficiente convectivo de transferencia de calor y de los números adimensionales: Prandtl y Nusselt en la capa límite de la solución osmótica. Como se muestra en la tabla el coeficiente de transferencia de calor y los números Pr y Nu para el agua son notablemente superiores en relación a los del soluto osmótico. El calor por conducción de transfiere a una mayor velocidad en un medio líquido como el agua, que en un sólido en solución acuosa. Este principio justifica los resultados observados.

Tabla 4.5. Correlaciones de transporte de calor en la capa límite de la solución osmótica.

Tratamientos (DO)	Prandtl (Pr)		Nusselt (Nu)		Coeficiente convectivo de transferencia de calor (h) (W/m ² *C)	
	Agua	Soluto	Agua	Soluto	Agua	Soluto
50°C - 30°Bx	9.70	9.53	106.84	106.21	2300.74	1911.93
30°C - 50°Bx	69.40	54.27	83.30	76.81	1671.68	1382.65
30°C - 30°Bx	15.96	14.62	102.14	99.23	2049.74	1786.21
50°C - 50°Bx	32.35	27.13	91.12	85.99	1962.30	1547.85

40°C - 50°Bx 22.44 18.45 98.23 92.08 2072.84 1657.60

4.3.3 Cinética de contenido de humedad y rapidez de secado durante el proceso de DO.

Un estudio cinético del contenido global de humedad en las muestras de manzana fue realizado. La figura 4.3 muestra el efecto de la temperatura y la concentración de la solución osmótica de sacarosa sobre el contenido de humedad de las muestras. El aumento de la temperatura a 50 °C y de la concentración de la solución a 50 °Brix provocó una significativa reducción del contenido de humedad en el material ($\alpha < 0.01$). El tratamiento realizado a 50°C-50 °Brix permitió una reducción de la humedad superior al 50 % del contenido agua total en las muestras osmodeshidratadas. Resultados similares encontraron Fito et al., 2001; Maskan 2000 y Piotrowski et al., 2004.

A partir de los valores de humedad en base seca ($g_{\text{agua}}/g_{\text{ss}}$) se obtuvo la relación dX/dt representada en función del tiempo del proceso (figura 4.4). El aumento de la temperatura del fluido externo (solución osmótica) provocó un incremento significativo en la velocidad de deshidratación, encontrándose los mayores valores de velocidad en las condiciones 50 °C-50 Brix y 50 °C-30 Brix. La mayor pérdida de humedad se observó en los primeros 200 minutos del tratamiento para todas las condiciones de DO aplicadas. Esta tendencia ha sido reportada por otros autores quienes refieren que la mayor salida de agua del material sucede entre las primeras 3-4 horas del tratamiento osmótico para tiempos largos de DO superiores a las 10 horas (Salvatory 1997; Fito et al., 2001; Mauro et al., 2003; Mayor et al., 2008; Sluka et al. 2014; Pieczywek et al. 2016). La concentración de la solución osmótica al igual que la temperatura presentaron un efecto significativo sobre la pérdida de humedad en las muestras tratadas. Una mayor concentración de la solución osmótica alrededor del material indujo un mayor flujo másico de agua proveniente del espacio extracelular y de la primera capa de células del tejido vegetal de la muestra de manzana en contacto directo con el fluido osmótico.

4.3.
de la

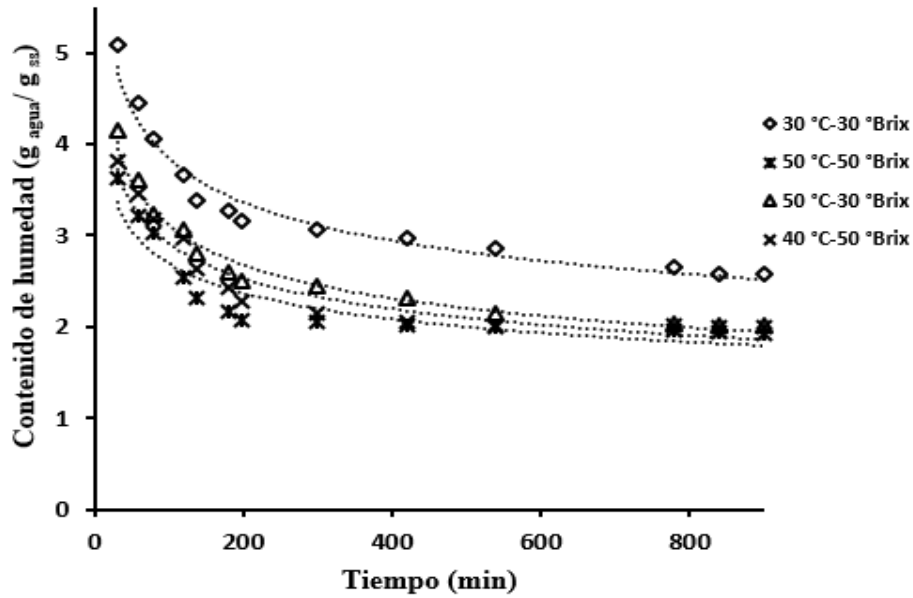


Figura
Efectos

temperatura y la concentración de la solución osmótica sobre el contenido global de humedad en las muestras.

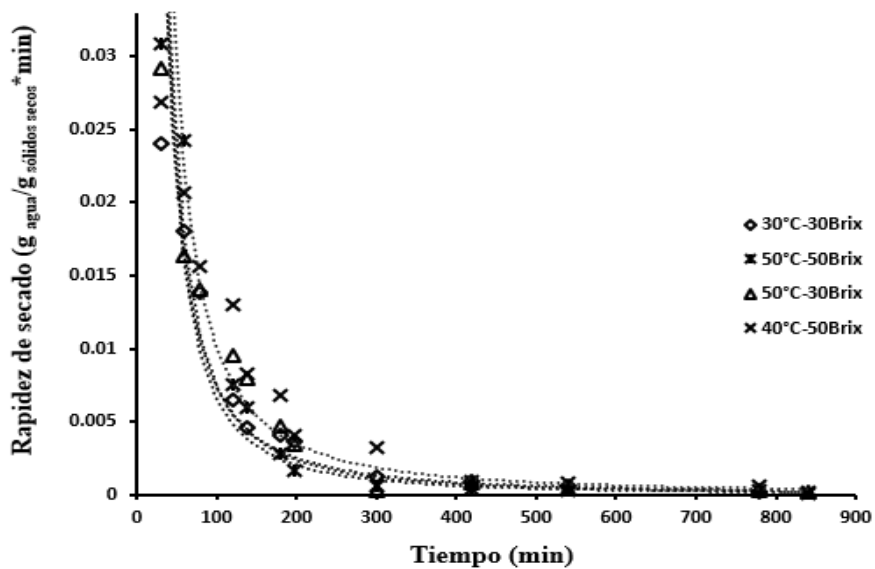


Figura 4.4. Efectos de la temperatura y la concentración del fluido sobre el estudio cinético de la rapidez de secado.

En la figura 4.5 se presenta la evolución de la rapidez de secado en función del contenido de humedad de las muestras deshidratadas. La presencia de un periodo de velocidad decreciente es evidente en todas las condiciones de DO aplicadas, identificado por la pendiente de la curva. En ninguno de los casos se observó la existencia del periodo de inducción ni del periodo de velocidad de secado constante. Los resultados obtenidos se corresponden con los

observados por autores como Contreras (2006) y Wais (2011), quienes refirieron que en las curvas de rapidez de secado en el proceso de DO solo es posible apreciar el periodo de velocidad decreciente.

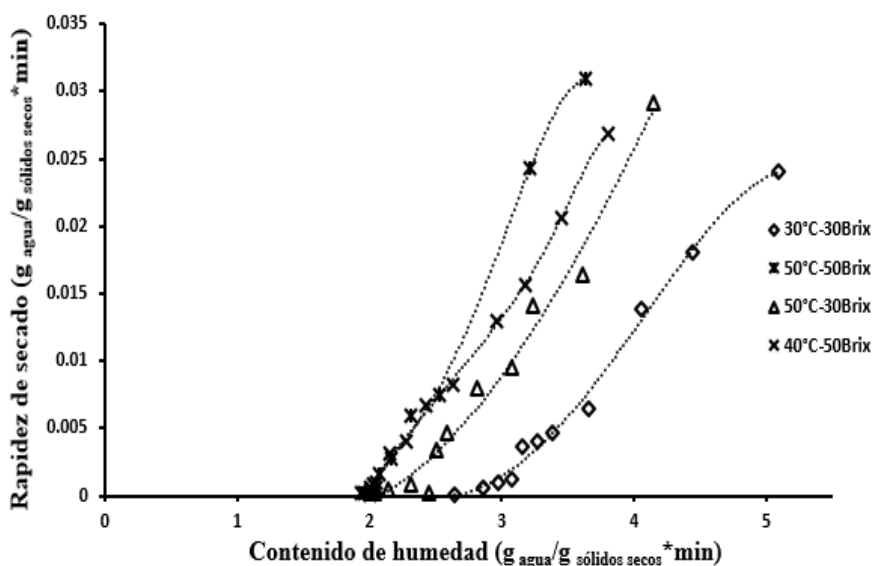


Figura 4.5. Rapidez de secado en función del contenido de humedad.

El periodo de velocidad decreciente observado en la figura 4.5, indica que la transferencia de materia en la DO está gobernada por las características intrínsecas de la muestra y por la difusión interna del agua en el alimento que migra hacia la superficie en contacto con el flujo líquido de los solutos de la solución osmótica. Adicionalmente, la rapidez con la que se transfiere en calor en el interior del material durante el tratamiento osmótico, provoca un rápido calentamiento del material que en ocasiones puede conllevar el cambio de estado del agua líquida a vapor en el interior de la estructura celular vegetal.

Por otra parte, el gradiente de concentración generado por la solución osmótica concentrada que rodea al alimento, estimula una diferencia de presión osmótica en la matriz vegetal entre el agua en la superficie externa de la manzana (primera capa de células) y el agua en las capas internas del alimento que actúa como una fuerza impulsora adicional a la difusión de agua desde el tejido vegetal hacia la solución externa. Es esta fuerza impulsora es la responsable del alto flujo de agua que se difunde desde las muestras hacia el medio osmótico a alta velocidad y del flujo simultáneo de los solutos de la solución que se transportan en dirección opuesta al agua y con una velocidad menor.

La ralentización del transporte de solutos en relación a la transferencia de agua en el material en DO ha sido observada en otras investigaciones (Fito et al., 2001; Mayor et al., 2008; Sluka et al. 2014; Pieczywek et al. 2016). Este hecho podría justificarse si se tiene en cuenta que la aplicación del tratamiento osmótico utilizando soluciones hipertónicas, aumentan la cantidad de fase líquida presente en la superficie del tejido vegetal como consecuencia de la diferencia de concentración entre el medio osmótico (solución) y el alimento. En la primera etapa del proceso el volumen de agua que sale del material es mucho mayor que los solutos

que se transfieren hacia el producto. No obstante, a medida que avanza la deshidratación el flujo de agua proveniente del material disminuye y los volúmenes del tejido ocupados inicialmente por agua (espacios extra e intercelulares) pasan a ser volúmenes impregnados con la solución osmótica.

4.4 Análisis cinético de la transferencia de agua y solutos: pérdida de agua y ganancia de solutos.

La evolución de la pérdida de agua (PA) y la ganancia de solutos (GS) en las muestras durante el tratamiento osmótico se presentan en las figuras 4.6 y 4.7, respectivamente. La temperatura y la concentración de la solución osmótica tuvieron una influencia significativa sobre la pérdida de agua y los sólidos ganados ($P < 0.01$). En el tratamiento aplicado a 50°C-50 Brix se obtuvo la mayor pérdida de agua y ganancia de solutos en el material.

La figura 4.6 muestra el comportamiento de la pérdida de agua en función del tiempo de duración de la DO. La PA se elevó significativamente durante los primeros 200 minutos del proceso. Posteriormente, la transferencia de agua fue disminuyendo progresivamente hasta el final del tratamiento. Un comportamiento similar en las curvas de PA fue reportado por autores como: Kaymak-Ertekin y Sultanoglu (2000), Moyano y Zúñiga (2003), Rastogi y Raghavarao (2004), Singh et al., (2007); Zúñiga et al., (2011); Zohurul et al., (2019).

La diferencia de potencial químico entre el agua en la solución osmótica y el agua en la estructura celular es la fuerza impulsora que genera la salida del agua de las muestras en la deshidratación osmótica. Al inicio del secado osmótico el contenido de humedad de las muestras es igual al contenido de humedad de la manzana fresca (85 %). En esta etapa el alimento presenta la mayor cantidad de agua disponible en la estructura celular, lo que resulta en un incremento del gradiente del potencial químico y del volumen de agua que se transfiere desde el tejido vegetal hacia el medio osmótico externo.

La tendencia descrita por la ganancia de solutos durante la DO se presenta en la figura 4.7. La mayor ganancia de solutos en las muestras se obtuvo en los primeros 300 minutos de la DO, o sea, al inicio del tratamiento. Sin embargo, a diferencia de la pérdida de agua la gráfica de ganancia de solutos mostró que las muestras continuaron ganando soluto incluso posterior a los 800 minutos. Una tendencia similar en la GS fue obtenida por Zúñiga et al., (2011) en DO de manzana en solución de sacarosa.

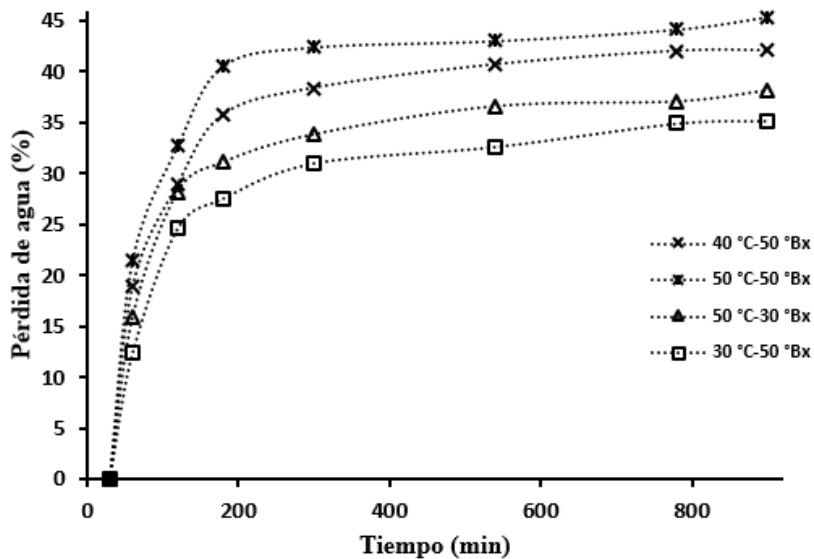


Figura 4.6. Cinética de pérdida de agua en muestras tratadas por DO en solución de sacarosa.

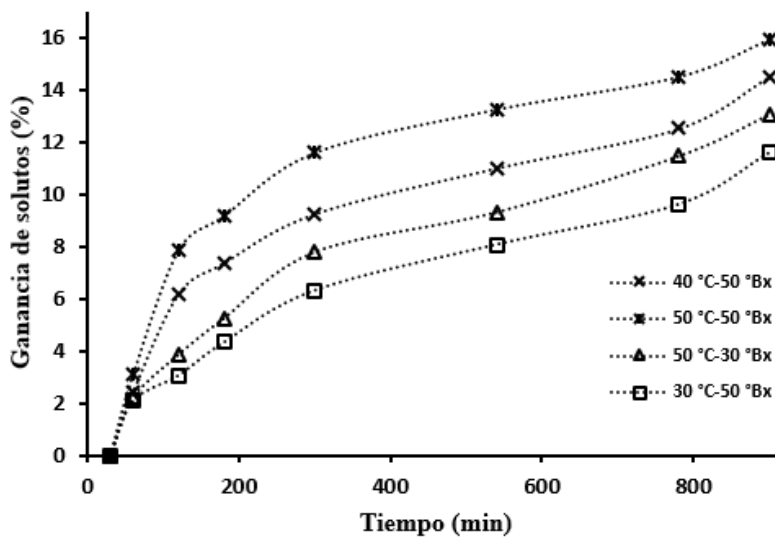


Figura 4.7. Cinética de ganancia de solutos en muestras tratadas por DO en solución de sacarosa.

La GS de forma continua en las muestras está asociada a las particularidades del transporte multicomponente en DO. Durante la transferencia simultánea y en contracorriente de agua y solutos en el tratamiento osmótico, el incremento del volumen de agua en la superficie de la matriz vegetal al inicio del proceso frena el avance de los solutos. Transcurrido cierto tiempo el flujo de agua disminuye y continúa la migración progresiva de solutos dando lugar a la formación de una capa sólida de solutos alrededor de la muestra. La capa de solutos que rodea al material interfiere con los gradientes de concentración a través de la interfaz muestra-

solución y actúa como una barrera contra la eliminación de agua y la penetración de los solutos hacia el centro del material.

En todas las condiciones aplicadas se observó que la pérdida de agua fue superior a la ganancia de solutos durante todo el tratamiento (figuras 4.6 y 4.7). Sin embargo, la PA y GS fueron más rápidos en el periodo inicial de la deshidratación osmótica (200 minutos \approx 3.30 h) y luego la tasa de transferencia de masa disminuyó progresivamente. Tendencias similares de PA y GS fueron reportadas por Shi y Le Maguer (2002) y Zúñiga et al., (2011).

El transporte de materia en tejidos vegetales sometidos a procesos de DO ocurre de la siguiente manera: en la primera etapa del proceso la tasa de agua proveniente del tejido vegetal es mayor al flujo de solutos que se transporta hacia el alimento. Con el avance del tiempo de deshidratación, la transferencia de agua disminuye y aumenta la adsorción de los sólidos de la solución osmótica en el material. Inicialmente el agua sale de la capa de células ubicada en la superficie de la muestra en contacto con la solución osmótica concentrada debido a la diferencia de concentración que provoca una diferencia de potencial osmótico. El soluto que migra hacia el alimento comienza a ocupar los espacios vacíos dejados por el agua en la estructura celular. El flujo de agua superior proveniente del alimento se transfiere simultáneamente y en dirección opuesta al movimiento de los sólidos. Esto ralentiza el avance de los solutos, quedando retenidos mayormente en la superficie de la matriz vegetal. En consecuencia, la mayor pérdida de agua y ganancia de solutos ocurre fundamentalmente en la superficie de las muestras en la zona cercana a la interfaz, lo cual resulta en notorios cambios estructurales que conducen a la compactación de la superficie del alimento y a una mayor resistencia al transporte de materia.

La captación progresiva de sólidos en la interfaz que da lugar a la formación de una capa de solutos en la superficie del tejido vegetal, podría estar asociada a la presencia de fenómenos de superficie como la impregnación en el transporte de solutos. El mecanismo de impregnación podría explicar la migración de solutos en la fase sólida del alimento y el por qué la mayor cantidad de sólidos quedan retenidos en la superficie de las muestras osmodeshidratadas.

4.5 Transferencia global de agua y solutos.

Los coeficientes de difusión de agua y solutos se determinaron de manera global en las muestras utilizando la solución analítica propuesta por Crank (1975) a la segunda ley de Fick de difusión para placa plana. Se consideró el término $n=0$ para el desarrollo de la serie (ecuaciones 3.7 y 3.8) y se obtuvo los valores de la difusividad efectiva de agua (D_w), solutos (D_s) para cada tratamiento a partir de las relaciones lineales encontradas entre $\ln Y$ y el tiempo de proceso. Los coeficientes de D_s obtenidos fueron comparados con los valores estimados empleando la ecuación de Stokes-Einstein (SE).

Tabla 4.6. Valores medios de difusividad efectiva de agua (D_w), solutos (D_s) y coeficiente de difusión según la ecuación de Stokes-Einstein (D_s SE) para muestras deshidratadas por DO en solución de sacarosa.

Tratamientos (OD)	$D_w * 10^{-10} (m^2/s)$	$D_s * 10^{-10} (m^2/s)$	D_s SE $*10^{-10} (m^2/s)$
50°C - 30°Bx	8.50 ± 0.12	4.58 ± 0.2	4.04 ± 0.15
30°C - 50°Bx	7.44 ± 0.14	2.70 ± 0.18	1.07 ± 0.18
30°C - 30°Bx	5.72 ± 0.17	3.09 ± 0.16	1.53 ± 0.2
50°C - 50°Bx	12.0 ± 0.15	4.01 ± 0.15	3.58 ± 0.17
40°C - 50°Bx	9.87 ± 0.1	3.43 ± 0.17	2.19 ± 0.2

El incremento de la temperatura y la concentración de la solución osmótica influyeron significativamente sobre el coeficiente de difusividad de agua y solutos en el material ($\alpha < 0.01$). Los valores medios de D_w y D_s obtenidos se encuentran dentro del rango de difusividades de agua y solutos de 10^{-9} - 10^{-11} m²/s encontrada por múltiples autores como: Waliszewski et al., (2002); Rastogi y Raghavarao (2004); Li et al., (2006); Singh et al., (2007); Zúñiga et al., (2011) en estudios de DO de alimentos vegetales.

El incremento de la temperatura aumenta la movilidad de las moléculas en la solución osmótica. La diferencia de concentración entre la solución osmótica en la interfaz y el interior de la estructura vegetal es la fuerza impulsora para que ocurra la DO. Por tanto, una mayor temperatura y concentración de la solución resulta en el incremento del gradiente de concentración y el gradiente de potencial osmótico del agua. Como resultado aumenta la difusividad de agua y solutos en el alimento.

Con el fin de comprobar la bondad de la ecuación de Stokes-Einstein para determinar el coeficiente de difusión de moléculas orgánicas en solución acuosa a través de sólidos porosos, se calculó el coeficiente de difusión de solutos utilizando la ecuación de SE y se comparó con la D_s obtenida mediante la solución de Crank. A pesar de la diferencia en los valores, mediante la ecuación de SE se obtienen coeficientes de difusión de solutos del mismo orden de magnitud que los calculados mediante las soluciones de la ley de Fick. Con base al análisis realizado, se puede concluir que la ecuación de Stokes-Einstein reproduce con adecuada precisión los valores de D_s en DO de alimentos usando soluciones osmóticas elaboradas a partir de moléculas orgánicas como la sacarosa.

4.7 Análisis del contenido de humedad en el tejido vegetal.

La deshidratación osmótica es un proceso de transferencia de masa caracterizado por el transporte de agua y solutos de manera simultánea y en contracorriente. Sin embargo, en los

estudios de DO el transporte de agua y solutos dentro del tejido vegetal se analizan como fenómenos separados.

La migración de la humedad y la ganancia de solutos en la matriz sólida del alimento han sido analizados de manera global. No obstante, un estudio puntual del contenido de humedad y la ganancia de solutos en el tejido vegetal permitirá explicar con mayor precisión los mecanismos implicados en la transferencia de los componentes, particularmente el transporte de solutos donde los fenómenos involucrados no han sido esclarecidos.

Las figuras 4.8 y 4.9 muestran la distribución de la humedad en las muestras de manzana tratadas en solución osmótica de sacarosa. El contenido de humedad fue medido a diferentes profundidades dentro de la muestra. El contenido de humedad en las capas del centro de la muestra entre 7-10 mm de profundidad fue superior a la superficie entre 0.5-4 mm de profundidad. Muchos autores han determinado el contenido de humedad de manera global en matrices vegetales (Mazzanti 2000; Beaudry 2001; Fito et al., 2001; Piotrowski et al., 2004; Huu 2009). En este trabajo de investigación se determinó el contenido de humedad por capas (profundidades) dentro de las muestras. Debido a lo anterior, los gráficos que se presentan difieren en tendencia con los reportados en otras investigaciones (Beaudry 2001; Fito et al., 2001; Piotrowski et al., 2004; Zúñiga y Pedreschi, 2011).

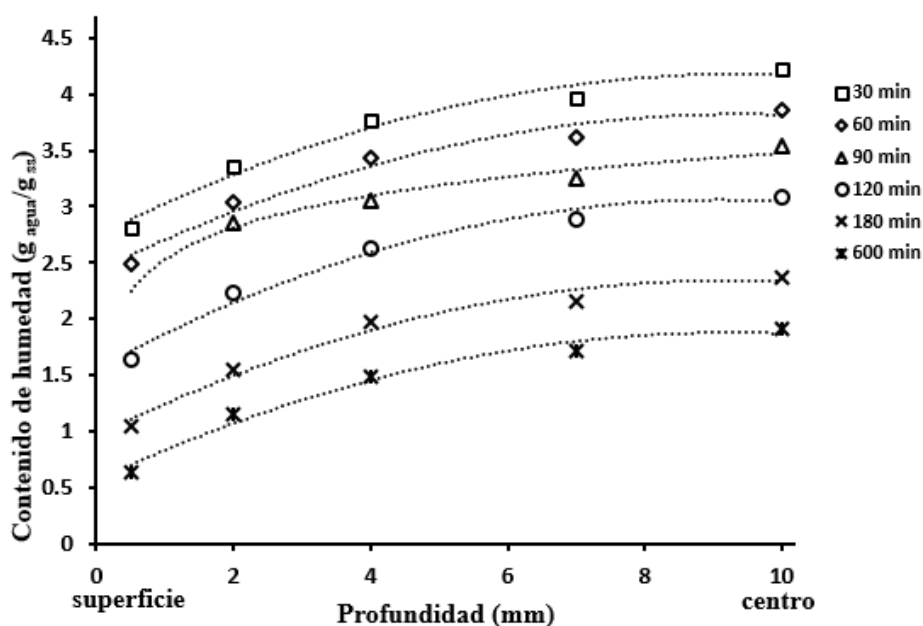


Figura 4.8. Contenido de humedad de las muestras tratadas en solución de sacarosa para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

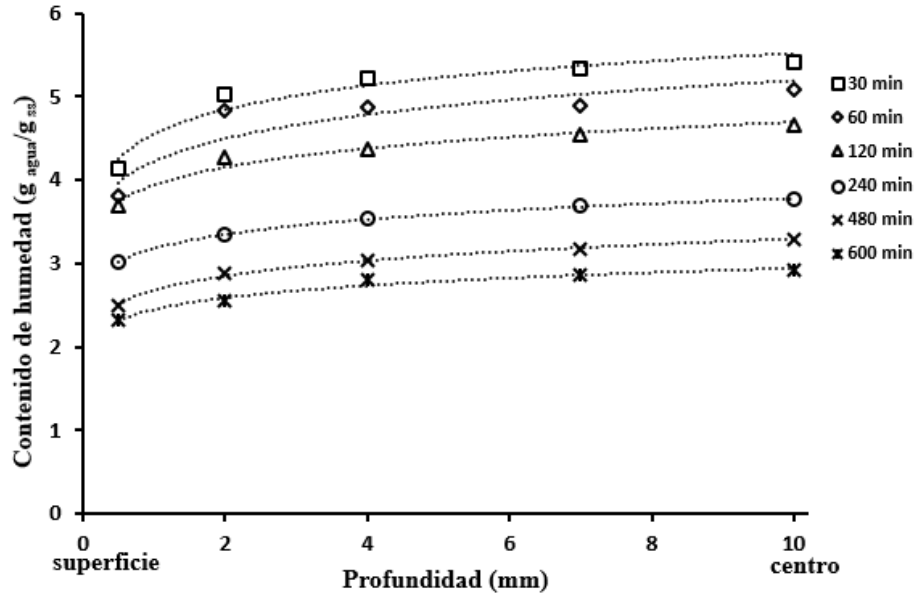


Figura 4.9. Contenido de humedad en las muestras tratadas en solución de sacarosa para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

La concentración de la solución osmótica afectó significativamente el contenido de humedad ($P < 0.01$) (Tabla 7). La mayor concentración de la solución osmótica de 50 °Brix provocó una reducción de más del 50 % del contenido humedad en las muestras tratadas, mientras que en el tratamiento a 30 °Brix la reducción fue solamente del 30 %. Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango de los reportados por Maskan, 2000; Fito et al., 2001; Piotrowski et al., 2004; Ramallo y Mascheroni 2005; Zúñiga y Pedreschi, 2011.

Una ecuación de regresión entre el contenido de humedad en base seca (X_{bs}) y la profundidad de corte (δ) considerando el área desde la superficie hasta el centro de la muestra (tabla 4.7) mostró una fuerte correlación ($r^2 = 0.97$ y 0.98). Las ecuaciones obtenidas permiten calcular el contenido de humedad en diferentes profundidades y son de utilidad para el estudio del transporte de humedad donde se apliquen las mismas condiciones experimentales que en esta investigación.

Tabla 4.7. Correlación de la variación del contenido de humedad en la matriz sólida de la manzana tratada en solución osmótica de sacarosa.

Tratamientos	Ecuaciones	r^2	P-valor
50 °C-50°Brix	$X_{bs} = -0.0015\delta^3 + 0.0318\delta^2 - 0.2148\delta + 0.6293$	0.98	$P < 0.01$
50 °C-30°Brix	$X_{bs} = -0.0008\delta^3 + 0.017\delta^2 - 0.1076\delta + 0.2944$	0.97	$P < 0.01$

El propósito de determinar el contenido de humedad a diferentes profundidades dentro de la muestra tratada por DO en solución de stevia, es para comprobar si la stevia puede ser utilizada como agente osmótico. En la figura 4.10 se observa la distribución de la humedad en las muestras de manzana tratadas en solución osmótica de stevia. La tendencia en el contenido de humedad de las muestras tratadas en solución de stevia fue similar al observado en las deshidratadas en sacarosa. El contenido de humedad en las capas del centro del material (7-10 mm) fue mayor al encontrada en la superficie (0.5-2 mm).

La temperatura y la concentración de la solución osmótica influyeron significativamente sobre el contenido de humedad ($P < 0.01$) (tabla 4.8). La mayor concentración y temperatura de la solución de 50 °C-6 % indujo una reducción del 32 % del contenido humedad en las muestras tratadas, mientras que en el tratamiento a 30 °Brix la reducción fue solamente del 25 %.

Los resultados obtenidos revelan que la stevia puede ser utilizada como un agente osmótico debido a que es capaz de eliminar más del 25 % del agua contenida en el alimento. Sin embargo, con base a los resultados encontrados en esta investigación se recomienda en investigaciones futuras aplicar la DO en soluciones osmóticas de stevia utilizando concentraciones del agente osmótico superiores a 6 %, para verificar si un incremento de la concentración de la solución resulta en una reducción del contenido de humedad final de la muestra mayor al 40 %.

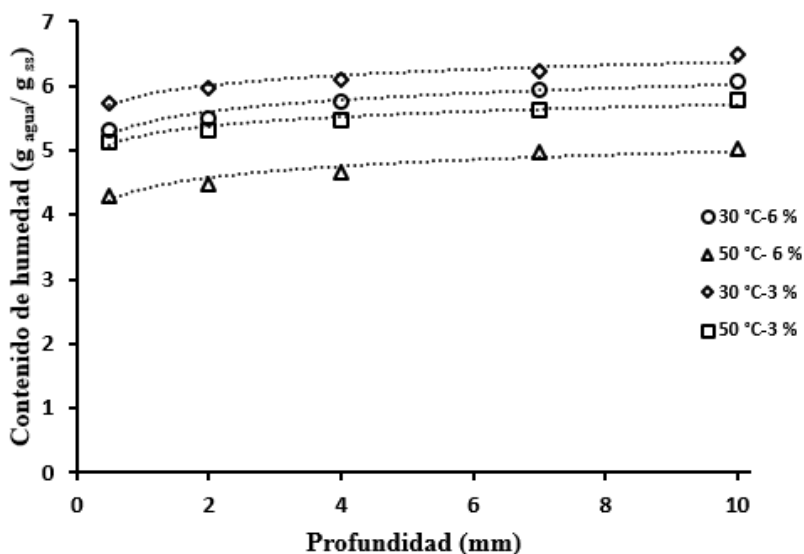


Figura 4.10. Contenido de humedad en las muestras tratadas en solución de stevia para los tratamientos osmóticos: 30 °C-6 %, 50 °C-6 %, 30 °C-3 %, 50 °C-3 %.

La ecuación de regresión entre el contenido de humedad en base seca (X_{bs}) y la profundidad de corte (δ) se presenta en la tabla 4.8. El análisis estadístico mostró una fuerte correlación entre la distribución de la humedad y la profundidad de corte en las muestras osmodeshidratadas ($r^2 = 0.97$). Las ecuaciones presentadas permitirán determinar el

contenido de humedad en diferentes profundidades del material y son aplicables para estudios de distribución de humedad en manzana deshidratada donde se apliquen condiciones experimentales similares a las realizadas en esta investigación.

Tabla 4.8. Correlación de la variación del contenido de humedad en la matriz sólida de la manzana tratada en solución osmótica de stevia.

Tratamientos	Ecuaciones	r²	P-valor
30 °C-3 %	$X_{bs} = 0.2243 * \ln(\delta) + 5.8552$	0.97	P< 0.01
30 °C-6 %	$X_{bs} = 0.2602 * \ln(\delta) + 5.4229$	0.97	P< 0.01
50 °C-3 %	$X_{bs} = 0.2085 * \ln(\delta) + 5.232$	0.97	P< 0.01
50 °C-6 %	$X_{bs} = 0.2552 * \ln(\delta) + 4.3995$	0.97	P< 0.01

En relación al estudio cinético (figuras 4.11 y 4.12) se observó que el contenido de humedad en las muestras disminuyó en función del tiempo de duración del tratamiento. La concentración de la solución osmótica influyó significativamente en la distribución de la humedad de las muestras osmodeshidratadas. El incremento de la concentración a 50 °Brix provocó una mayor variación del contenido de humedad en todas las profundidades de la muestra analizada. Para bajas concentraciones de la solución (30 °Brix) solamente se observan variaciones del contenido de humedad en la superficie de la muestra a profundidades de 0.5 y 2 mm de espesor, mientras que en el centro del material no se aprecia variabilidad. Los menores contenidos de humedad se observaron a profundidades de 0.5 y 2 mm en las muestras para todas las condiciones analizadas

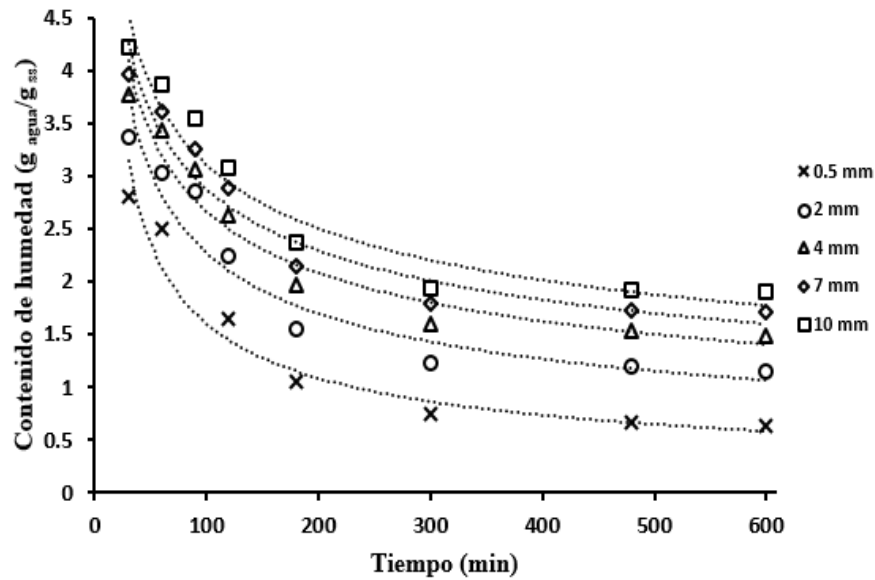


Figura 4.11. Cinética del contenido de humedad para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix

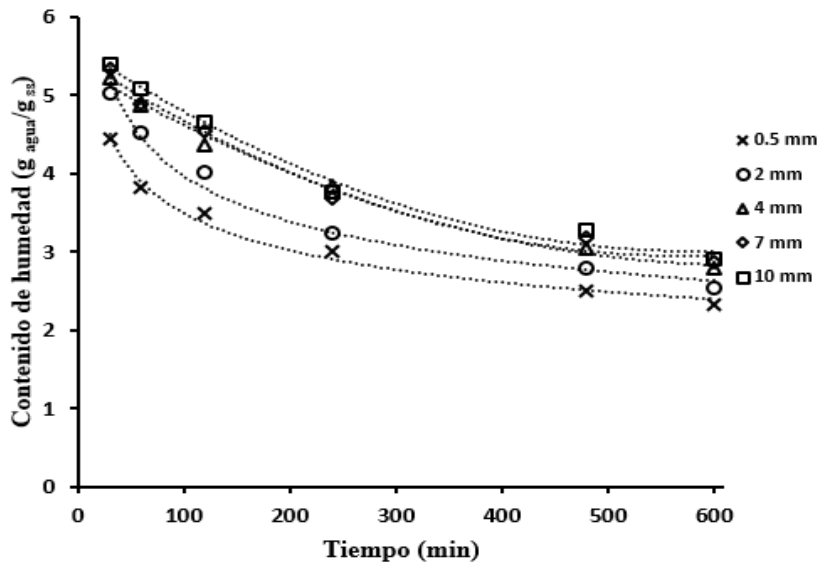


Figura 4.12. Cinética del contenido de humedad para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Los resultados obtenidos están en correspondencia con los publicados por otros autores como Mazzanti et al., 2000 y Ramallo et al., 2005. Estos autores refirieron que la variación del contenido de agua se presentó mayormente en las áreas cercanas a la superficie de la muestra, mientras que en el centro fue significativamente menor, manteniéndose esta tendencia durante todo el tratamiento osmótico (figura 4.11).

Cuando un tejido vegetal se sumerge en una solución osmótica la diferencia de concentración es la fuerza impulsora que provoca la salida del agua del material. Inicialmente sale el agua

contenida en la zona cercana a la interfaz. Las células superficiales del tejido comienzan a deshidratarse y generan un flujo de agua en los capilares hacia la solución osmótica. La concentración de agua en el espacio extracelular se eleva, las células ya no están en equilibrio y comienza un flujo transmembrana de agua como una función de la diferencia de potencial químico entre el agua en la célula y la solución que rodea la célula. En consecuencia, las células de la superficie del tejido vegetal en contacto con la solución comienzan a deshidratarse antes que las células del centro, lo que explica la desigual distribución de la humedad dentro del tejido vegetal durante el tratamiento osmótico.

4.8 Ganancia de sacarosa.

El término ganancia de sólidos (solutos) se define como un sistema binario donde se considera la ganancia de masa como la suma de la matriz sólida y el agente osmótico. Múltiples referencias han determinado la ganancia de solutos durante la DO de alimentos que considera la ganancia de sacarosa y del resto de los sólidos presentes en la muestra (Kaymak-Ertekin y Sultanoğlu 2000; Fito et al., 2001; Shi y Le Maguer 2002; Rastogi et al. 2002; Moyano y Zúñiga 2003; Rastogi y Raghavarao 2004; Singh et al., 2007; Zúñiga et al., 2011).

En este estudio se determinó la ganancia neta de sacarosa (GSac) en las muestras tratadas en solución osmótica de sacarosa en lugar de los sólidos totales. Se calculó la masa de sacarosa en diferentes profundidades dentro de la muestra utilizando la ecuación 23 con el objetivo de identificar los mecanismos presentes en el transporte de solutos basados en el porcentaje de soluto retenido en cada profundidad del tejido vegetal.

Para garantizar que la ganancia de solutos este dada solamente por el incremento de sacarosa de la solución osmótica en las muestras, se evaluó el efecto del ácido málico que se encuentra presente naturalmente en la manzana y que, por hidrólisis de la sacarosa, produce la degradación del azúcar en glucosa y fructuosa, que podría dar falsos valores en la cuantificación. Es por ello que se cuantificó la concentración de fructuosa presente en las muestras en g/g sólidos secos y se obtuvo como resultado que la fructuosa en las muestras deshidratadas no difirieron significativamente de las muestras frescas. De esta manera se confirmó que la sacarosa fue el único azúcar presente en las muestras. Por lo tanto, el aumento de sacarosa fue el responsable de toda la ganancia de solutos en el tejido vegetal de la manzana.

En las figuras 4.13 y 4.14 se aprecia la tendencia de la ganancia de sacarosa en función de la profundidad. El análisis del contenido de sacarosa en diferentes profundidades dentro de la muestra mostró diferencias significativas entre la sacarosa retenida en los espesores 0.5, 2, 4 mm (superficie) en relación a los 10 mm de espesor (centro) con $\alpha < 0.01$. La mayor ganancia de sacarosa se encontró en las capas de la superficie de la muestra entre 0-4 mm de profundidad. Resultados similares obtuvieron Mazzanti 2000; Ramallo y Mascheroni 2005; Huu et al., 2009.

La concentración de la solución osmótica influyó significativamente en la migración de la sacarosa en la matriz vegetal ($P < 0.01$). El incremento de la concentración del medio

osmótico hasta 50 °Brix provocó una ganancia de sacarosa en las muestras tratadas superior al 70 % mientras que con la concentración de 30 °Brix la ganancia del azúcar osciló alrededor del 40 %. El efecto de la concentración de la solución sobre la ganancia de solutos ha sido reportado en otras investigaciones (Ramallo y Mascheroni 2005; Huu et al., 2009; Zuñiga y Pedreschi 2011). El aumento en la concentración de la solución osmótica implica un incremento en la fuerza impulsora causado por la diferencia de concentración entre el medio externo y el alimento. Por tanto, cuanto mayor sea la concentración del medio osmótico mayor será la ganancia del soluto osmótico en la matriz sólida del alimento.

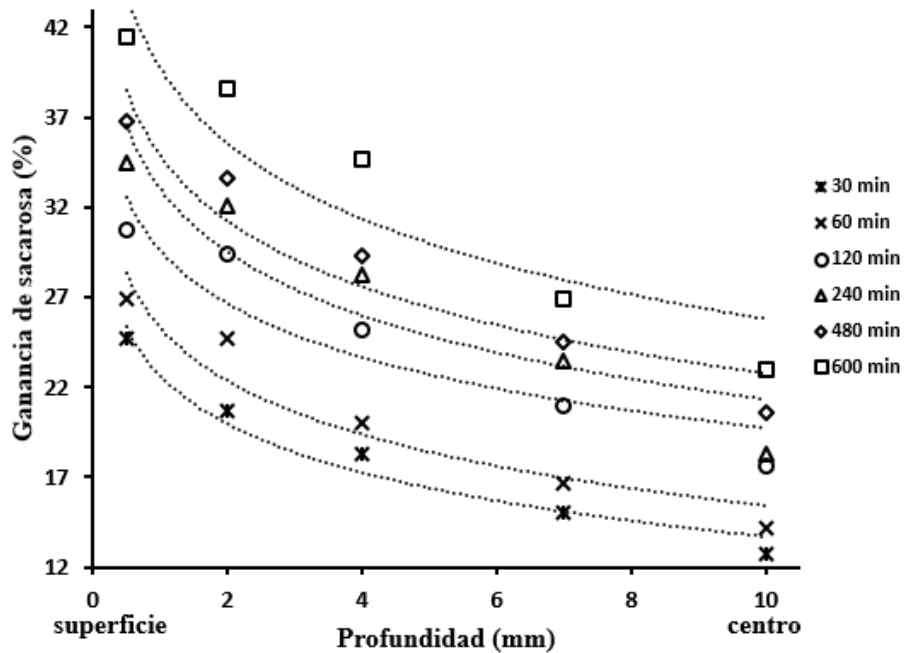


Figura 4.13. Ganancia de sacarosa de las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

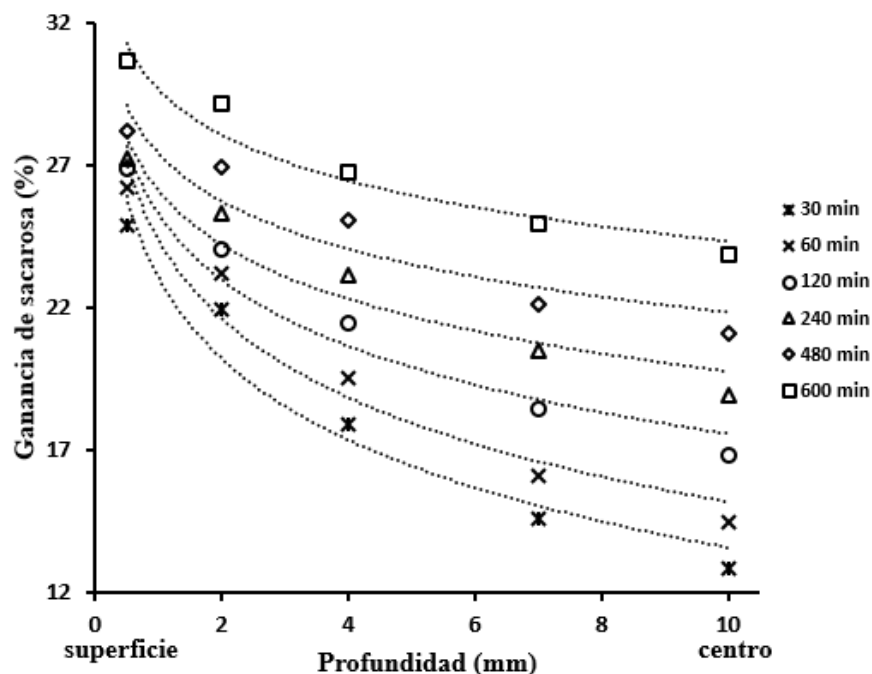


Figura 4.14. Ganancia de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

La regresión entre la ganancia de sacarosa ($GSac$) y la profundidad de corte (δ) de las muestras tratadas a 50 °C-30 °Brix y 50 °C-50 °Brix ($r^2 = 0.99$) se presenta en la tabla 4.9. Mediante las ecuaciones presentadas se puede calcular la ganancia de sacarosa en función de la profundidad de corte de la muestra osmodeshidratada. Estas ecuaciones son útiles para procesos de deshidratación osmótica donde se empleen condiciones experimentales similares a las consideradas en este estudio.

Tabla 4.9. Análisis estadístico de la ganancia absoluta de sacarosa en la matriz sólida de las muestras.

Tratamientos	Ecuaciones	r^2	P-valor
50 °C-50°Brix	$GSac = -4.999 \ln(\delta) + 25.605$	0.99	$P < 0.01$
50 °C-30°Brix	$GSac = -5.364 \ln(\delta) + 25.211$	0.99	$P < 0.01$

Por otra parte, la ganancia de sacarosa aumentó en función del tiempo de deshidratación. El estudio cinético de la ganancia de sacarosa reveló pequeñas diferencias entre los tiempos analizados ($\alpha \leq 0.05$). La ganancia de sacarosa fue mayor en las capas cercanas a la superficie ($\delta = 0.5, 2, 4 \text{ mm}$) en relación al centro ($\delta = 10 \text{ mm}$) de la muestra en todos los intervalos de tiempo analizados. Esta tendencia se mantuvo hasta el final del tratamiento

osmótico. Los perfiles de ganancia de sacarosa mostraron variación en todas las profundidades de la muestra estudiadas durante los 600 minutos que duró el tratamiento. Los resultados de ganancia de sacarosa obtenidos coinciden con los encontrados por Mazzanti et al. (2000) en DO de cilindros de manzana y Ramallo et al. (2005) en DO de hojuelas de piña.

La ganancia de sacarosa significativamente mayor en las capas de la superficie en comparación con el centro de la muestra ($\alpha < 0.01$), sugiere la presencia de mecanismos diferente a la difusión en la transferencia de solutos en el tejido vegetal. La tendencia descrita en los perfiles de ganancia de sacarosa a diferentes profundidades dentro de la matriz sólida del alimento, permitirá estudiar el transporte de solutos como una suma de fenómenos, considerando el comportamiento de los sólidos en las dos áreas de transferencia claves dentro del alimento: la superficie y el centro.

Los perfiles de contenido de humedad (figuras 4.8 y 4.9) muestran que el más bajo contenido de humedad en las muestras se presentó en el espesor desde la superficie hasta los 4 mm de profundidad. Por su parte, la mayor ganancia de sacarosa (figuras 4.13 y 4.14) se observó en las capas 0.5-3 mm de profundidad (cercanas a la superficie). Si consideramos que en el espesor desde la superficie hasta los 4 mm es donde se refleja la mayor pérdida de agua y la mayor ganancia del soluto, podríamos concluir que en el proceso de DO el transporte de solutos en el tejido vegetal no es independiente de la migración del agua contenida en la estructura celular. De esto se deriva que la concentración de sacarosa es superior en la superficie del alimento no solamente debido a migración del soluto osmótico en el tejido vegetal, sino también por la pérdida de agua en dicha región. En el proceso de DO la salida de agua en la matriz sólida del alimento comienza en la superficie. Inicialmente sale el agua libre ubicada en los espacios extracelulares e intracelulares y el soluto de la solución osmótica que se transporta hacia el alimento se deposita en los espacios libres dejados por el agua, acumulándose mayormente en las áreas cercanas a la superficie.

4.9 Análisis de la transferencia de los solutos de la solución osmótica en la estructura vegetal del alimento.

4.9.1 Concentración de los componentes de la stevia: esteviósido y rebaudiósido A en el tejido vegetal.

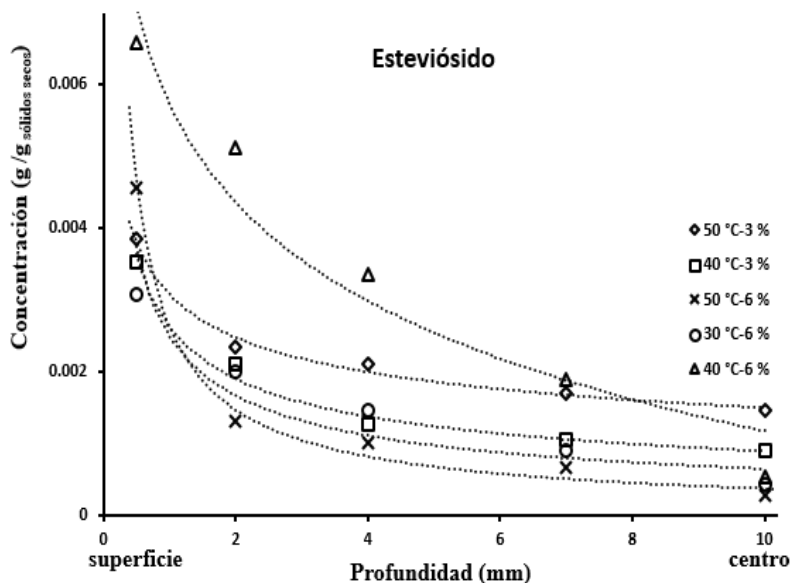
En la figura 4.15 se aprecian los perfiles de concentración de esteviósido y rebaudiósido A en las muestras deshidratadas en soluciones de stevia. El análisis de la concentración de los analitos estudiados (esteviósido y rebaudiósido A) en diferentes profundidades de la matriz vegetal arrojó diferencias significativas en la retención de los analitos en la superficie y el centro de las muestras. La mayor retención de compuestos se encontró en las capas de la superficie (0.5-4 mm de profundidad) en relación al centro (10 mm) con $\alpha < 0.01$. Una tendencia similar describió la concentración de sacarosa en el material.

La temperatura y la concentración de la solución osmótica presentaron un efecto evidente sobre la retención de los analitos en la estructura vegetal. No obstante, la influencia de la temperatura fue significativamente mayor en relación a la concentración ($P < 0.01$). El incremento de la temperatura de la solución osmótica implica un aumento de la movilidad de

las moléculas del medio osmótico. Por consiguiente, cuanto mayor sea la temperatura del fluido mayor será el flujo de solutos que migra hacia el tejido vegetal, lo que resulta en un incremento de la concentración del analito retenido en la matriz sólida del alimento.

La concentración de rebaudiósido A retenido en el tejido vegetal fue 41 % superior que la concentración de esteviósido encontrada (figura 4.15). Tomando en cuenta la concentración inicial de esteviósido y rebaudiósido A en la solución de stevia, el esteviósido se encuentra en mayor cantidad en la solución que el rebaudiósido A. En este contexto, se esperaría que la concentración de esteviósido retenido en el alimento fuera superior, pero los resultados experimentales muestran lo contrario.

Jooken et al. (2012) determinaron la concentración de glucósidos de esteviol en extractos de hojas de stevia frescas y sometidas a procesos de secado. Los resultados obtenidos por estos autores revelaron en el extracto de hojas frescas la concentración de esteviósido era mayor que la concentración de rebaudiósido A. Sin embargo, posterior al secado la concentración de esteviósido disminuyó significativamente siendo menor a la concentración de rebaudiósido A obtenida. La excesiva disminución del esteviósido está dada por la degradación que sufren algunos glucósidos como el esteviósido cuando se someten a tratamientos térmicos. La pérdida de esteviósido pudiera explicarse debido a la hidrólisis que experimentan las moléculas de glucosas unidas a la molécula del esteviósido frente a condiciones térmicas. Otros autores como Laborde et al., (2015) plantearon que la degradación del esteviósido ocurre debido a es un compuesto que presenta menor resistencia a los cambios de pH y de temperatura que el rebaudiósido A.



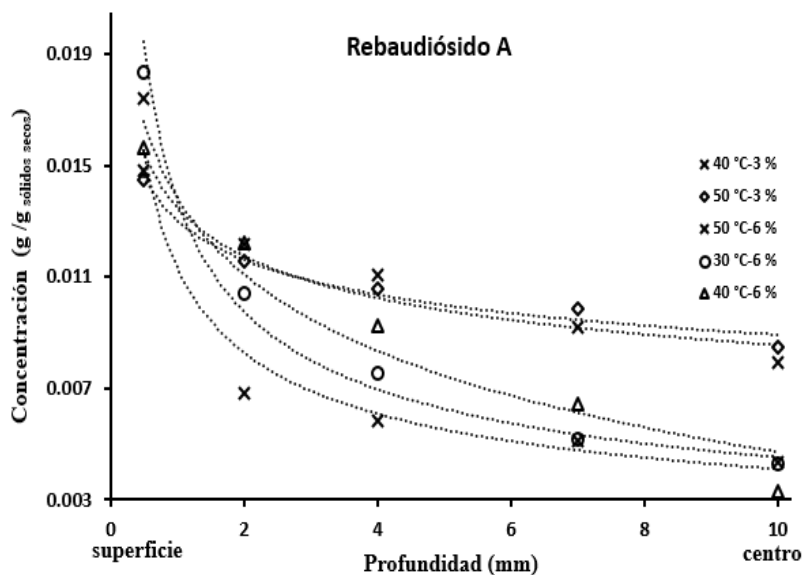


Figura 4.15. Perfiles de concentración de esteviósido y rebaudiósido A en muestras tratadas en solución osmótica de stevia.

En esta investigación, para el proceso de DO en solución de stevia se emplearon temperaturas entre 30-50 °C. Las soluciones osmóticas fueron calentadas hasta alcanzar la temperatura de operación antes de añadir las muestras. En este sentido, el calentamiento de la solución hasta 50°C pudiera inducir la degradación del esteviósido en la solución osmótica, provocando una disminución de la concentración de esteviósido presente inicialmente en la solución. Por otra parte, cuando las muestras se sumergen en la solución osmótica, el medio líquido favorece la rápida transferencia de calor en el alimento, por lo que, la temperatura de la muestra se iguala a la temperatura de la solución osmótica casi instantáneamente en un período 20-30 minutos (figura 4.1). El rápido incremento de la temperatura en el interior de las muestras durante el tratamiento osmótico pudiera provocar la disminución del esteviósido que se transfiere en el material, lo que justificaría la baja concentración del analito en el alimento.

Tabla 4.10. Concentración de esteviósido y rebaudiósido A en los extractos de stevia utilizados como solución osmótica en la DO de las muestras.

Concentración de la solución osmótica de stevia (%)	Analito	Concentración del analito en la solución de stevia (g analito/gss)
3	esteviósido	0.1810
6	esteviósido	0.2203
3	rebaudiósido A	0.1405
6	rebaudiósido A	0.1803

La concentración de esteviósido y rebaudiósido A para cada solución osmótica utilizada fue determinada (tabla 4.10). La concentración de los analitos determinada se utilizó para calcular la concentración de stevia en las muestras osmodeshidratadas en función de la profundidad de penetración del soluto (figura 4.16).

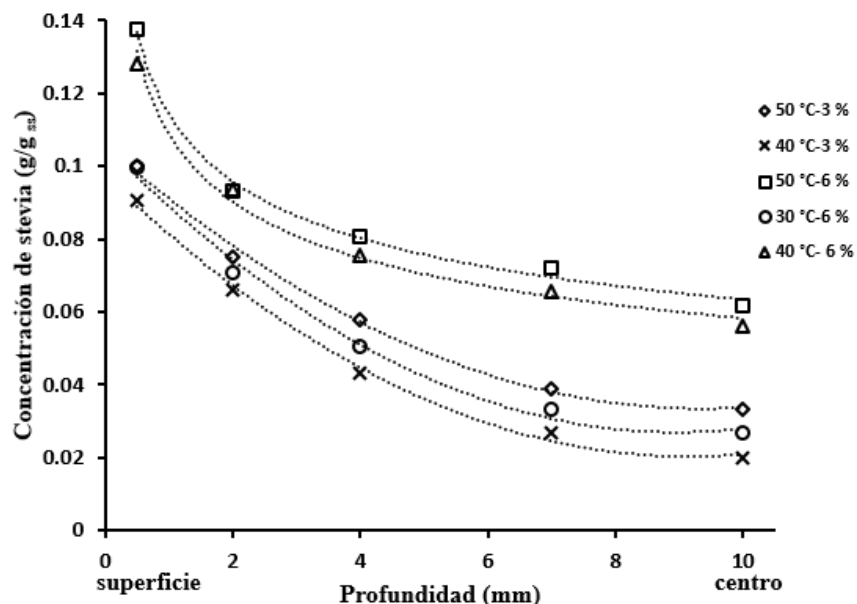


Figura 4.16. Concentración de stevia durante los tratamientos osmóticos: 50°-3 %, 50°-6 %, 30°-6 %, 40°-6 %, 40°-3 %.

Los perfiles de concentración de stevia mostraron una tendencia similar a los de sacarosa (figura 4.16). La concentración de stevia en la muestra se incrementó entre 0-3 mm de profundidad en relación a las capas de 8-10 mm. La mayor concentración de la solución osmótica (6 %) estimuló el aumento de la concentración de stevia en las muestras tratadas. Por lo que, de manera similar a otros agentes osmóticos el incremento de la concentración de la solución de stevia fue la fuerza impulsora que propició el flujo de los solutos en el tejido vegetal. El efecto de la concentración de la solución osmótica ha sido reportado en otras investigaciones que han utilizado agentes osmóticos diferentes al extracto de hojas de stevia (Beaudry 2001; Fito et al., 2001; Piotrowski et al., 2004; Huu 2009). Los resultados obtenidos permiten demostrar que el transporte de solutos de la stevia como agente describe una tendencia similar que cuando se utilizan sacáridos como la sacarosa. Por esta razón, la stevia puede ser empleada como solución osmótica ya que presenta una tendencia similar a otros solutos usados comúnmente en la DO de frutas.

4.9.2 Concentración de sacarosa en el tejido vegetal de la manzana.

El transporte de solutos en la matriz sólida del alimento es un fenómeno más complejo que la transferencia de agua. La migración de los solutos del medio osmótico en el tejido vegetal depende de las propiedades del medio osmótico (temperatura, concentración, viscosidad,

velocidad de agitación) y de las propiedades estructurales y de transporte del alimento (densidad, porosidad, tortuosidad, transporte transmembrana).

Las figuras 4.17 y 4.18 muestran los perfiles de concentración de sacarosa en función de la profundidad de penetración del soluto.

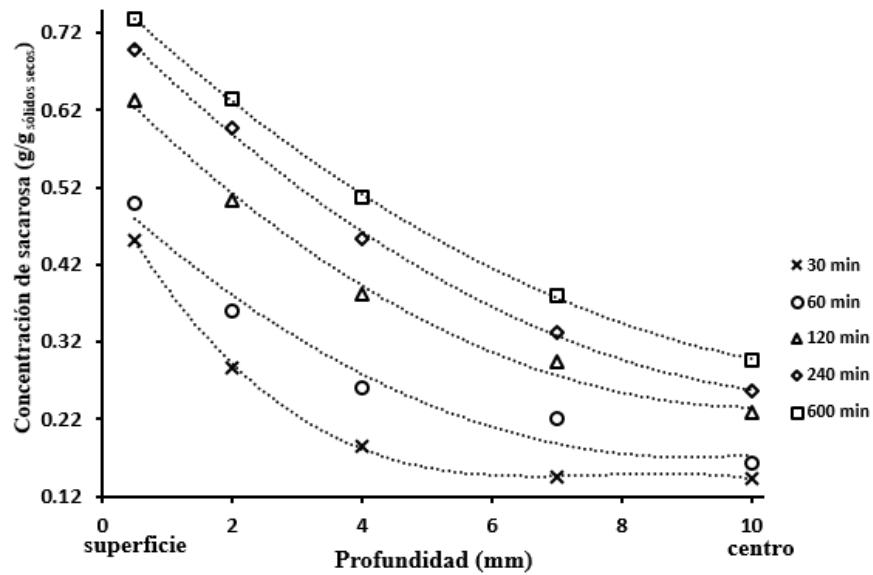


Figura 4.17. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

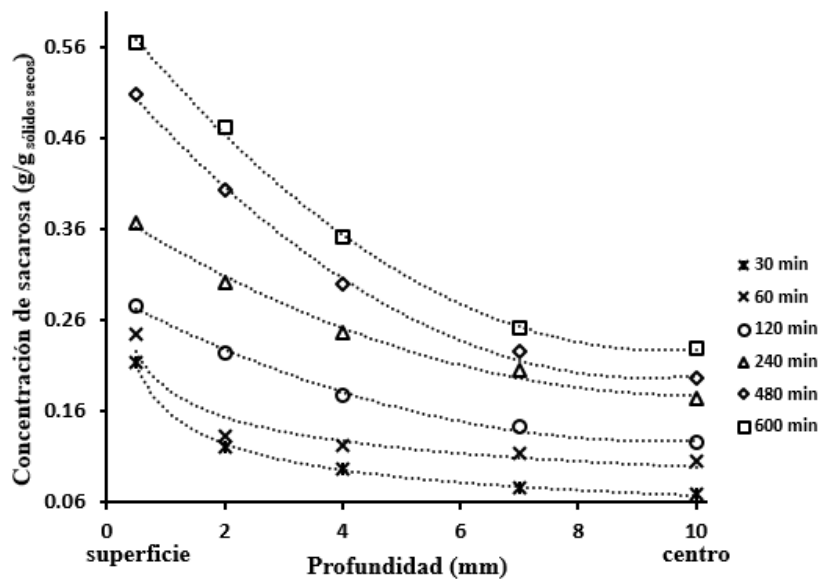


Figura 4.18. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

La distribución de la concentración de sacarosa en las muestras presentó una tendencia similar a la obtenida en las muestras tratadas en stevia. La concentración de sacarosa fue significativamente mayor en profundidades cercanas a la superficie (0 – 3 mm) en relación al centro (8 – 10 mm) de la muestra en todas las condiciones evaluadas ($\alpha < 0.01$).

La concentración de la solución osmótica influyó significativamente en la migración de la sacarosa en la matriz vegetal ($P < 0.01$). El incremento de la concentración del medio osmótico a 50 °Brix provocó un aumento en la retención de sacarosa en la superficie de la muestra hasta un 40 % superior que la alcanzada con la concentración de 30 °Brix. El efecto de la concentración de la solución sobre la retención de los solutos de la solución osmótica en el alimento ha sido reportado en otras investigaciones (Mazzanti 2000; Ramallo y Mascheroni 2005; Huu et al., 2009; Zuñiga et al., 2011). El aumento en la concentración de la solución osmótica implica un incremento en la fuerza impulsora causado por la diferencia de concentración entre el medio externo y el alimento. Por ende, cuanto mayor sea la concentración del medio osmótico mayor será el flujo de que penetra en la matriz sólida del alimento.

Por otra parte, la impregnación de solutos durante la DO de alimentos vegetales en soluciones osmóticas altamente concentradas ha sido verificada. A altas concentraciones de la solución osmótica (superiores a los 40 °Brix), la retención de los sólidos de la solución osmótica en las capas cercanas a la interfaz es mucho más evidente que cuando se utilizan bajas concentraciones de la solución osmótica. Tres posibles perspectivas han sido utilizadas para explicar la impregnación de los solutos en la superficie del alimento. La primera explicación está asociada al incremento de la viscosidad de la solución con el aumento de la concentración del medio osmótico. La segunda está basada en la diferencia de concentración como fuerza impulsora que genera un gradiente de potencial químico en la estructura celular vegetal. El potencial químico induce un flujo másico de agua de volumen mayor que se opone a la penetración del soluto y ralentiza el avance del soluto. La tercera explicación está relacionada con la formación de una capa exterior de soluto que interfiere con los gradientes de concentración a través de la interfaz muestra-solución osmótica y actúa como una barrera contra la transferencia del soluto.

Los perfiles de concentración de sacarosa mostraron variación en todas las profundidades de la muestra estudiada durante los 600 minutos que duró la DO. La concentración de sacarosa en el centro de la muestra fue superior a la concentración del azúcar en la manzana fresca ($0.085 \pm 0.003 \text{ g}_{\text{sacarosa}}/\text{g}_{\text{ss}}$). Esto sugiere que una parte del soluto de la solución osmótica difunde hasta el centro de la muestra, aunque en menor cuantía en relación a la concentración de sacarosa retenida en la superficie del material. Los resultados obtenidos en esta investigación difieren de los reportados por Mazzanti (2002) y Ramallo et al., (2005) quienes también analizaron los perfiles de penetración del soluto durante la DO de frutas tratadas osmóticamente en solución de sacarosa.

Mazzanti et al. (2002) estudió la profundidad de penetración de la sacarosa en cilindros de manzana de 7.5 cm de largo por 2 cm de diámetro. Para el estudio realizó tres cortes en las muestras de 0.75 mm de espesor desde la superficie hasta una profundidad aproximada de 3 mm y determinó la concentración de soluto en cada corte. Como resultado reportó que todo el volumen de solutos de la solución osmótica que penetró en el alimento quedó retenido en

la superficie de las muestras a profundidades entre 2 y 3 mm y que en el centro de la muestra la concentración de la sacarosa era igual a la concentración de sacarosa de la manzana fresca. A diferencia del trabajo de Mazzanti (2000) donde solo se analiza la concentración de sacarosa en tres puntos ubicados en la superficie de la muestra y se asume que la concentración del soluto en el centro del alimento no cambia durante la DO, en este trabajo se determina la concentración de sacarosa en 5 puntos o profundidades dentro de la muestra que abarcan el área desde la superficie hasta el centro del material. El análisis de la concentración del soluto en 5 profundidades considerando el centro del alimento permitió: 1) calcular con exactitud la concentración de las moléculas de sacarosa que se impregnan en la superficie y de las que logran difundir hasta el centro de la muestra). Establecer perfiles de distribución de la sacarosa en toda el área longitudinal de la muestra utilizando valores reales de la experimentación. Estos perfiles permiten relacionar las particularidades del transporte del soluto dentro de la matriz sólida de la muestra con la presencia de diferentes fenómenos de transporte. En este contexto, la alta concentración de sacarosa en la superficie de la muestra pudiera explicarse en base al fenómeno de impregnación, mientras que, por otra parte, el fenómeno de difusión molecular podría ser el responsable de la transferencia de solutos en el centro del alimento. Adicionalmente, el estudio de la concentración de sacarosa en 5 puntos de la muestra aporta un número de mediciones consistente para la identificación de mecanismos de transporte mediante la validación de modelos fenomenológicos de transferencia de masa utilizando los datos experimentales.

Ramallo et al., (2005) presentaron perfiles de concentración de sacarosa en rebanadas de piña de 1 cm de espesor. Para el análisis de la distribución de sacarosa en las muestras realizó 4 cortes de 1 mm en el área desde la superficie hasta el centro y calculó la concentración del azúcar en cada corte. Durante el estudio observó que la sacarosa proveniente del medio osmótico se depositó entre 2-3 mm de profundidad y que la concentración del soluto en el centro de la muestra no cambió durante el tiempo de estudio. Los resultados reportados por Ramallo et al., (2005) están sujetos a un estudio de distribución del soluto osmótico únicamente en la primera etapa del tratamiento osmótico (150 minutos \approx 2.30 horas) para un proceso de DO que tuvo un tiempo total de 600 minutos (10 horas). Por otro lado, en este trabajo de investigación se realizó el estudio cinético de la concentración de sacarosa en 5 profundidades de la muestra y de manera continua durante las 10 horas que tardó el tratamiento osmótico. El análisis de la distribución del soluto durante todo el proceso permitió analizar la tendencia descrita en los perfiles de concentración de la sacarosa dentro del tejido vegetal en todas las etapas de la DO.

La regresión entre la concentración de sacarosa (C_{sac}) y la profundidad de corte (δ) de las muestras tratadas a 50 °C-30 °Brix y 50 °C-50 °Brix ($r^2 = 0.98$ y 0.99) se presenta en la tabla 4.11. Mediante las ecuaciones presentadas se puede calcular la concentración de sacarosa en función de la profundidad de corte de la muestra osmodeshidratada. Estas ecuaciones son útiles para procesos de DO con condiciones de operación similares a las empleadas en esta investigación.

Tabla 4.11. Análisis estadístico de la concentración de sacarosa en la matriz sólida de las muestras.

Tratamientos	Ecuaciones	r ²	P-valor
50 °C-50°Brix	$C_{sac} = 0.0024 * \delta^2 - 0.0682 * \delta + 0.7672$	0.99	P < 0.01
50 °C-30°Brix	$C_{sac} = 0.0040 * \delta^2 - 0.0699 * \delta + 0.5322$	0.98	P < 0.01

El comportamiento cinético de la concentración de la solución de sacarosa en el tiempo de duración de la DO se presenta en las figuras 4.19 y 4.20. La concentración de sacarosa en las muestras aumentó durante el tiempo de deshidratación. En la primera etapa del tratamiento osmótico (120 min \approx 2 h) se aprecia un incremento significativo de la concentración de sacarosa en el material. Posterior a este tiempo, la tasa de transporte de sacarosa aumenta progresivamente hasta mantenerse casi constante. El incremento de la concentración de solutos en las muestras es más significativo en las profundidades entre 0-2 mm (zona cercana a la interfaz). En el centro del alimento (7-10 mm) el aumento de la concentración de sacarosa en el tiempo es menos notable.

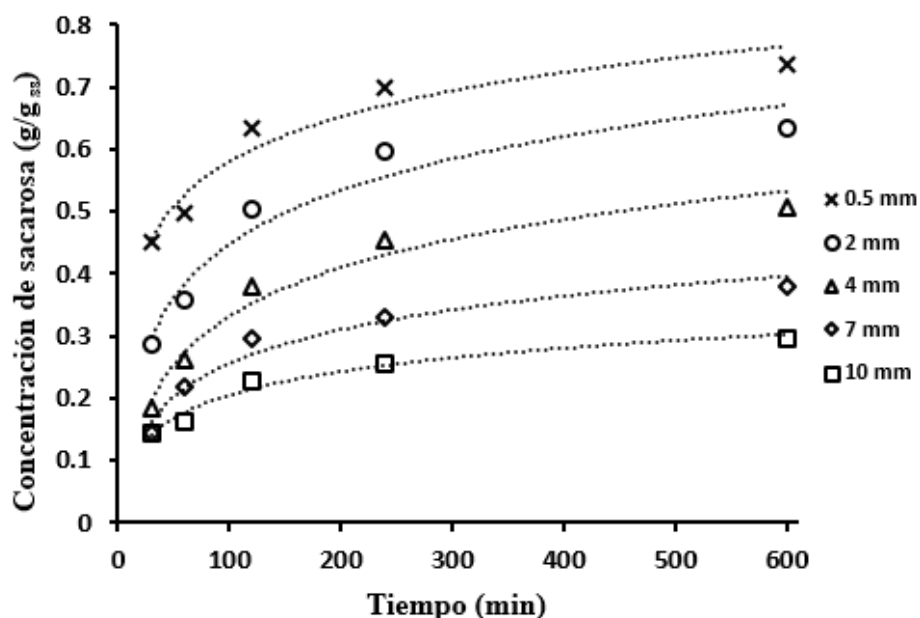


Figura 4.19. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

El comportamiento descrito en los perfiles de concentración de sacarosa en las muestras, permite apreciar el espesor de la capa de impregnación del soluto en el material a los 2 mm de profundidad. Según se observa en la figura 4.15, la mayor retención de stevia se refleja a los 2 mm de espesor aproximadamente para todos los tratamientos de DO estudiados.

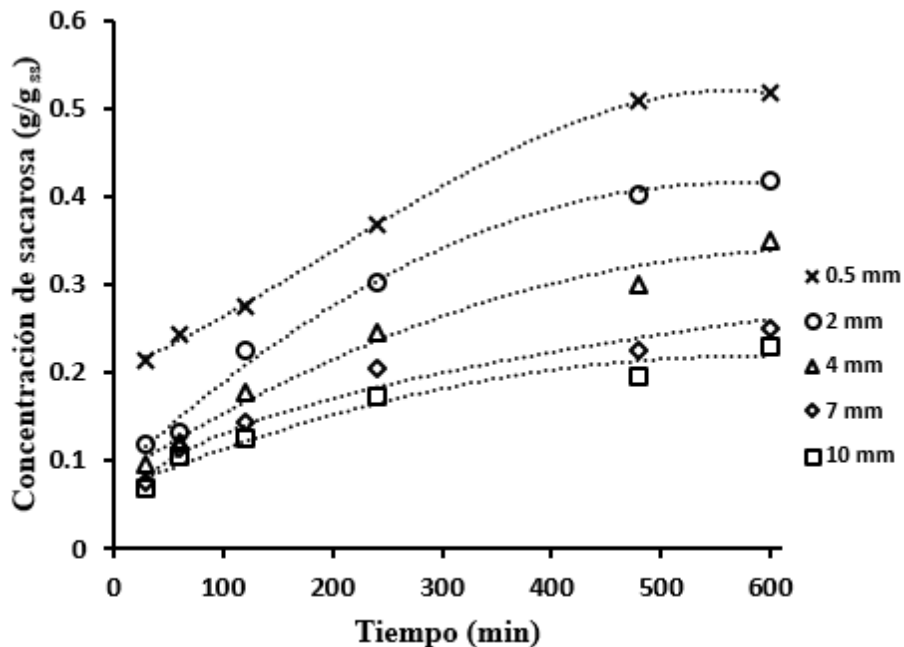


Figura 4.20. Concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Resulta evidente que la mayor concentración de soluto en las muestras tratadas en solución osmótica de sacarosa se ubica en las profundidades cercanas a la superficie. El comportamiento descrito por los solutos sugiere que otros mecanismos en adición a la difusión están implicados en la migración de la solución osmótica en la matriz sólida del alimento. La impregnación es un mecanismo de superficie que podría explicar el transporte de solutos en la DO de matrices vegetales. Sus principios y ecuaciones pudieran ser aplicables al estudio del transporte de solutos, basados en la perspectiva de que la mayor cantidad de los solutos de la solución osmótica quedan retenidos en la superficie de la muestra.

4.9.3 Concentración de sacarosa y contenido de humedad en la superficie de la muestra.

La transferencia de agua y la distribución de solutos en la matriz sólida del material es fundamental para el modelado del proceso de DO de una manera eficiente, así como para la comprensión de los mecanismos involucrados. Múltiples evidencias revelan que, en los estudios del transporte de materia en DO, la migración del agua y el transporte de los solutos dentro del alimento se analizan de manera independiente.

En este trabajo se analizó el comportamiento de la pérdida de humedad (figuras 4.8 y 4.9) y de la distribución de la sacarosa (figuras 4.17 y 4.18) y se determinó la relación existente en la transferencia de ambos componentes durante el tratamiento osmótico. Los perfiles de contenido de humedad revelan que la mayor pérdida de humedad en las muestras se encontró

en el espesor desde la superficie hasta los 2 mm de profundidad. En relación a la distribución de los solutos, la mayor concentración de sacarosa se observó en las profundidades de 0.5 y 2 mm (cercanas a la superficie). Estos resultados indican que la migración de los solutos no es independiente de la transferencia de agua y que la zona cercana a la superficie de la muestra (0-2 mm de profundidad) es el área crítica para la transferencia de masa en el alimento, ya que en ésta se produce la mayor salida de agua de la estructura celular y la mayor retención de los solutos.

La regresión lineal entre los resultados experimentales de la concentración de sacarosa y el contenido de humedad durante la DO de las muestras se presenta en las figuras 4.21 y 4.22.

El ajuste se realizó con los datos de concentración de sacarosa y contenido de humedad obtenidos en la zona crítica para el transporte de materia dentro del alimento (0-2 mm de profundidad). Las gráficas de concentración de sacarosa versus contenido de humedad se ajustan a una función lineal en todos los tratamientos aplicados, mostrando una relación fuerte ($P < 0.01$, $r^2 = 0.97$ y 0.98) entre ambas variables.

De estos resultados encontrados, se deriva que el transporte del soluto osmótico en la superficie de la muestra es una función de la pérdida de humedad en esta área del material. Por lo que, la impregnación del soluto osmótico en la zona cercana a la interfaz no depende solamente de la influencia de las propiedades de la solución osmótica en la migración de los sólidos, sino que es en gran medida una consecuencia de la tasa de agua que se transfiere desde el alimento.

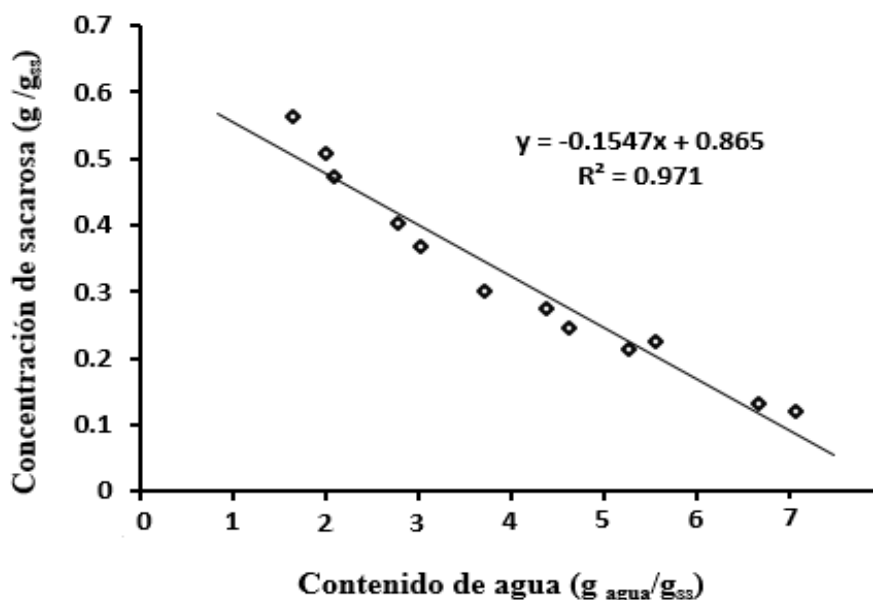


Figura 4.21. Concentración de sacarosa versus el contenido de humedad en la superficie de la muestra (0-2 mm de profundidad) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

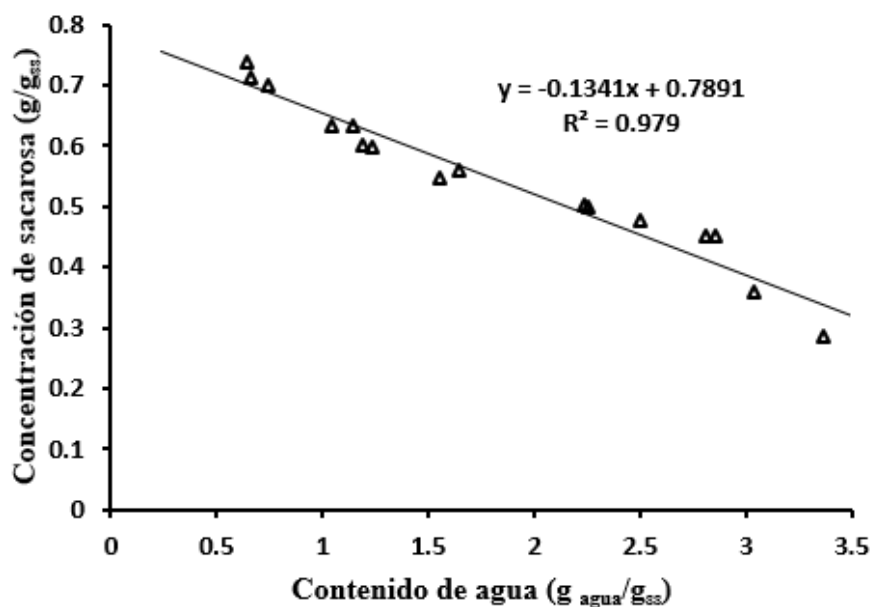


Figura 4.22. Concentración de sacarosa versus el contenido de humedad en la superficie de la muestra (0-2 mm de profundidad) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

4.9.4 Comparación de los perfiles de concentración de los solutos en las muestras tratadas en soluciones osmóticas de sacarosa y stevia.

La sacarosa es un azúcar que está presente de manera natural en la manzana. La concentración de sacarosa en la manzana fresca es de 0.085 ± 0.003 . La sacarosa es el agente osmótico más utilizado para la DO de frutas, ya que su presencia en el tejido vegetal favorece el gradiente de concentración entre el medio osmótico y el alimento, mejorando la tasa de transferencia de materia en el proceso. Sin embargo, el creciente interés en obtener frutas osmodeshidratadas más saludables ha resultado en el estudio de la funcionalidad de otros compuestos como los alcoholes polihídricos que son carbohidratos de baja de digestión y los edulcorantes naturales como la stevia, para ser usados como agentes osmóticos en procesos de DO (Cichowska et al., 2019).

Las figuras 4.23, 4.24 y 4.25 muestran los perfiles de concentración de solutos en las muestras tratadas en soluciones de stevia y sacarosa. Como se observa en las figuras los valores más altos de concentración del soluto osmótico se alcanzaron en las muestras tratadas en sacarosa en comparación a las deshidratadas en stevia. Si consideramos la concentración de stevia se determinó a partir de la concentración de esteviósido y rebaudiósido A en las muestras, la concentración molar de los compuestos podría aclarar las diferencias en la retención ambos agentes osmóticos en el tejido vegetal. La solución osmótica de sacarosa empleada presentó una concentración molar de 2.48 molar, equivalente a 14.92×10^{23} moléculas de sacarosa

presentes en la solución. Por su parte, la solución osmótica de stevia tuvo una concentración molar de esteviósido de 0.006 molar (0.036×10^{23} moléculas de esteviósido) y de rebaudiósido A de 0.0043 molar (0.025×10^{23} moléculas de rebaudiósido A). Con base a lo anterior, cabe notar que el número de moléculas presentes en la solución de sacarosa es superior al número de moléculas de esteviósido y rebaudiósido A en la solución de stevia. La cantidad de moléculas contenidas en ambos agentes osmóticos pudieran explicar las diferencias de orden de magnitud de la concentración de sacarosa en comparación con la concentración de los compuestos de la stevia.

Sin embargo, a pesar de la diferencia de la retención de los solutos en las muestras con ambos medios osmóticos, la cuantificación de stevia en las muestras deshidratadas demostró que sí se logró enriquecer el alimento con los compuestos presentes en la solución osmótica de stevia.

El estudio del transporte de solutos para ambos agentes osmóticos mostró que la concentración de la solución osmóticas en la muestra incrementó con el tiempo de deshidratación. No obstante, las tendencias descritas en los perfiles de concentración de sacarosa presentan cierta “singularidad” en la primera etapa del proceso (primeros 100 minutos de la DO) (figuras 4.24 y 4.25). Como se observa en la figura, la concentración de sacarosa en las capas de la superficie de la muestra aumenta de forma continua (0.5, 2 y 4 mm). En el centro de la muestra la concentración de sacarosa sufre una ligera disminución en la primera etapa del tratamiento osmótico y posteriormente la ganancia de sacarosa se presenta de manera continua y ascendente.

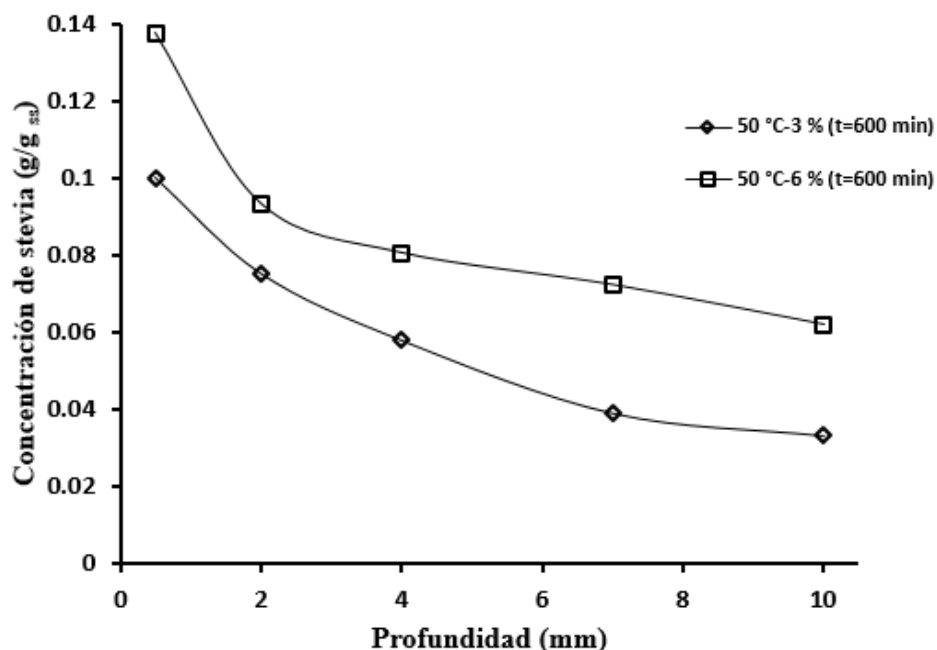


Figura 4.23. Perfiles de concentración de stevia en las muestras durante los tratamientos osmóticos: 50 °C-3 % y 50 °C-6 %.

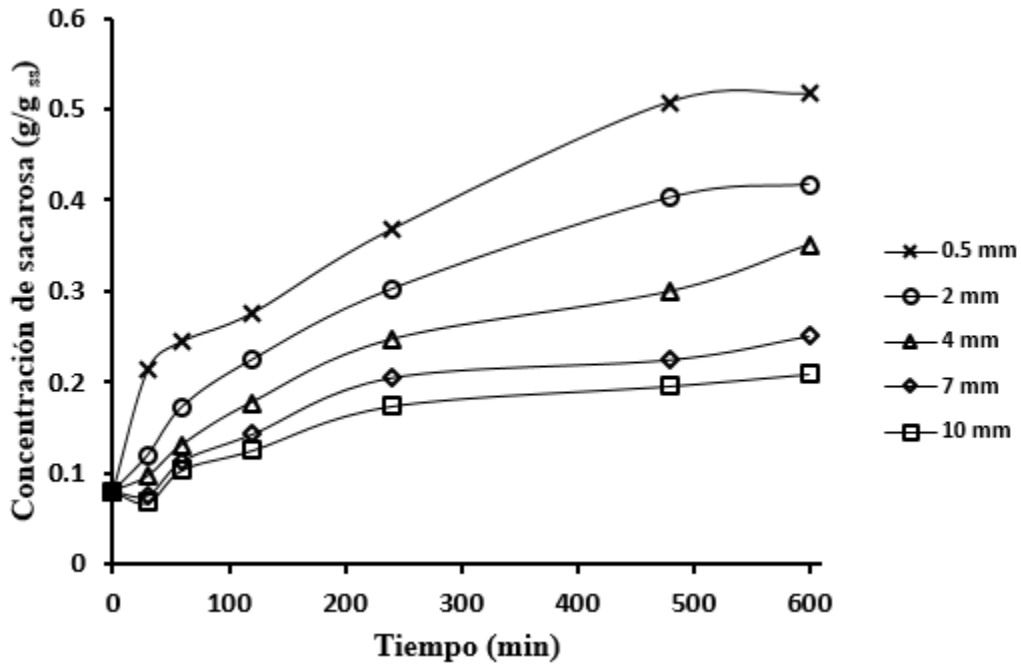


Figura 4.24. Perfiles de concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

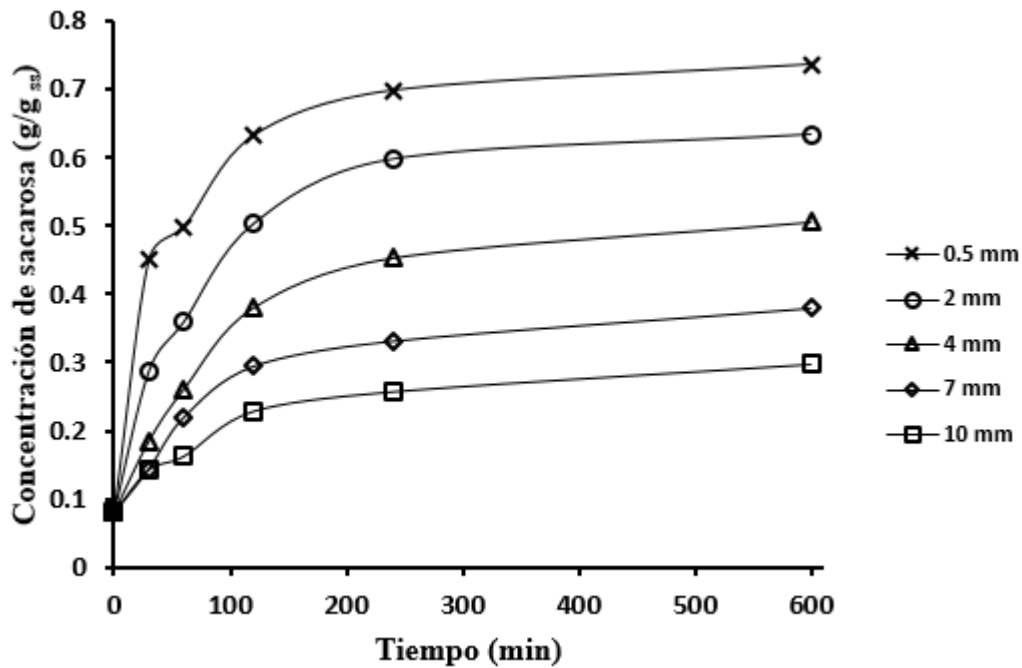


Figura 4.25. Perfiles de concentración de sacarosa en las muestras durante el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

La singularidad descrita por la disminución de la concentración de sacarosa en la matriz vegetal en la primera etapa de la DO, resulta más notorio a los 30 °Brix (figura 4.24) porque a bajas concentraciones de la solución osmótica, la velocidad con la cual se transfieren los componentes es menor y por tanto son mucho más evidentes las interacciones entre los solutos de la solución osmótica y los compuestos de la matriz vegetal.

La disminución de la concentración de sacarosa ha sido reportada por otros autores como Cichowska et al., (2018) y (2019) y Akbarian et al., (2013) en estudios cinéticos de la transferencia de solutos de manera global en la muestra. Estos autores han comparado perfiles de concentración de solutos de sacarosa en el tiempo con perfiles de otros agentes osmóticos como los alcoholes polihídricos y los edulcorantes naturales. Los resultados obtenidos revelan que la disminución de la concentración del soluto en algunos intervalos de tiempo aparece solamente cuando se emplean agentes osmóticos como la sacarosa que se encuentran presentes de manera natural en el alimento. En el caso de otros agentes osmóticos que no están presentes de manera natural en la muestra fresca, los perfiles de concentración de solutos presentan un incremento continuo y progresivo en el tiempo.

En el caso de nuestro estudio, la singularidad se aprecia solamente en las muestras tratadas en solución de sacarosa (figuras 4.24 y 4.25) debido a la presencia del azúcar inicialmente en la muestra fresca. Las muestras tratadas en solución de stevia no presentan esta singularidad debido a que la stevia no está presente en las muestras al inicio del proceso.

4.10 Difusividad de agua y solutos en la estructura vegetal.

Las figuras 4.26 y 4.27 muestra la tendencia de los coeficientes de difusividad de agua y solutos medidos en diferentes profundidades de la muestra desde la superficie hasta el centro de la misma. La solución de Crank a la ley de Fick para placa plana se utilizó para el cálculo de las difusividades de agua y solutos.

Los coeficientes de difusividad de agua y solutos han sido calculados por varios autores (Mazzanti 2000; Ramallo y Mascheroni 2005; Cardoso et al., 2007; Pereira et al., 2017; Cichowska et al., 2019). En estas investigaciones se ha determinado la difusividad global de agua y solutos considerando el área total de la muestra de la muestra. A diferencia de otras investigaciones, en este trabajo se calcularon los coeficientes globales de difusividad de agua y solutos, y se compararon con las difusividades calculadas de manera puntual en 5 profundidades de la muestra (0.5, 2, 4, 7 10 mm). Se analizó el efecto del análisis puntual sobre el orden de magnitud obtenido en los valores de difusividad para cada componente que se transfiere durante la DO (agua y solutos).

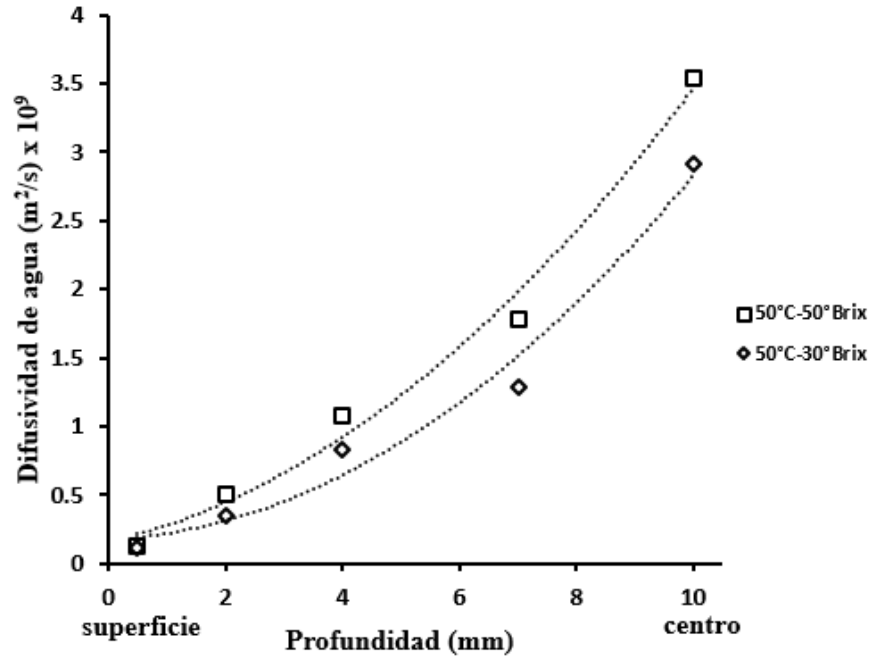


Figura 4.26. Difusividad de agua en las muestras tratadas en solución de sacarosa.

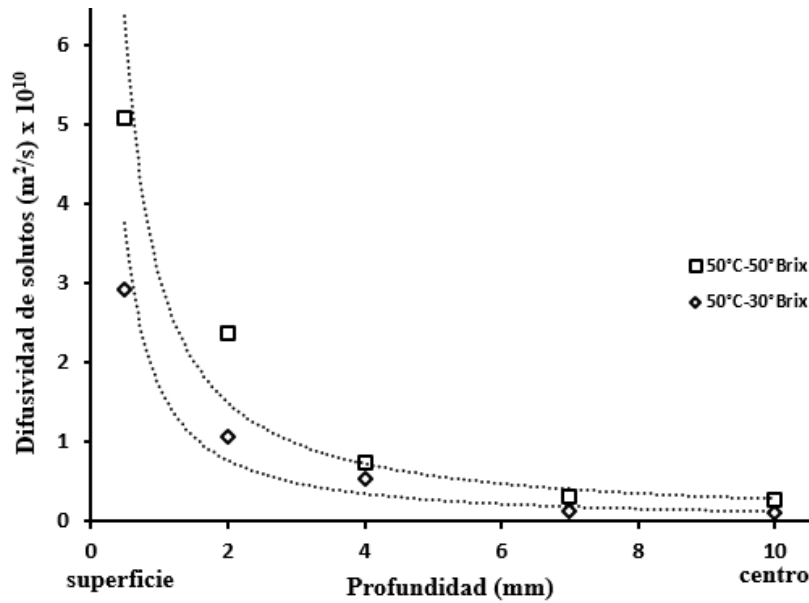


Figura 4.27. Difusividad de solutos en las muestras tratadas en solución de sacarosa.

La tendencia observada en la gráfica de difusividad de agua muestra que los mayores valores en los coeficientes de difusividad de agua se encuentran en el centro de la muestra, siendo consistentes con el área donde se localiza el mayor contenido de humedad en las muestras. La difusividad de agua en la superficie de la muestra fue notablemente bajo (cercano a cero) en todas las condiciones estudiadas. Este resultado está en correspondencia con el hecho de

que la mayor pérdida de agua en la muestra ocurre en la superficie. La diferencia de concentración y el gradiente de potencial químico del agua es el responsable de que se deshidrate inicialmente la capa de células del tejido vegetal cercano a la interfaz y en contacto con el medio osmótico. Posteriormente la diferencia de potencial químico entre el agua de la primera capa y la segunda, provocan la salida del agua de la segunda capa y así sucesivamente. El agua ubicada en el centro de la muestra migra hacia la superficie y la velocidad de transferencia de agua en esta zona se intensifica. Lo que explicaría el incremento del valor del coeficiente de difusión de agua en las capas del centro del alimento.

El coeficiente de difusividad de solutos se incrementa en la superficie de la muestra y disminuye en el centro. Esta tendencia es consistente con el fenómeno de impregnación que experimentan los solutos de la solución osmótica en su transporte en el alimento. La alta concentración de los solutos en la superficie provoca la formación de una capa alrededor de la muestra que actúa como una barrera que restringe la salida y la entrada de los solutos. La difusión de la solución osmótica principalmente en la superficie del alimento podría justificar los altos valores del coeficiente de difusión de solutos en esa área.

La concentración de la solución osmótica influyó en el incremento de la difusividad de agua en el centro de la muestra, mientras que en la superficie el detrimento de la difusividad fue visible en ambos tratamientos. Contrario a la difusividad de agua, el coeficiente de difusividad de solutos fue superior en las profundidades entre 0-2 mm con el aumento de la concentración a 50°Brix. En el centro de la muestra la difusividad de solutos no mostró variación en ninguno de los tratamientos aplicados.

La tabla 4.12 muestra los valores de los coeficientes globales de difusividad de agua y soluto. Al comparar la difusividad global efectiva (tabla 4.12) con la difusividad efectiva puntual (figuras 4.26 y 4.27) se observó que los coeficientes globales de difusividad de agua y solutos presentaron el mismo orden de magnitud, mientras que, la difusividad puntual de agua y solutos poseen diferentes órdenes de magnitud.

Tabla 4.12. Difusividad efectiva de agua (D_w) y solutos (D_s) promedio en muestras de manzana tratadas en solución de sacarosa.

Tratamientos (OD)	$D_w * 10^{-10} (m^2/s)$	$D_s * 10^{-10} (m^2/s)$
50°C - 30°Bx	8.50 ± 0.12	4.58 ± 0.2
30°C - 50°Bx	7.44 ± 0.14	2.70 ± 0.18
30°C - 30°Bx	5.72 ± 0.17	3.09±0.16
50°C - 50°Bx	12.0 ± 0.15	4.01 ± 0.15
40°C - 50°Bx	9.87 ± 0.1	3.43 ± 0.17

El orden de magnitud de los valores de difusividad global coinciden con los obtenidos por otros autores como: Fito et al., 2001; Bilbao (2002); Contreras (2006); Sluka et al., (2014) y se encuentran dentro del rango de 10^{-10} y 10^{-11} m²/s. Sin embargo, difieren de los resultados encontrados en el estudio puntual de la difusividad de agua y solutos. Los valores del coeficiente puntual de difusión de agua son del orden de 10^{-9} m²/s y los coeficientes de difusión de solutos del orden de 10^{-10} m²/s.

La obtención de coeficientes de difusividad de agua y solutos con diferente orden de magnitud está en correspondencia con la teoría de difusión de moléculas orgánicas en soluciones acuosas, donde el coeficiente de difusión de agua debe de ser menor en uno o dos órdenes de magnitud que el de la sacarosa en un mismo tipo de solución (Ekdawi Sever et al., 2003; Marshall et al., 2016). Este comportamiento es consistente también con los principios del mecanismo de difusión molecular, que plantea la necesidad de una correspondencia entre el valor de la difusividad y las propiedades de transporte de los componentes que se difunden.

El diseño de los experimentos desarrollados en este trabajo para determinar los coeficientes de difusividad de agua y solutos en diferentes profundidades dentro del tejido, resultó ser una herramienta útil para estimar la difusividad de los componentes a pesar de los supuestos de homogeneidad del material y de la obtención de coeficientes de difusión de agua y solutos constantes dentro del alimento que limitan a la solución matemática.

4.11 Volumen y densidad real anhidra en la manzana osmodeshidratada.

La figura 28 muestra el cambio del volumen en el tejido de manzana osmodeshidratada. Puesto que el volumen está relacionado con la cantidad de agua contenida en la estructura celular del alimento, el valor del volumen es superior en el centro del material donde el contenido de humedad es mayor y la concentración del soluto es menor. La depreciación del volumen en la superficie del material pudiera estar relacionada con el incremento de la concentración del soluto en la superficie (impregnación) y la pérdida de agua en esta zona. El flujo de agua en la superficie de la manzana provoca el colapso y la ruptura celular que se analizará más adelante mediante imágenes de microscopía que ilustran los cambios estructurales en la zona activa de deshidratación.

El volumen en el tejido de manzana (figura 4.28) tiene una relación con el contenido de humedad (figuras 4.8 y 4.9). Dicha relación puede explicar la disminución del volumen de la fruta en la superficie debido a la presión interna en los espacios extra e intracelulares del flujo másico que agua del alimento que migra hacia la solución osmótica y a la saturación del área superficial del tejido debido a la impregnación de los solutos que provoca fenómenos de deformación- relajación en la matriz de la pared celular y en la capa externa de la membrana. La relación entre el volumen y el contenido de agua en DO de alimentos vegetales ha sido verificada por Nuñez Santiago et al., 2004 y Mayor et al., 2008.

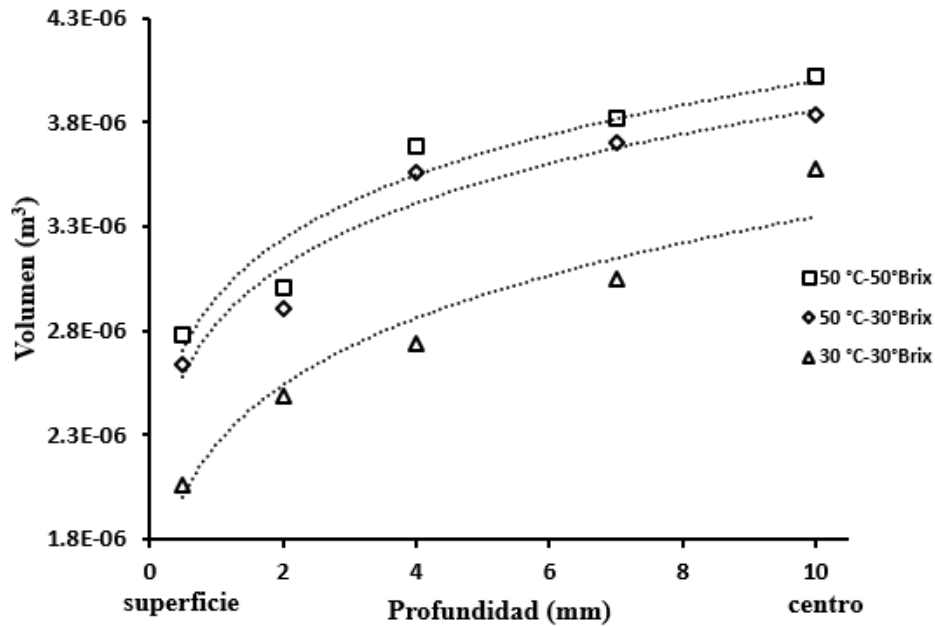


Figure 4.28. Volumen del tejido de manzana tratada en solución de sacarosa.

La DO es un proceso transferencia multicomponente de agua y solutos en el tejido del alimento y en la solución osmótica externa que rodea al material. Es por ello, que la densidad real anhidra dentro de la manzana se calculó utilizando las ecuaciones de densidad real anhidra para mezclas de compuestos en un material sólidos (figura 4.29). La densidad real anhidra se define como el cociente de masa sobre el volumen de una muestra, sin considerar los poros. Como se observa la densidad real es mayor en la superficie de la manzana en relación al centro (0 superficie, 10 mm centro de la muestra). Los mayores valores de densidad real anhidra se encuentran a profundidades de 0 hasta 4 mm de espesor y más cercano al centro del material esta propiedad es mucho menor. La zona de mayor concentración del soluto osmótico (impregnación) coincide con el área de más alta densidad real anhidra y donde se aprecian los mayores cambios estructurales según las imágenes de microscopía (Gallegos et al., 2016). El valor de densidad real anhidra de la manzana fresca es consistente con el reportado en la literatura por Salvatory (1997) y Mazzanti (2001) de $802 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ para la manzana variedad Granny Smith.

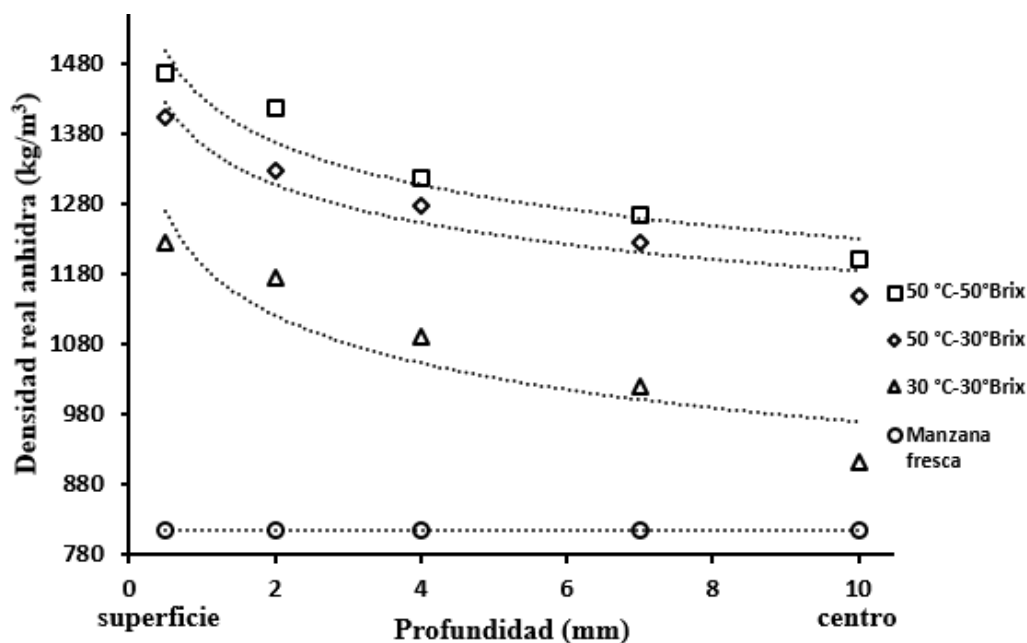


Figure 4.29. Densidad real anhidra en el tejido de manzana tratada en solución de sacarosa.

4.12 Cambios estructurales en el tejido vegetal de la manzana tratada por DO.

La estructura de la manzana fresca y tratada por DO en soluciones osmóticas de sacarosa y stevia fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) (figuras 4.30, 4.31 y 4.32). Las microfografías de microscopía electrónica de barrido permitieron observar las características microestructurales, como los cambios de forma y tamaño en las células y los espacios intercelulares, y los cambios en la deformación y relajación de la pared celular en los tejidos frescos y osmóticamente deshidratados. Se registraron diferencias distintivas en el contrato intercelular, la forma de la célula y las apariencias de las paredes celulares de las muestras de la manzana fresca en comparación con la fruta tratada.

Las microfotografías obtenidas del tejido de manzana fresca empleada en la investigación se muestran en la figura 4.30. La figura de la manzana fresca muestra tejidos anisotrópicos con células y espacios intercelulares distribuidos en forma heterogénea y dispuesta en un patrón de arreglo en forma de red. Se observaron pequeños espacios en las zonas de contacto entre tres células vecinas. En las células se aprecian formas irregulares, redondeadas y en algunos casos alargadas. Las células presentan cierta turgencia, la pared celular se observa lisa y tensa y los espacios intercelulares se aprecian pequeños y de forma irregular. Las imágenes de microscopía de la manzana fresca son similares a la obtenidas por Wais (2011).

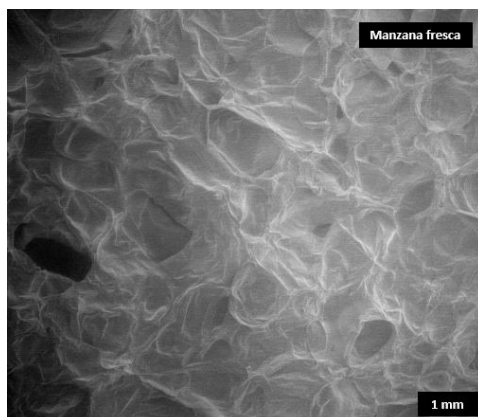


Figura 4.30. Microscopía del tejido de la manzana en estado fresco.

La transferencia de agua y la acumulación de solutos en la superficie provocaron cambios estructurales en la muestra tratadas en soluciones de stevia y sacarosa (figuras 4.31 y 4.32). Las imágenes de microscopía muestran que la mayor alteración de la estructura celular vegetal se encontró en la superficie de la muestra para ambos solutos en estudio. El espesor del daño en las muestras tratadas fue de 3 mm para las deshidratadas en stevia y de 4 mm para las procesadas en sacarosa. En la superficie del tejido se apreció una alteración y colapso celular en comparación con muestras frescas, con la presencia de grandes espacios huecos en los espacios intercelulares. Además, aparecieron cambios visibles ya que las células se encogieron, la pared celular se mostró menos tensa y con pliegues, y se encontró una incipiente formación de canales que están asociados al encogimiento celular. Los espacios observados en la superficie del tejido vegetal se deben al gradiente de concentración de la solución osmótica y la presión osmótica que provocan el flujo masivo de agua de las células, las cuales se ven afectadas por la plasmólisis y la ruptura de la estructura celular. Además, la pérdida de agua de las células hizo que las células se contraigan e induzcan a la ampliación de los espacios intercelulares. Resultados similares reportaron Wais (2011) y Nieto et al., (2013) en imágenes de microscopías de frutas tratadas en soluciones de sacarosa.

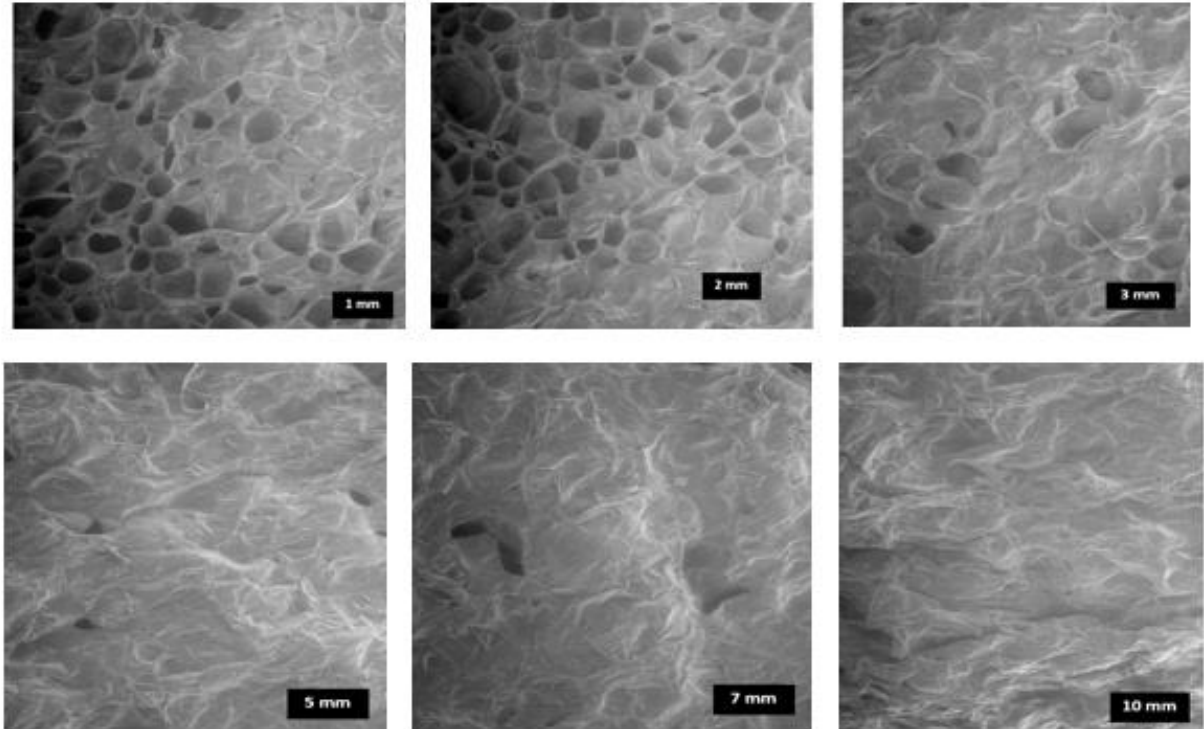


Figura 4.31. Microscopía de la muestra tratada por DO en solución osmótica de stevia (50°C-3%) a diferentes profundidades (sección transversal).

Las figuras 4.31 y 4.32 reflejan las imágenes obtenidas el proceso de OD en stevia y sacarosa respectivamente. La ruptura y el colapso de la estructura celular ocurre a mayor profundidad en las muestras tratadas en sacarosa en relación a las osmódeshidratadas en solución de stevia. Una posible explicación puede estar asociada al efecto de la concentración de la solución de sacarosa sobre la pérdida de agua en el tejido de manzana en relación a la stevia observado a partir de los valores finales de contenidos de humedad de las muestras en ambos solutos estudiados. La descomposición celular es mucho más pronunciada en las muestras tratadas en sacarosa, en este caso la plasmólisis provoca una mayor modificación de las propiedades de permeabilidad de la membrana y demás estructuras celulares.

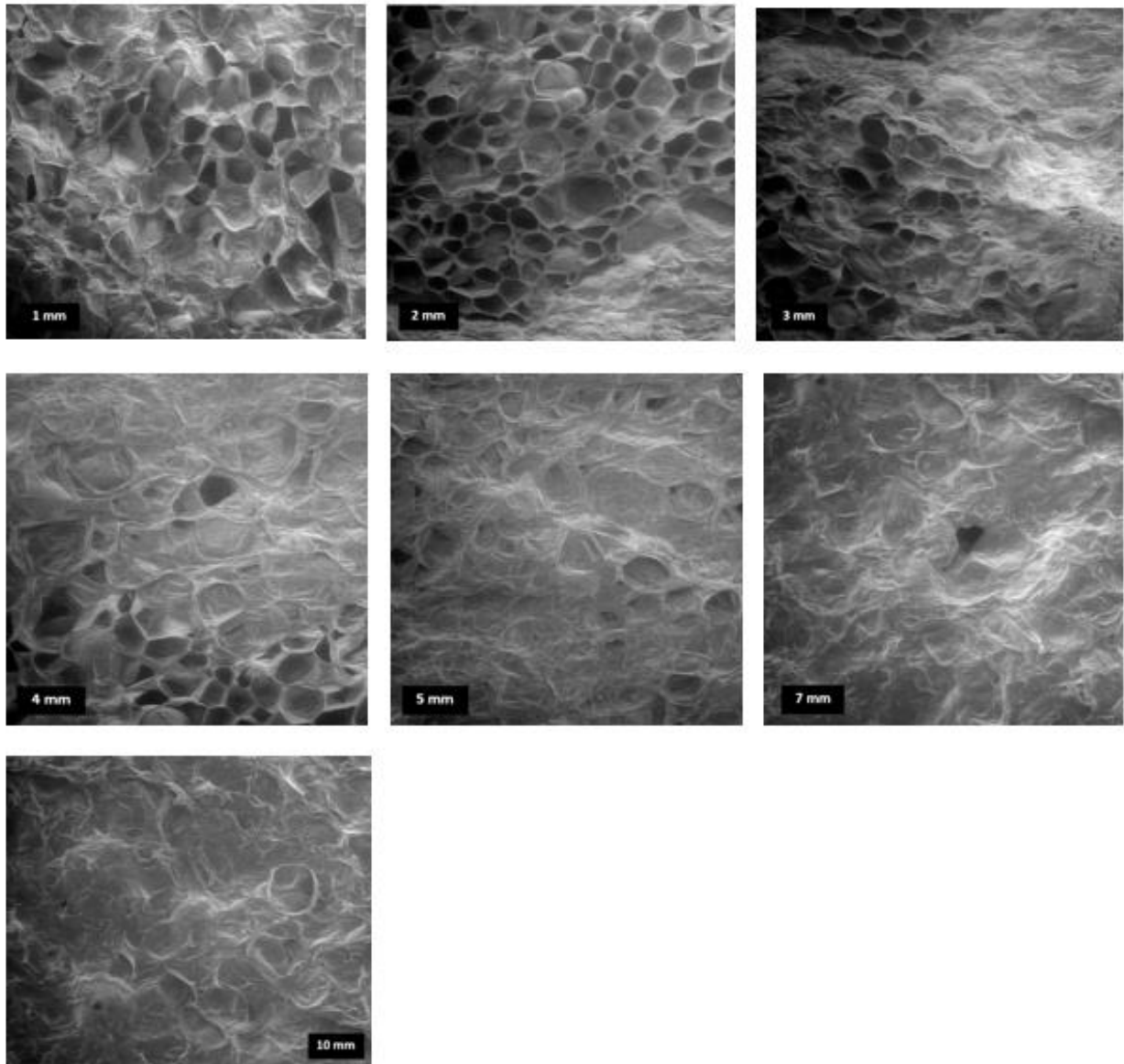


Figura 4.32. Microscopía de la manzana tratada por OD en solución osmótica de sacarosa (30 °C-30 Brix) a diferentes profundidades (sección transversal).

La remoción de agua e incorporación de solutos afectó la estructura celular de la muestra sobre todo a profundidades de penetración del soluto entre 0-4 mm. Las profundidades de la muestra entre 0-4 mm son las áreas más cercanas a la interfaz y a los espacios extracelulares donde se localiza la mayor concentración de solutos y se observan los mayores daños en la estructura celular de la muestra. La estructura celular fue afectada por plasmólisis por lo que la mayoría de células de la zona se colapsaron mientras que a profundidades mayores a los 5 mm las células permanecieron íntegras y en algunos casos se observó muy similar a las imágenes microscópicas de la manzana fresca. Estas observaciones microscópicas se corresponden con lo reportado por otros autores como Nieto et al., (2004) y Vicente et al., (2016) quienes observaron que el tejido de la manzana se colapsó al inicio de un proceso

osmótico y la ruptura de la célula se hizo evidente y los espacios intercelulares se encogieron y se deformaron. Pero cuando se analizaron cortes a mayor profundidad se aprecia células con su forma original muy similar a las de la fruta sin procesar. La zona con mayores cambios estructurales coincide con el área de mayor concentración del soluto osmótico.

4.13. Resultados del modelado de la transferencia de solutos en el tejido vegetal.

Hasta el momento, los mecanismos involucrados en el transporte de solutos dentro del tejido vegetal durante la DO de alimentos no han sido esclarecidos. Diversas soluciones matemáticas a la ley de Fick han sido utilizadas para modelar la migración de los solutos basados únicamente en la presencia del fenómeno difusivo como mecanismos que rigen el movimiento de los sólidos en el material. Sin embargo, las contradicciones existentes entre los resultados del modelado y los datos experimentales sugieren que otros mecanismos en adición a la difusión, pudieran estar implicados en la transferencia de la solución osmótica en el tejido vegetal.

En este trabajo, se modeló la distribución de la concentración los solutos en diferentes profundidades de la superficie y el centro de las muestras. Se compararon los perfiles obtenidos del modelo con los valores experimentales para determinar los mecanismos implicados en el transporte de solutos dentro del tejido vegetal durante la DO de frutas en solución de sacarosa.

La tabla 4.13 muestra los valores de λ calculados para los siete números utilizados en la serie para el cálculo de la concentración utilizando el modelo de Fick (ecuación 3.33). Puesto que λ depende de los valores de n , se utilizaron los mismos valores de λ en el modelado de la concentración de sacarosa para los dos tratamientos osmóticos en estudio: 50 °C-50 °Brix y 50 °C-30 °Brix.

Tabla 4.13. Valores de λ para los diferentes números de la serie.

n	λ
0	1.57
1	4.71
2	7.85
3	10.99
4	14.13
5	17.27
6	20.42

La figura 4.33 muestra el ajuste del modelo de Fick a los valores experimentales de concentración de sacarosa en función del tiempo de DO para el tratamiento osmótico a 50 °C-50 °Brix. Los espesores cercanos a la superficie de la muestra ($\delta_{corte} =$

0.014; 0.013; 0.011 m) fueron analizados. Como se observa en la figura el modelo mostró un buen ajuste de los datos del espesor 0.011 m \approx 4 mm, mientras en los espesores más próximos a la superficie 0.014 y 0.013 m (\approx 0.5 y 2 mm) no se obtuvo una buena estimación de los datos experimentales. Los parámetros de ajuste del modelo presentados en la tabla 3.14 muestran valores significativamente altos de SSE y RMSE en los espesores 0.014 y 0.013 m con coeficientes de determinación de 0.79 y 0.89 respectivamente, menores al 90 % ($R^2 \leq 0.90$). Para el $\delta_{corte}=0.011$ m los parámetros SSE y RMSE fueron bajos con valores de 0.032 y 0.017 respectivamente (cercanos a cero) y un coeficiente de determinación de 99 %.

Los resultados del análisis indican que el modelo no representa adecuadamente los valores de concentración de solutos en los espesores de 0.014 y 0.013 m, por lo que podemos concluir que mediante el modelo de Fick no se obtiene una buena estimación de la transferencia de solutos en la superficie de la muestra. Por otra parte, a la profundidad de corte de 0.011 m se logró un buen ajuste de la concentración de sacarosa experimental y calculada, lo que sugiere que a medida que nos acercamos al centro de la muestra se obtiene una mejor estimación de los datos experimentales utilizando el modelo de Fick.

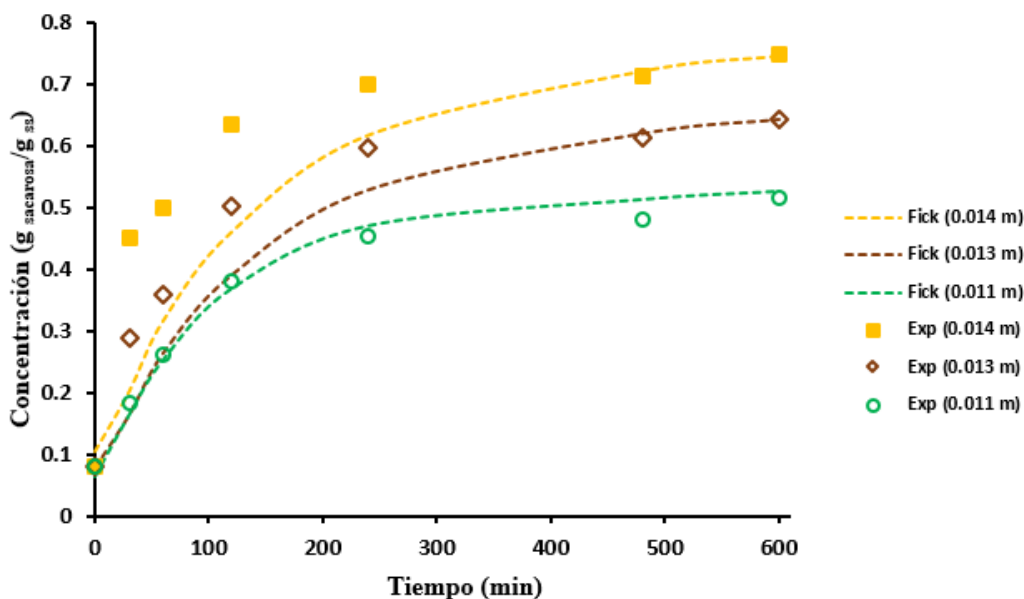


Figura 4.33. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

La acumulación de los solutos de la solución osmótica en la superficie del tejido vegetal, formando una capa de 1-3 mm de espesor alrededor del alimento, es un fenómeno que ha sido observado por varios autores (Giraldo et al., 2003; Souza et al., 2007; Wais 2011; Zúñiga y Pedreschi, 2011; Nieto et al., 2013; Vicente et al., 2016). El transporte de materia en la zona de acumulación de los solutos ha tratado de explicarse a través de soluciones numéricas derivadas de las leyes de Fick, dando como resultado notables contradicciones entre los hallazgos experimentales y los resultantes del modelado. En este trabajo de investigación, el modelado de la transferencia de solutos en la superficie de las muestras permitió analizar si

el transporte de los sólidos en esta área del alimento ocurrió debido a la acción de un mecanismo difusivo. En este contexto, los resultados indicaron que el modelo de Fick no permite un adecuado ajuste de los datos en la zona de acumulación de los solutos, lo que sugiere que la transferencia de solutos en la superficie de la muestra está regida por un mecanismo de transporte diferente a la difusión molecular. Los mecanismos de impregnación y adsorción superficial pudieran utilizarse para explicar la alta concentración de los solutos en la superficie del alimento.

La figura 4.34 muestra la comparación entre los valores experimentales y los calculados de la concentración de sacarosa durante el tiempo de DO para los espesores del centro de la muestra ($\delta_{corte} = 0.011; 0.008; 0.005 m \approx 4, 7, 10 mm$). Los SSE y RMSE obtenidos en fueron muy bajos (menos del 0.03 para SSE y del 0.018 para RMSE) en los tres espesores analizados con coeficientes de determinaciones superiores a 0.98 (tabla 3.14). Los valores de concentración calculados con el modelo de Fick presentan valores cercanos a los obtenidos experimentalmente, por lo que el modelo mostró un buen ajuste de los datos experimentales.

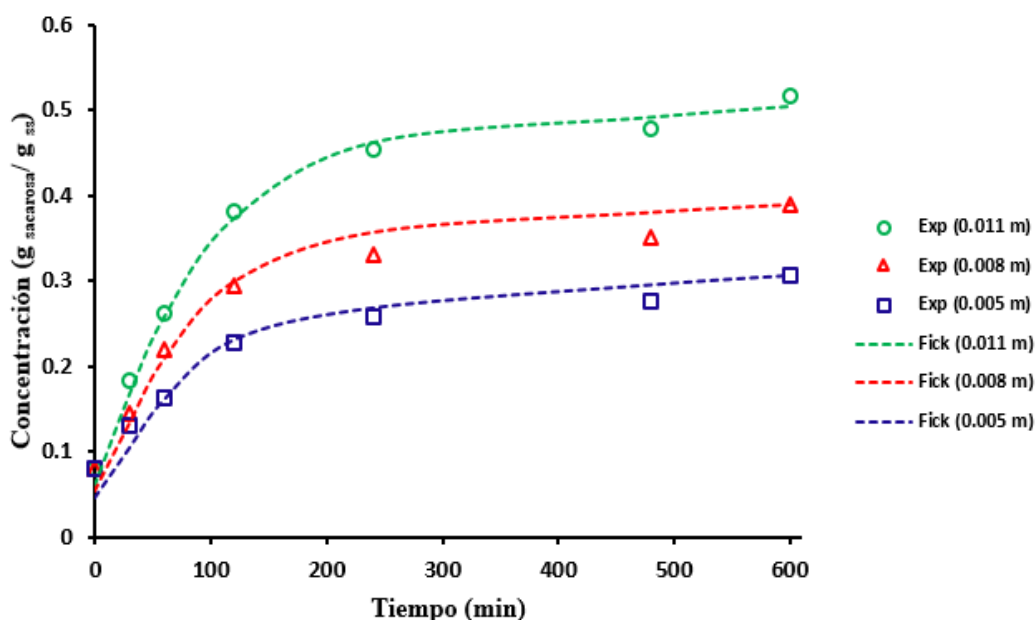


Figura 4.34. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

Los resultados de la evaluación del ajuste del modelo demuestran que el modelo de Fick permite obtener una buena estimación de los valores de concentración de solutos en el centro del alimento. Lo que nos permite suponer que en el centro de la muestra el transporte de solutos ocurre mayormente debido a la presencia de un mecanismo difusivo.

Partiendo de la comparación del ajuste del modelo de Fick con la concentración de solutos en diferentes espesores de la muestra, se puede concluir que el modelo describe adecuadamente la concentración de sacarosa en el centro del material, más no representa

apropiadamente la concentración de los solutos en la superficie. De esta manera, queda demostrado que el transporte de solutos en la superficie del material responde a la acción de mecanismos superficiales como la impregnación y la adsorción superficial mientras que, por otra parte, el fenómeno de difusión molecular podría ser el responsable de la transferencia de solutos en el centro del alimento.

Tabla 4.14. Evaluación del ajuste entre los datos experimentales y los calculados con el modelo de Fick para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

Temperatura (°C)	Concentración (°Brix)	δ_{corte} (m)	$D_s \cdot 10^{-8}$ (m ² /s)	Suma de error cuadrado (SSE) (%)	Coefficiente de determinación (R ²)	Raíz media de los errores cuadrados (RMSE) (%)
50	50	0.014	4.0	1.89	0.79	13.74
50	50	0.013	4.0	0.59	0.89	7.74
50	50	0.011	6.0	0.032	0.99	1.77
50	50	0.008	7.0	0.023	0.98	1.51
50	50	0.005	6.0	0.029	0.99	1.72

La figura 4.35 muestra el ajuste de la concentración de sacarosa experimental y calculada en los espesores cercanos a la superficie de la muestra ($\delta_{corte} = 0.014; 0.013; 0.011 m$). para el tratamiento osmótico 50 °C-30 °Brix. El modelo de Fick mostró un buen ajuste de los datos para el espesor 0.013 m \approx 2 mm y 0.011 m \approx 4 mm, mientras en el área más próxima a la superficie 0.014 m \approx 0.5 mm el modelado no permitió una adecuada estimación de los datos experimentales. La tabla 3.15 muestra valores significativamente altos de SSE y RMSE para el espesor de 0.014 m y un coeficiente de determinación de 0.85 ($R^2 \leq 0.90$). En los cortes de 0.013 y 0.011 m se observaron bajos valores de SSE y RMSE muy cercanos a cero con coeficientes de determinación de 0.92 y 0.97 respectivamente.

Los resultados de la evaluación del ajuste del modelo están en correspondencia con la observación física. La concentración de solutos en el espesor cercano a la superficie de la muestra (0.014 m) difiere de los valores calculados con el modelo. Los resultados demuestran que mediante el modelo de Fick no se obtiene una adecuada estimación de la concentración de solutos en la superficie de la muestra, por lo que la transferencia de solutos en esta área ocurre impulsada por un mecanismo de transporte diferente de la difusión. En las profundidades de corte de 0.013 y 0.011 m se logró un buen ajuste entre la concentración de sacarosa experimental y calculada, lo que sugiere que a medida que nos desplazamos hacia el centro de la muestra se obtiene una mejor estimación de los datos experimentales utilizando el modelo de Fick.

De manera similar al tratamiento osmótico anterior, en este caso también se observó la acumulación de solutos en la superficie de la muestra. El modelo de Fick no permitió un buen ajuste de los datos en la zona de acumulación de los solutos, lo que indica que la transferencia de solutos en la superficie de la muestra está regida por un mecanismo de transporte diferente al difusivo.

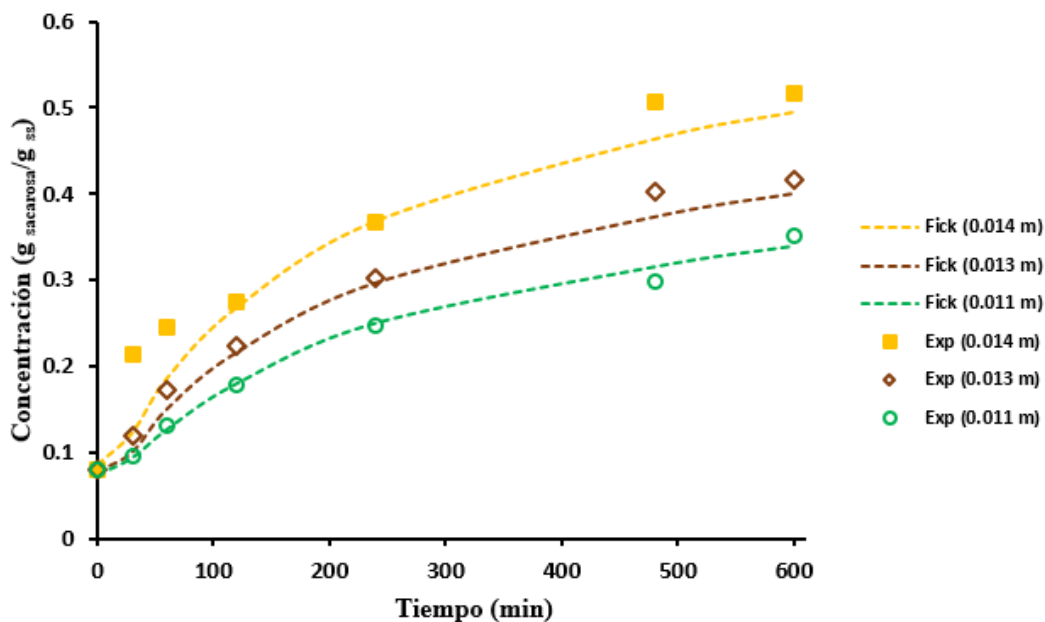


Figura 4.35. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Tabla 4.15. Evaluación del ajuste entre los datos experimentales y los calculados con el modelo de Fick para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Temperatura (°C)	Concentración (°Brix)	δ_{corte} (m)	$D_s \cdot 10^{-8}$ (m ² /s)	Suma de errores cuadrados (SSE) (%)	Coefficiente de determinación (R ²)	Raíz media de los errores cuadrados (RMSE) (%)
50	30	0.014	2.6	0.20	0.85	4.48
50	30	0.013	2.6	0.03	0.92	1.72
50	30	0.011	2.7	0.06	0.97	0.82
50	30	0.008	3.6	0.09	0.99	0.99
50	30	0.005	3.6	0.08	0.98	0.90

En la figura 4.36 se aprecian los valores experimentales y los calculados de la concentración de sacarosa para los espesores del centro de la muestra ($\delta_{corte} = 0.011; 0.008; 0.005 m \approx 4, 7, 10 mm$). Los SSE y RMSE obtenidos en fueron significativamente bajos (muy cercanos a cero) con coeficientes de determinaciones superiores a 0.97 (tabla 4.15), lo que demuestra que el buen ajuste del modelo.

Los resultados de la evaluación del ajuste del modelo demuestran que a través del modelo de Fick se logra una buena predicción de los valores de experimentales de concentración de solutos en el centro del alimento. Por lo que, en el centro de la muestra el transporte de solutos ocurre mayormente debido a la acción del mecanismo difusivo.

El ajuste del modelo de Fick con la concentración de solutos en el alimento, nos llevó a concluir que el modelo difusivo describe adecuadamente la transferencia de solutos en el centro del material, pero difiere de los resultados encontrados en la superficie.

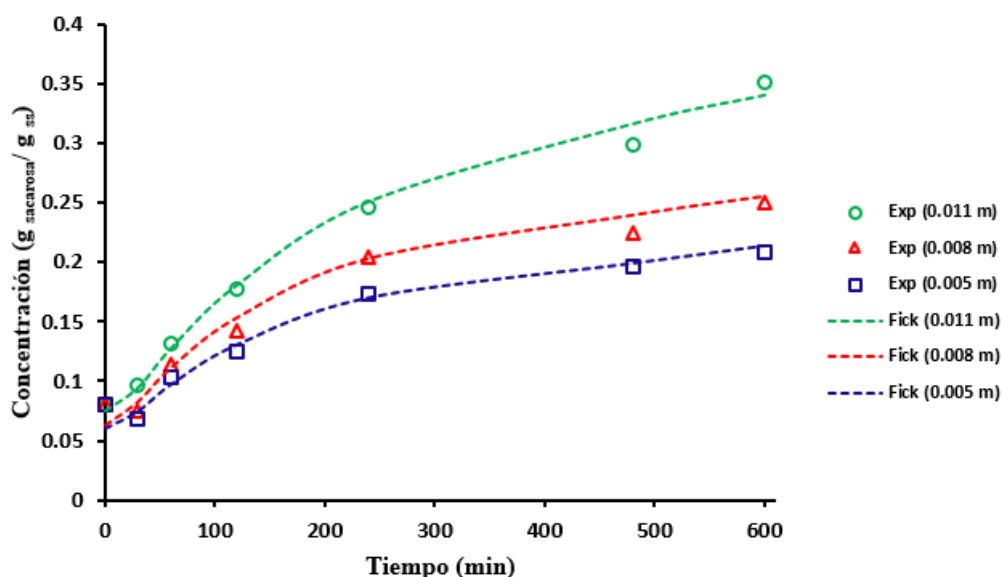


Figura 4.36. Valores de concentración de sacarosa experimentales (símbolos) y predichos (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Las figuras 4.37 y 4.38 presenta la comparación de los valores experimentales de concentración de sacarosa y los predichos en todos los espesores de la muestra para los tratamientos osmóticos a 50 °C-50 °Brix y 50 °C-30 °Brix. A partir de los resultados del análisis estadístico y de los parámetros de ajuste SSE, RMSE y R^2 (tablas 4.14 y 4.15), el modelo de Fick representó mejor la concentración de solutos en los espesores del centro de la muestra, mientras que con los valores de la superficie no se logró una estimación correcta de los datos.

El modelado de la concentración de solutos en la superficie de la muestra ($\delta_{corte} = 0.014 m$) mostró altos valores de SSE y RMSE (1.89 y 13.74 para 30 °Brix; 0.20 y 4.48 para 50 °Brix) y bajos valores de los coeficientes de determinación (0.85 y 0.79 para 30 y 50 °Brix)

respectivamente) para los dos tratamientos osmóticos aplicados. Los parámetros de ajuste del modelo coinciden con las observaciones físicas ya se aprecia una marcada diferencia entre los datos pronosticados y experimentales en esta área del alimento.

Por otra parte, la concentración de la solución osmótica empleada presentó un efecto marcado sobre el modelado de la concentración de solutos en la superficie de la muestra. En el tratamiento osmótico aplicado a 50 °Brix las diferencias entre los valores experimentales y los calculados se observaron en los espesores de 0.014 y 0.013 m mientras que para el proceso de DO a 30 °Brix las diferencias entre las concentraciones experimentales y pronosticadas solo se encontraron en el espesor de 0.014 m. Este resultado es consecuencia del papel de la concentración del medio osmótico sobre la acumulación de sacarosa en la superficie del alimento durante la deshidratación osmótica de las muestras. Cuando se utiliza una alta concentración de la solución osmótica (50 °Brix) la acumulación de sacarosa en la superficie de la matriz vegetal es mucho más rápida y, en consecuencia, el espesor de la capa de azúcar impregnada es mayor, dando lugar a la formación de una barrera que limita la transferencia de solutos desde la solución osmótica hacia el interior del alimento. Adicionalmente, el incremento en la concentración de la solución, provoca un aumento de la fuerza impulsora causado por la diferencia de concentración entre el medio externo y el alimento, lo que resulta en una mayor retención de sacarosa en la superficie de la muestra hasta un 40 % superior que la alcanzada con una concentración menor como la de 30 °Brix.

El modelo de Fick mostró un buen ajuste de los valores experimentales en los espesores del centro de la muestra (0.011; 0.008; 0.005 m) para los tratamientos osmóticos a 50 °C-50 °Brix y 50 °C-30 °Brix. Los bajos valores de SSE y RMSE (muy próximos a cero) y los altos valores del coeficiente de determinación ($R^2 \geq 97\%$) alcanzados por el modelo, muestran la eficacia del modelo de Fick para predecir la transferencia de solutos dentro del alimento en el centro de la muestra. Este resultado fue encontrado en los dos tratamientos osmóticos estudiados. La excelencia del ajuste del modelo de Fick a los valores de concentración de sacarosa en el centro del material, permite la comprensión de los mecanismos implicados en el transporte de solutos en esta área del alimento, arribándose a la conclusión de que en el centro de la muestra los solutos se transfieren dentro del tejido vegetal motivados por la acción de un mecanismo difusivo.

La solución de Fick empleada en este trabajo de investigación es un modelo simple que presenta algunas suposiciones poco realistas en relación a las particularidades del fenómeno osmótico como: la homogeneidad del material, la densidad solo en función de la composición, la contracción isotópica y los coeficientes constantes de difusión efectiva. Sin embargo, este modelo resultó ser una herramienta muy útil para la estimación de la concentración de solutos en el centro del alimento, facilitando el entendimiento de los mecanismos de transporte involucrados en la transferencia de los solutos de la solución osmótica en el tejido vegetal. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación a través del modelado, permiten proponer el estudio del transporte de solutos en el sólido como una suma de mecanismos, donde se considere el efecto del mecanismo de impregnación superficial para el estudio de la migración de solutos en la superficie del alimento y la presencia de un fenómeno difusivo en el análisis de la transferencia de solutos en el centro de la muestra.

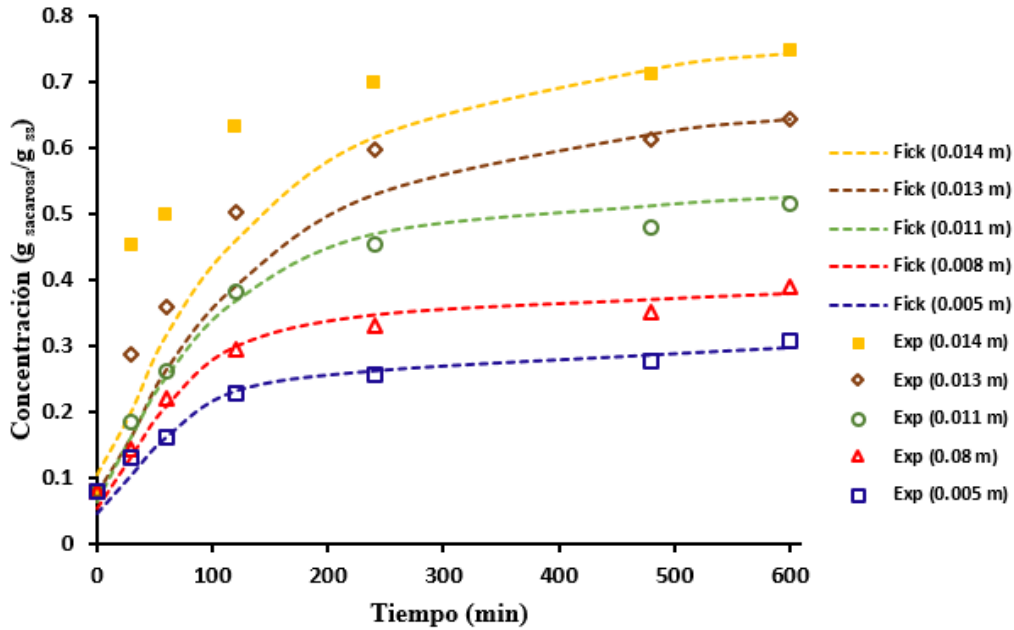


Figura 4.37. Concentración de sacarosa en el tejido vegetal de la muestra experimental (símbolos) y predicho (líneas) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

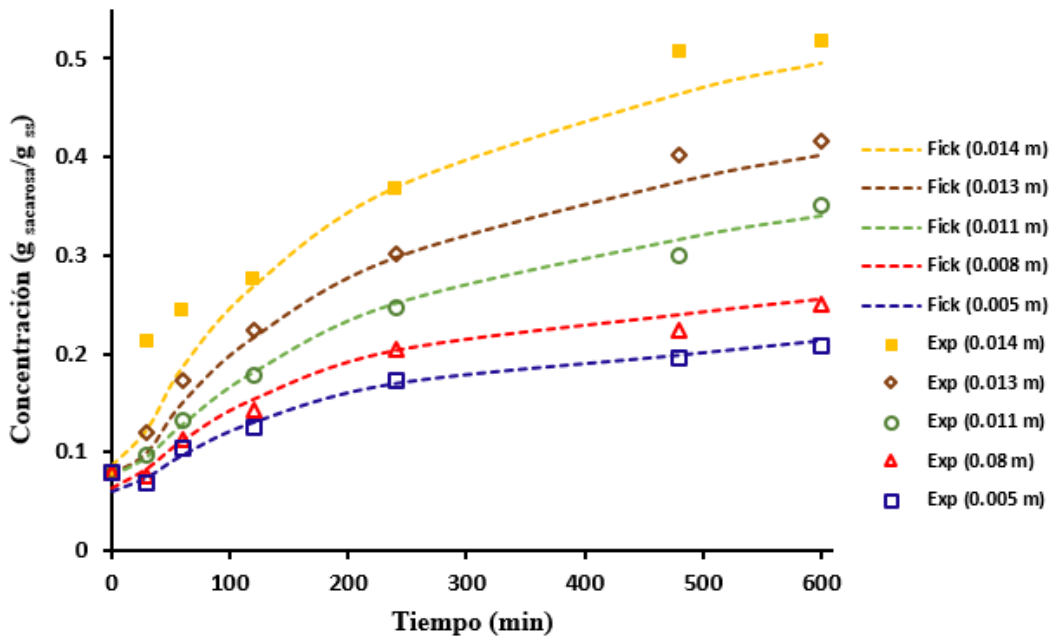


Figura 4.38. Concentración de sacarosa en el tejido vegetal de la muestra experimental (símbolos) y predicho (líneas) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Los perfiles de concentración de sacarosa en la superficie y el centro de la muestra experimentales y predichos a partir del modelo de Fick para diferentes tiempos del tratamiento osmótico a 50 °C-50 °Brix se presentan en las figuras 4.39 y 4.40. Como se aprecia en ambas figuras (4.39 y 4.40) la concentración de sacarosa experimental y calculada para $t=0$ min es constante cumpliendo con la condición inicial del modelo.

En la superficie de la muestra (figura 4.39) los valores de concentración de sacarosa calculados con modelo son inferiores a los obtenidos experimentalmente para todos los intervalos de tiempo analizados. La diferencia entre la concentración de solutos experimental y predicha es más notoria en los primeros tiempos de la DO entre 30-120 minutos. Este resultado se explica debido a que en la primera etapa del tratamiento osmótico (120 min \approx 2 h) se presenta la mayor pérdida de agua y penetración de solutos en el alimento, trayendo como consecuencia un incremento significativo de la concentración de sacarosa en el material. Posterior a este tiempo, la tasa de transporte de sacarosa aumenta progresivamente hasta mantenerse casi constante, lo que justifica una diferencia menor entre la concentración experimental y calculada en los tiempos finales (480 y 600 min).

En el centro de la muestra (figura 4.40) los valores de concentración de sacarosa calculados coinciden con los experimentales y esta tendencia se presenta de manera uniforme en todos los tiempos estudiados. En este caso no se aprecian diferencias en la concentración experimental y calculada al inicio del proceso, porque, aunque en las primeras 2 horas de la DO se presenta un incremento de la entrada de solutos en el tejido vegetal, la mayor concentración del soluto que penetra en la muestra queda retenido en la superficie del alimento. Por tanto, la concentración de sacarosa que se difunde hacia el centro es menor que la acumulada en la superficie y según los resultados encontrados en este trabajo, el modelo de Fick ajusta mejor los datos experimentales en los espesores donde la concentración del soluto es menor.

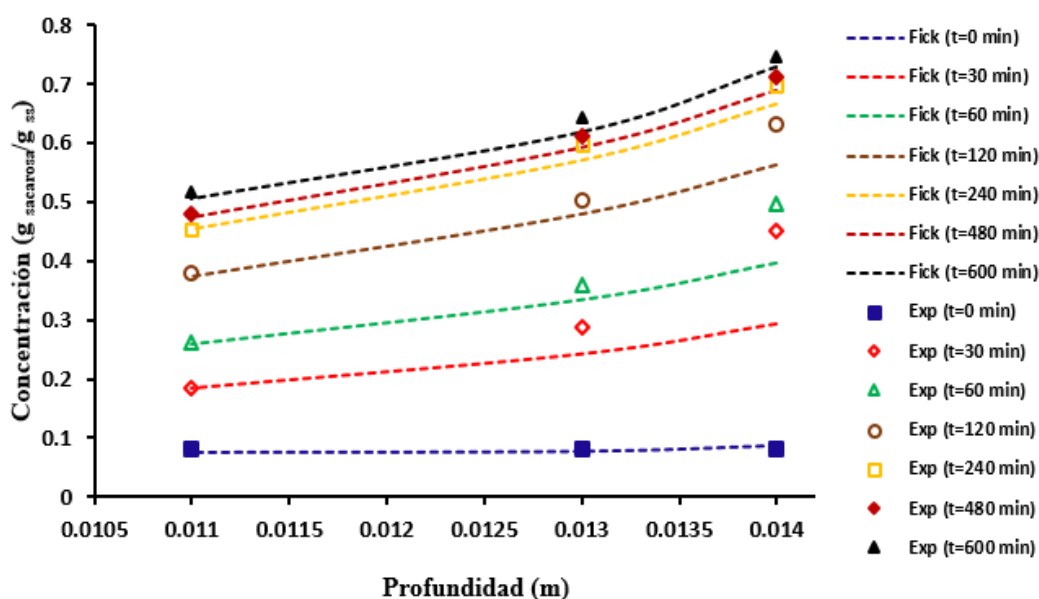


Figura 4.39. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

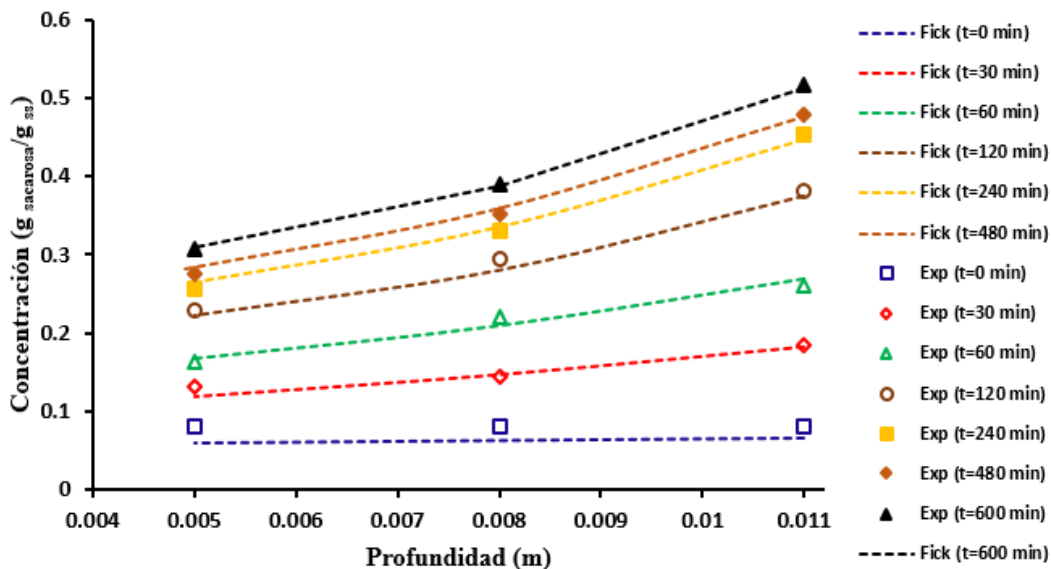


Figura 4.40. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

Los perfiles de concentración de sacarosa experimentales y calculados para la superficie y el centro de la muestra en los diferentes tiempos del tratamiento osmótico a 50 °C-30 °Brix se presentan en las figuras 4.41 y 4.42. En ambos casos (figuras 4.41 y 4.42) la concentración de sacarosa experimental y calculada en $t=0$ min es constante cumpliendo con la condición inicial del modelo de Fick.

En los perfiles de concentración de sacarosa experimental y calculado en los espesores de la superficie de la muestra (figura 4.41) se observa que los valores experimentales son mayores que los predichos por el modelo en todos los intervalos de tiempo analizados. A diferencia del tratamiento anterior, en este caso la diferencia entre la concentración de solutos experimental y predicha fue notable durante todo el tiempo que duró el tratamiento. Para esta condición de DO, también la mayor pérdida de agua y ganancia de solutos se observó en la primera etapa del tratamiento osmótico, resultando en un incremento significativo de la concentración de sacarosa en el material. Sin embargo, la capa de sacarosa acumulada en la superficie de la muestra presentó un espesor menor que la obtenida para la concentración de 50 °Brix. Posterior a los 480 min, la tasa de transporte de sacarosa se mantiene casi constante, lo que justifica una diferencia menor entre la concentración experimental y calculada al final del proceso osmótico ($t=600$ min).

En el centro de la muestra (figura 4.42) se observó una correspondencia de los valores calculados con los experimentales para los espesores de 0.008 y 0.005 m, mientras que en 0.011 m la concentración experimental fue menor que la calculada. Esta tendencia se presentó de manera uniforme en todos los tiempos evaluados. Las diferencias en la concentración experimental y predicha al inicio del proceso no son notables en el centro de la muestra (0.005 y 0.008 m de espesor), ya que a pesar de que en los primeros 120 min de la DO se presenta un incremento de la penetración de solutos en el tejido vegetal, el mayor volumen de la solución se acumula en la superficie del alimento. Es por ello, que la sacarosa que se difunde hacia el centro es menor que se impregna en la superficie del material.

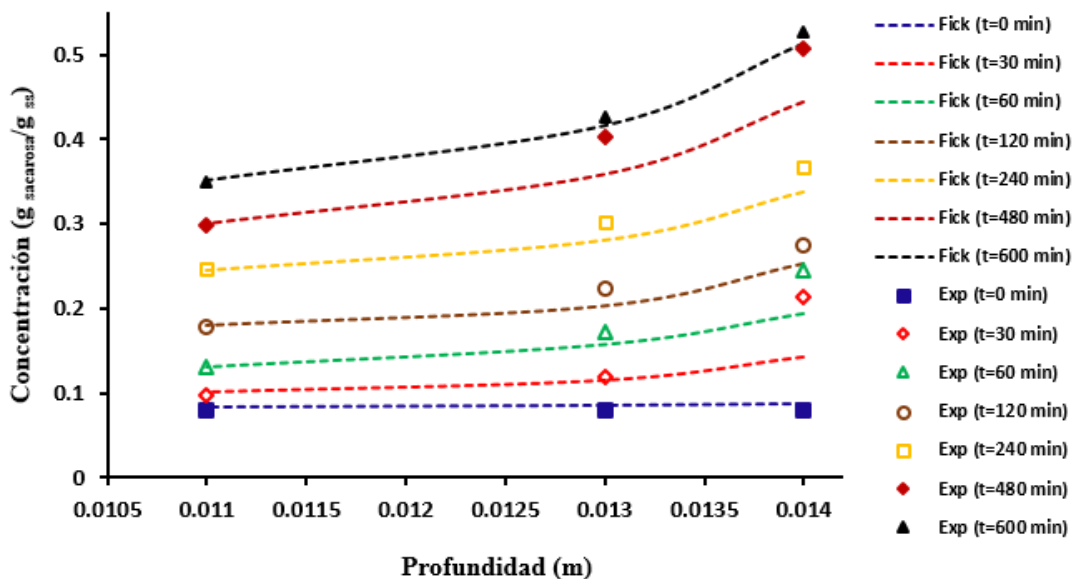


Figura 4.41. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en la superficie de la muestra (0-4 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

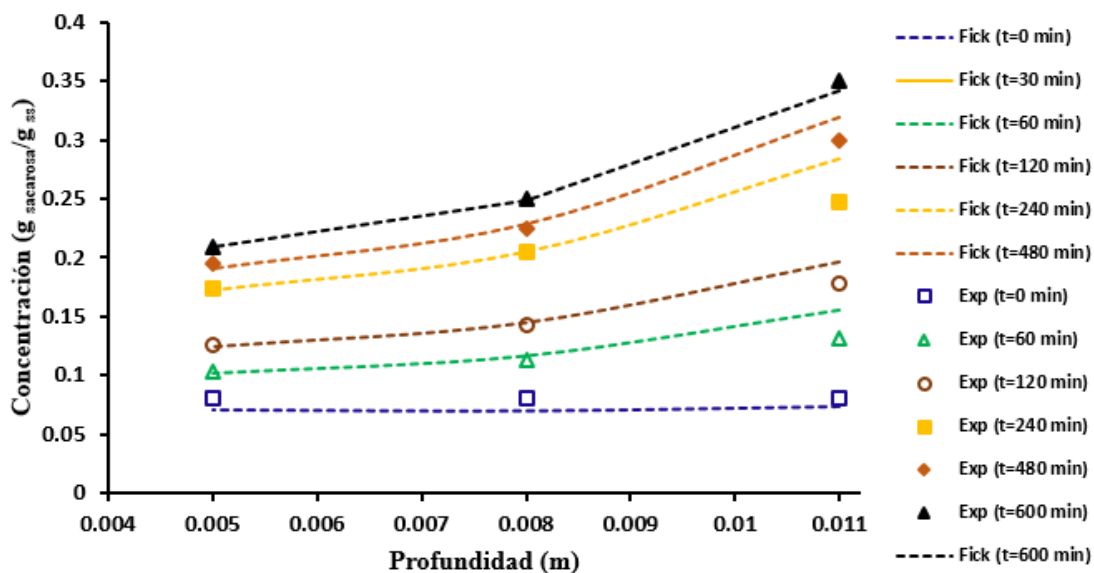


Figura 4.42. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el centro de la muestra (4-10 mm) para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

Las figuras 4.43 y 4.44 muestran los perfiles de concentración de sacarosa experimentales y calculados en función de la profundidad de penetración del soluto para los tratamientos osmóticos a 50 °C-50 °Brix y 50 °C-30 °Brix. El análisis se realizó en todos los espesores de la muestra considerando el área desde la superficie hasta el centro del alimento.

La tendencia descrita en los perfiles coincide con lo observado durante la experimentación. El incremento de la concentración de solutos en las muestras es más significativo en los espesores de la superficie (0-0.014 m) (zona cercana a la interfaz) en comparación con el centro del alimento (0.011-0.005 m). Este comportamiento se encontró en ambos tratamientos osmóticos aplicados.

En los espesores 0.014 y 0.013 m de la superficie de la muestra, se observó una diferencia en la concentración de sacarosa experimental y calculada con modelo de Fick. La diferencia entre los valores de la experimentación y los calculados fue mucho más evidente en los primeros tiempos de la DO, donde el flujo de solutos que se transfiere hacia el alimento es mucho mayor. Esta tendencia fue encontrada en todos los tratamientos estudiados. Al final del proceso osmótico ($t=480$ y 600 min), el volumen de los solutos provenientes de la solución osmótica disminuye y la tasa de transferencia de sólidos se mantiene con un incremento gradual, hasta hacerse prácticamente constante.

Por otra parte, en el centro de la muestra (figuras 4.43 y 4.44) las concentraciones de sacarosa calculada con el modelo coinciden con los valores experimentales en todos los intervalos de tiempos analizados en el estudio cinético. No se reflejan diferencias marcadas en la concentración experimental y calculada en los primeros tiempos de la DO para los espesores de 0.011; 0.008 y 0.005 m como en el caso de los espesores de la superficie de la muestra (0.014 y 0.013 m). La acumulación de sacarosa en la zona cercana a la interfaz, probablemente es la responsable de las diferencias entre la concentración experimental y predicha en la superficie de la muestra. Esto provoca que la transferencia de solutos sea más rápida y que el mayor volumen de los sólidos se impregnen a la superficie del producto.

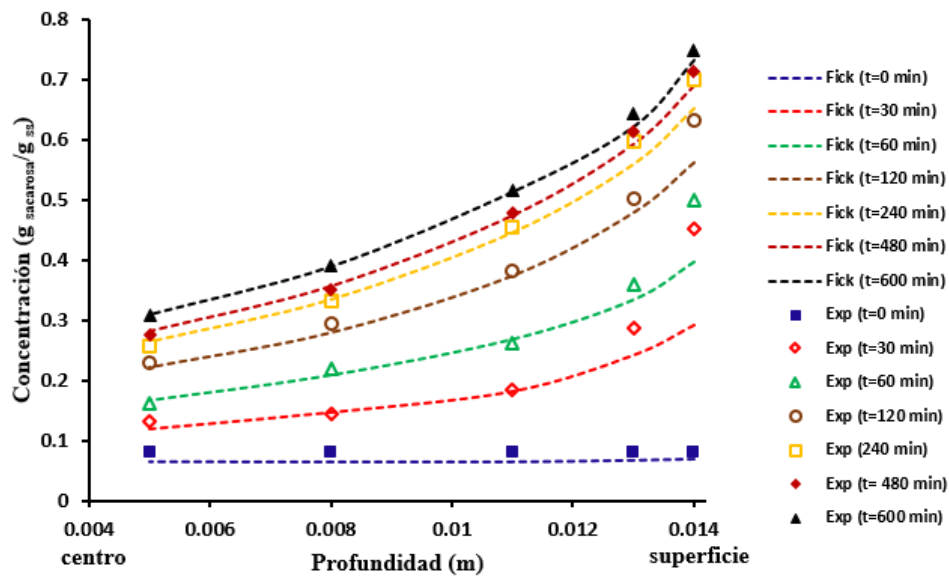


Figura 4.43. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el tejido vegetal de la muestra para el tratamiento osmótico: 50 °C-50 °Brix.

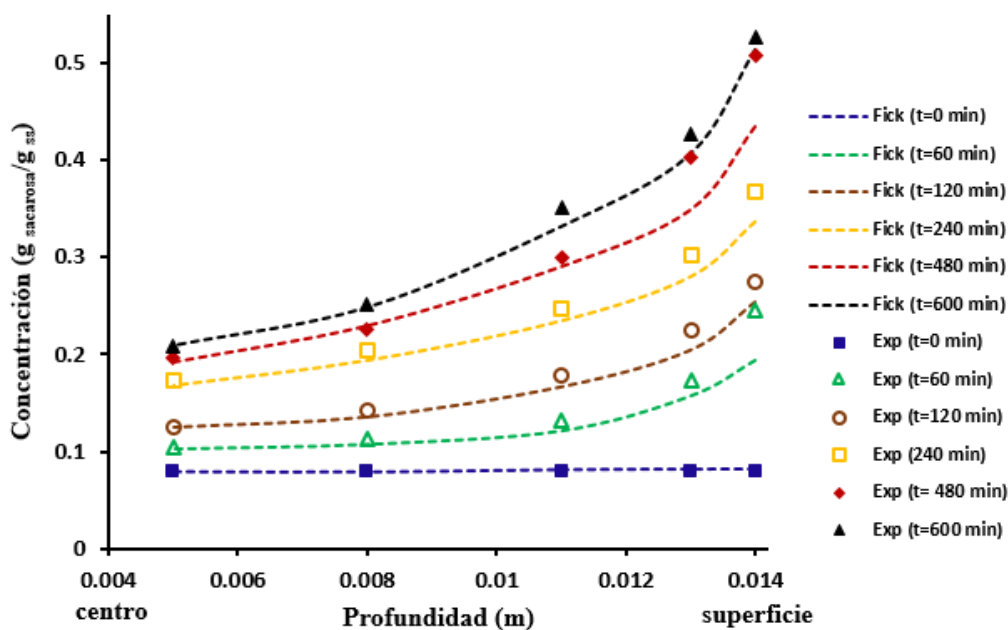


Figura 4.44. Perfiles de concentración de sacarosa experimental (símbolos) y predicho (líneas) en el tejido vegetal de la muestra para el tratamiento osmótico: 50 °C-30 °Brix.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

La concentración de solutos fue mayor en la superficie de la muestra en comparación con el centro. Este comportamiento se observó en los dos solutos osmóticos estudiados: sacarosa y stevia. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la transferencia de solutos dentro del tejido vegetal es un proceso multifenómeno. El modelado de la concentración de solutos a través de la ley de Fick permitió una buena estimación de la transferencia de solutos en el centro de la muestra, pero no describió adecuadamente el transporte de solutos en la superficie de los alimentos, lo que sugiere que la transferencia de solutos en la superficie del tejido se rige por un mecanismo de transporte diferente al difusivo. Los mayores cambios estructurales se observaron en la zona de mayor concentración de solutos en el alimento. Estos resultados abren nuevas perspectivas para el estudio del transporte de solutos dentro del tejido vegetal a través de una suma de mecanismos. Los mecanismos de difusión de Fick pueden usarse para explicar la transferencia de solutos en el centro alimentario, mientras que los mecanismos de adsorción e impregnación de la superficie podrían usarse para estudiar la migración de solutos en la superficie en función de la acumulación de solutos en esta área de muestra.

RECOMENDACIONES

1. Para estudios posteriores del transporte de solutos en el tejido vegetal se recomienda emplear otros valores de temperatura y de concentración de la solución osmótica diferentes a los aplicados en este estudio, pero que se encuentren en el intervalo de 30-50 °C para la temperatura y de 30-60 °Brix para la concentración.
2. Las ecuaciones que describen los perfiles de concentración de solutos en el alimento, con un trabajo adicional para hacerlos más conveniente se pueden utilizar como condiciones fronteras para el modelado de la transferencia de solutos en DO considerando el efecto de la impregnación de los sólidos en la superficie del alimento.

REFERENCIAS

1. A.L Raoult-Wacki s at CIRAD-SARB, P. 1994. 5035,3 4032 MonlpeHier,F rance. Trends in FoodS cience & TechnologyA ugust, 5.
2. Abbas EÂ, Moreira AP, Barbosa JIL, Xidieh MFE. 2006. Influence of the osmotic agent on the osmotic dehydration of papaya (*Carica papaya L.*). J Food Eng 75(2):267–274.
3. Aguilera JM. 2002. Structure and Food Engineering. In Engineering and Food for the 21st Century. Weltri-Chanes, J. Barbosa-C´anovas, GV. and Aguilera, JM. Eds. New York: CRC Press. p 504–520.
4. Aguilera JM. 2005. Why food microstructure?. J Food Eng 67(1-2):3–11.
5. Aguilera, J.M, Michel, M., Mayor, G. 2004. Fat migration in chocolate: Diffusion or capillary Flow in Particulate Solid? A Hypothesis paper. *Journal of Food Science*, 69 (7), 167-174.
6. Akbarian M., Ghasemkhani N., Moayedi F. 2014. Osmotic dehydration of fruits in food industrial: A review. *International Journal of Biosciences* 4 (1): 42-57.
7. Alakali JS, Ariaahu CC, NKPA NN. 2006. Kinetics of osmotic dehydration of mango. *J Food Process and Pres* 30 (5):597-607. doi. 10.1111/j.1745-4549.2006.00080.x
8. Ali HS, Hesham AM, Ramadan MT, Ragab GH. 2010. Osmotic Dehydration of Banana Rings and Tomato Halves. *J American Sci* 6(9).
9. Amezaga-Johnston M.R., McLaggan D., Booth, I.R. 1999. Surviving Osmotic Stress: The Role of Natural Food Components in Limiting Preservation Action. In: Y.H. Roos, R.B. Leislle, P.J. Lilliford. *Water Management in the Design and Distribution of Quality Foods*. (pp. 325-352). ISOPOW 7. Pennsylvania: Echnomic Publishing Company.
10. Andres, A., Fito, P. 1992. The Hydrodynamic Penetration Mechanism in Some Fruits. In ISOPOW-V. Valencia (España).
11. Anil VS, Krishnamurthy H, Mathew M. 2007. Limiting cytosolic Na⁺ confers salt tolerance to rice cells in culture: A two-photon microscopy study of SBFI-loaded cells. *Physiol Plant* 129:607–621
12. AOAC, 1999. *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 16 th ed., AOAC International, Washington, USA.
13. Arballo JR, Campa one LA, Mascheroni RH. 2012. Numerical solution of coupled mass and energy balances during osmotic microwave dehydration. *Comp Appl Math* 31(3):539–558.
14. Arballo R. 2013. *Modelado y simulación de la deshidratación combinada osmótica-microondas de frutihortícolas*. tesis de doctorado. Universidad de La Plata, Chile
15. Ariaahu and N.N. Nkpa. 2006. Kinetics of osmotic dehydration of mango. *Journal of Food Processing and Preservation*.30:597-607.
16. Assis FR, Morais RM, Morais AM. 2016. Mass transfer in osmotic dehydration of food products: comparison between mathematical models. *Food Eng Rev* 8(2):116-133.
17. Azuara E., Beristain C. I. and G. F. Gutiérrez. 2002. Osmotic dehydration of apples by immersion in concentrated sucrose/maltodextrin solutions. *Journal of Food Processing Preservation* 26: 295-306.
18. B. Zobrist, V. Soonsin, B. P. Luo, U. K. Krieger, C. Marcolli, T. Peter and T. Koop, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 3514–3526
19. Badui S. 2006. *Química de los alimentos*. Cuarta edición. Editorial Pearson, México.

20. Baldan A. 2012. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 38:95-116.
21. Barat, J.M. 1998. Desarrollo de un modelo de la deshidratación osmótica como operación básica. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
22. Barbosa-Cánovas GV, Vega-Mercado H. 2000. *Deshidratación de alimentos*. Editorial Acribia S.A. Zaragoza, España, con autorización de Aspen Publishers, Inc. Maryland, USA.
23. Basu R, Munteanu EL, Chang F. 2014. Role of turgor pressure in endocytosis in fission yeast. *Mol Biol Cell* 25(5):679-87.
24. Behnilian D. and W. E. Spiess. 2006. Osmotic dehydration of fruits and vegetables. IUFOST 13th World Congress of Food Science and Technology 17/21, France.
25. Bekele Y, Ramaswamy H. 2010. Going beyond conventional osmotic dehydration for quality advantage and energy savings. *J Appl Sci Technol* 1(1):1-15.
26. Bellary AN, Sowbhagya HB, Rastogi NK. 2011. Osmotic dehydration assisted impregnation of curcuminoids in coconut slice. *J Food Eng* 105(3):453-459.
27. Bera D, Roy L. 2015. Osmotic Dehydration of litchi using sucrose solution: Effect of mass transfer. *J Food Process Technol* 6 (7): 1-7.
28. Bhupinder S, Bahadur S. 2016. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of beetroot cubes in sucrose solution. *Proceedings on International Conference on Advances in Emerging Technology*; May 2016 1-8; Chennai, India: Jaya Engineering College.
29. Bruinsma R, Sackmann E. 2001. Transition de demouillage et bioadhesion comptes rendues. *Acad Sci-Series IV- Physics* 2(6):803-815.
30. Bruinsma R., Sackmann E. 2001. "Bioadhesion and the dewetting transition", *C.R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série IV*, 803-815.
31. Campos AL, Flores D. 2012. "Deshidratación Osmótica de Placas de Chayote (*Sechium Edule*) Utilizando Soluciones Hipertónicas de Cloruro De Sodio y Sacarosa". Tesis. Universidad Veracruzana Facultad de Ciencias Químicas Ingeniería de Alimentos.
32. Chafer M, González-Martínez C, Ortola MD, Chiralt A, Fito P. 2001. Kinetics of osmotic dehydration in orange and mandarin peels. *J. Food Proc. Eng.* 24: 273-289.
33. Checunarev G, Yeannes MI, Bevilacqua AE, Casales MR. 2014. Mass transfer during osmotic dehydration of chub mackerel cylinders in ternary solution. *J Food Res* 3 (5):49-58.
34. Cheryan M. 1992. Membrane concentration of liquid foods. In: Heldman DR, Lund DB, editors. *Handbook of Food Eng.* 2da ed. New York. CRC Press
35. Chiralt A, Talens P. 2005. Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues. *J Food Eng* 67(1-2):167-177.
36. Chiralt and P. Fito. 2003. Transport mechanisms in osmotic dehydration: the role of the structure. *Food Science and Technology International* 9(3):179-186.
37. Chirife, J., Resnik, S. 1984) Unsaturated solutions as reference sources of water activity at various temperatures. *Journal of Food Science*, 49, 1486-1488.
38. Choat B, Munns R, McCully M, Passioura JB, Tyerman SD, Bramley H, Canny M. 2017. *Plants in Action*. 2nd ed. Copyright 2017 Australian Society of Plant Scientists. <http://plantsinaction.science.uq.edu.au/content/362-chemical-potential>.

39. Cichowska J., Figiel A., Stasiak L. and D. Witrowa. 2019. Modeling of osmotic dehydration of apples in sugar alcohols and dihydroxyacetone (DHA) solutions. *Foods* 8(1):20.
40. Corrêa JLG, Pereira LM, Vieira GS, Hubinger MD. 2010. Mass transfer kinetics of pulsed vacuum osmotic dehydration of guavas. *J Food Eng* 96(4):498-504.
41. Crank, J. The mathematics of diffusion. Second Edition. PRINTED IN GREAT BRITAIN BY J. W. ARROWSMITH LTD., BRISTOL, ENGLAND, 1975.
42. D. Tiwari, R. Sauce y P. Madam, Evaluation of polioxyethylene homopolymers for buccal bioadhesive drug delivery device formulations, *AAPS Pharmsci*, 1 (3), article 3, 3 (1999).
43. Dainty J, Hope AB, Denby C. 1958. The electric double layer and the Donnan equilibrium in relation to plant cell walls. *Aust J Biol Sci* 14:541-551.
44. Datta, A.K. 2007. Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations. *Journal of Food Engineering*, 80, 80-95.
45. Derossi A, De Pilli T, Severini C, McCarthy MJ 2008. Mass transfer during osmotic dehydration of apples. *J Food Eng* 86(4):519-528.
46. Derossi A., Severini C.; Cassi D. 2011. Mass Transfer Mechanisms during Dehydration of Vegetable Food: Traditional and Innovative Approach. In Book *Advanced Topics in Mass Transfer*. ISBN 978-953-307-333-0.
47. Djelveh G., Gros B. and Emam-Djomeh. 2001. Osmotic dehydration of foods in a multicomponent solution part II: Water loss and solute uptake in agar gels and meat. *Food Science and Technology* 34(5): 319-323.
48. Ekdawi-Sever N., Pablo J., Feick E. and E. von Meerwall. 2003. Diffusion of sucrose and α,α -trehalose in aqueous solutions. *Journal Physical Chemistry* 107(6): 936-943.
49. El-Aouar AA, Moreira AP, Barbosa JrL LJ, Xidieh MFE. 2006. Influence of osmotic agent on the osmotic dehydration of papaya (*Carica papaya* L.). *J Food Eng* 75: 267-274.
50. Erle U, Schubert H. 2001. Combined osmotic and microwave-vacuum dehydration of apples and strawberries. *J Food Eng* 49(2-3):193-199. doi:10.1016/S0260-8774(00)00207-7
51. Falade K.O., Igbeka J.C. and F.A. Ayanwuyi. 2007. Kinetics of mass transfer, and colour changes during osmotic dehydration of watermelon. *Journal Food Engineering* 80: 979–985.
52. Farias K. L., Pereira W., de Farias J. E., Freire A. and C. M. Pereira. 2018. Apple osmotic dehydration described by threedimensional numerical solution of the diffusion equation. *Drying Technology* 36(16): 1970–1981.
53. Fennema O. 1999. Water: the star of biomanipulators obscured in a cloud of superficial familiarity. In: *Water Management in the Design and Distribution of Quality Foods*. *Advanced Topics in Mass Transfer*, 3-22. Y.H. Roos, R.B. Leislie & P.J. Lilliford (Eds.) ISOPOW 7. Pennsylvania: Echnomic Publishing Company.
54. Ferrari CC, Yukari P, Carmello-Guerreiro SM, Dupas HM. 2011. Mechanical properties and cellular structure of osmodehydrated melon in sucrose or maltose solutions with calcium lactate addition. *Ciênc Agrotec Lavras* 35(4):765-773.
55. Fito P, Chiralt A, Betoret N, Gras M, Cháfer M, Martinez-Monzó J, Andres A, Vidal D. 2001. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering. Application in functional fresh food development. *J Food Eng* 49(2-3):175–183.

56. Fito, P. 1993. Modeling of Vacuum Osmotic Dehydration of Food. Proceedings of ISOPOW-V Symposium of Food Engineering.
57. Freire da Silva J., Farias J., Kalina L., Farias C., Pereira da Silva S., Faria V. 2015. Effects of Salt Concentration on Osmotic Dehydration of Green Bean. Journal of Agricultural Studies ISSN 2166-0379, 3 (1).
58. G.L.Pollack, Phys. Rev.A:At.,Mol., Opt. Phys., 1981,23, 2660.
59. Gallegos-Marin I, Méndez-Lagunas LL, Rodríguez-Ramírez J, Martínez-Sánchez CE. 2016. Structural properties changes during osmotic drying of plantain (*Musa paradisiaca* AAB) A. Rev Mexicana Ing Química 15(2):441-456.
60. Geankopolis, C.J. 2003. Transport Processes and Separation Process Principles. 4th edn Prentice Hall, New Jersey.
61. Ghoniem NM, Busso EP, Kioussis N, Huang H. 2003. Multiscale modelling of nanomechanics and micromechanics: an overvie. Philosophica Magazine 83(31-34):3475–3528. doi:10.1080/14786430310001607388
62. Giraldo G., Talens P., Fito P. and A. Chiralt. 2003. Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango. Journal Food Engineering 58(1):33–43.
63. H. K. Batchelor, D. Banning, P. W. Dettmar, F. C. Hampson, I. G. Jolliffe y D. Q. Craig, An in vitro mucosal model for prediction of the bioadhesion of alginate solutions to the oesophagus., International Journal of Pharmaceutics, 238, 123 (2002).
64. Hannah C. Price,†*a Johan Mattsson*b and Benjamin J. Murraya. Sucrose diffusion in aqueous solution. Phys.Chem.Chem.Phys., 2016, 18, 19207.
65. Hillery AM, Lloyd AW, Swarbrick J. 2001. Drug delivery and targeting: For pharmacists and pharmaceutical scientists. New York: CRC Press.
66. Holland A. and Bragg R. Fluid flow for chemical engineers. Second edition. Hodder headline PLC editorial, Great Britain 1995.
67. Holowaty SA, Ramallo LA, Schmalko ME. 2012. Intermittent drying simulation in a deep bed dryer of yerba maté. J Food Eng 111(1):110-114.
68. Hough G, Chirife J, Marini C. 1993. A simple model for osmotic dehydration of apples. LWT- Food Sci Tech 26(2):151-156.
69. Iguaz A, San Martín MB, Maté JI, Fernández T, Vírseda P. 2003. Modelling effective moisture diffusivity of rouge rice (Lido cultivar) at low drying temperatures. J Food Eng 59(2–3):253–258.
70. J. D. Smart. 2005. The basics and underlying mechanisms of mucoadhesión, Advanced Drug Delivery Reviews, 57, 1556.
A. J. Kinloch. 1990. “Adhesion and Adhesives”, Chapman and Hall, London, 18-100.
71. Jaller, S.; Parra, M. 2000. Comparación de la transferencia de materia en los procesos de deshidratación osmótica a presión atmosférica y con impregnación de vacío en la piña cayena lisa (*Ananás comosus* L. meyer) a través de un modelo matemático. Tesis. Facultad de Ingeniería de Producción Agroindustrial. Colombia.
72. Jaramillo LM. 2001. Curso de química orgánica general. Universidad del Valle vicerrectoría académica dirección de educación desescolarizada. Santiago de Chile, Chile.

73. Jayaraman KS, Das Gupta DK. 1992. Dehydration of fruit and vegetables-recent developments in principles and techniques. *Drying Technol* 10(1):1-50.
74. Jooker E., Amery R., Struyf T., Duquenne B., Geuns J. and B. Meesschaert. 2012. Stability of steviol glycosides in several food matrices. *American Chemical Society* 60:606–612.
75. Karel M, Heidelbaugh ND. 1973. Recent research and development in the field of low moisture and intermediate-moisture foods. *CRC Critical Review Food and Technol* 3(3): 329-373. doi:10.1080/10408397309527144
76. Kaymak-Ertekin F, Sultanoglu M. 2000. Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apples. *J Food Eng* 46(4):243–250.
77. Kegang X. 2004. Optimización del secado por aire caliente de pera (Variedad BLANQUILLA). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
78. Kestelman V. N., Veselovsky R. A. 2002. “Adhesion of Polymers”, Mc Graw Hill, New York, 1-20; 102-109. N. A.
79. Khaled, A.R.A., & Vafai, K. 2003. The role of porous media in modeling flow and heat transfer in biological tissues. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, 4989-5003.
80. Kinloch AJ. 1987. *Adhesion and Adhesives*. New York: Chapman and Hall; 18–100.
81. Kouznetsova V, Brekelmans WAM, FPT Baaijens. 2001. An approach to micro-macro modeling of heterogeneous materials. *Computational Mechanics*, 27(1)37–48.
82. Kronzucker HJ, Szczerba MW, Moazami-Goudarzi M, Britto DT. 2006. The cytosolic Na, K ratio does not explain salinity-induced growth impairment in barley: A dual-tracer study using ⁴²K and ²⁴Na. *Plant Cell Environm* 29: 2228–2237.
83. Krotov, V.V., & Rusanov, A.I. 1999. *Physicochemical hydrodynamics of capillary systems*. London: Imperial College Press.
84. L. Richert, A. Engler, D. Discher y C. Picart, Elasticity of native and cross – linked polyelectrolyte multilayer films, *Biomacromolecules*, 5, 1908 (2004).
85. L. Zhu, T. Cai, J. Huang, T. C. Stringfellow, M. Wall and L. Yu, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 5849–5855. 41 H. Corti, G. Frank and M. Marconi, *J. Solution Chem.*, 2008, 37, 1593–1608. 42 R.
86. Landim A, Jacintho M, Barbosa J. 2016. Influence of osmotic dehydration on bioactive compounds, antioxidant capacity, color and texture of fruits and vegetables: A review. *Rev Ciên Rural* 46(10):1714-1722.
87. Lenart A, Flink JM. 1984. Osmotic concentration of potato. I. Criteria for the end-point of the osmosis process. *J Food Sci Technol* 19(1):65-89. doi: 10.1111/j.1365-2621.1984.tb00326.x
88. Lenart A, Lewicki PP. 1990. Osmotic dehydration of apples at high temperature. In: *Drying 89*. A.S. Mujumadar (Ed.), Hemisphere Publishing Corporation. p 7-14.
89. Lerici CR, Mastrocola D, Nicoli MC. 1988. Use of direct osmosis as fruit and vegetables dehydration. *Acta Aliment Pol* 14(1):35-40.
90. Li B, Sun D. 2002. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods: A review. *J Food Eng* 54(3):175–182.
91. Lloyd A. W.; Swarbrick J. 2001. “Drug Delivery and Targeting”. Edited by Anya M. Hillery, New York, 154-156.

92. Lobato M, Montero J, Ceballos L, Oyague R, Fuentes V, Sanchez JM, Albaladejo A. 2012. Effect of adhesive application on the shear bond strength of flowable composite resins and APC plus to orthodontic molar tubes. *Journal of Adhesion Science and Technology*. Taylor and Francis, 1-9.
93. Lobato M, Montero J, Fuentes MV, Albaladejo A. 2013. Effect of adhesive application on the shear bond strength of refrigerated and pre-heated of different composite resins to orthodontic molar tubes. *J Adhes Sci Technol* 27(20):2251-64.
94. Marani CM. 2014. Dehidrocongelación de productos frutihortícolas. Claudio M. Marani. Tesis de maestría. Universidad Nacional. La Plata.
95. Marcotte M. 1991. Mass transfer in cellular tissues. Part I: The mathematical model, 13(3):199-220
96. Mascheroni RH. 2013. Modelado y simulación de la deshidratación combinada osmótica-microondas de frutihortícolas. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata. La Plata.
97. Mathiowitz E, Chickering DE, Lehr CM. 1999. Bioadhesive drug delivery systems fundamentals, novel approaches, and development. New York, USA: Marcel Dekker Inc.
98. Matusek A, Meres P. 2003. Modelling of sugar transfer during osmotic dehydration of carrots. *Periodica Polytechnica ser. Chem. Eng.* vol. 46, No. 1–2, pp. 83–92.
99. Mauro MA, Tavares DQ, Menegalli FC. 2003. Behavior of plant tissue in osmotic solutions. *J Food Engen* 56(1):1-15. doi:10.1016/S0260-8774(02)00107-3
100. Mayor L, Pissarra J, Sereno AM. 2008. Microstructural changes during osmotic dehydration of parenchymatic pumpkin tissue. *J Food Eng* 85(3):326-339.
101. Mazzanti G., Shi J. and M. Le Maguer. 2002. The celular approach in modeling mass transfer in fruits tissues. *Engineering and Food for the 21st Century*, ed. CRC PRESS.
102. Mebatsion HK, Verboven P, Ho QT, Verlinden BE, Nicolai BM. 2008. Modelling fruit (micro) structures, why and how?. *Trends Food Sci Technol* 19(2):59–66.
103. Mehraeen S, Chen JS. 2006. Wavelet Galerkin method in multi-scale homogenization of heterogeneous media. *International J for Numerical Methods in Engin.* 66: 381–403. doi: 10.1002/nme.1554
104. Molano L, Cerna S, Castaño C. 1996. Deshidratación de Piña Variedad Cayena Lisa por Métodos Combinados. *Revista Cenicafé* 47(3):140-158. (el doi del artículo)
105. Moraga MJ, Moraga G, Martínez N. 2011. Effect of the re-use of the osmotic solution on the stability of osmodehydro-refrigerated grapefruit. *Food Sci Technol* 44(1):35-41.
106. Moreira P, Xidieh FE. 2004. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *J Food Eng* 61(3):291–295.

107. Moreira R, Sereno AM. 2003. Evaluation of mass transfer coefficients and volumetric shrinkage during osmotic dehydration of apple using sucrose solutions in static and non-static conditions. *J Food Eng* 57(1):25–31.
108. Mourão S., de Miranda T. R., Aparecida M. and F. C. Menegalli. 2007. Spatial distribution of solutes and water in sucrose solution dehydrated apples. *Drying Technology* 23: 2289–2299.
109. Mújica-Paz H, Valdez-Fragoso A, López-Malo A, Palou E, Welti-Chanes J. 2003. Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: effect of the vacuum pressure and syrup concentration. *J Food Eng* 57(4):305-314.
110. Mulyawanti L, Dewandari KT, Yulianingsih IR. 2010. Effects of freezing and storage periods on characteristics of frozen slices *Arumanis Mango*. *Indones J Agric* 3(1):32-38.
111. Mundada M., Hathan B.S. and S. Maske. 2011. Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of pomegranate arils. *Journal Food Science* 76:31–39.
112. N. A. Peppas y J. Sahlin. 1996. Hydrogels as mucoadhesive and bioadhesive materials: a review, *Biomaterials*, 17, 1553.
113. N. A. Peppas y P. A. Buri. 1985. Surface, interfacial and molecular aspects of polymer bioadhesion on soft tissues, *Journal of Controlled Release*, 2, 257.
114. N. Ekdawi-Sever, J.J. de Pablo, E. Feickand E. VonMeerwall. Diffusion of Sucrose and r,r-Trehalose in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 936–943.
115. Najafi A, Yusof Y, Rahman RA, Ganjloo A. Ling CN. 2014. Effect of osmotic dehydration process using sucrose solution at mild temperature on mass transfer and quality attributes of red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*). *International Food Research Journal* 21(2): 625-630 Journal homepage: <http://www.ifrj.upm.edu.my>
116. Nishadh A, Mathai L. 2014. Osmotic dehydration of radish in salt and sucrose solutions. *Int J Innov Res Sci Eng Technol* 3(1) :1514-1521.
117. Ochoa-Martínez C, Ayala-Aponte A. 2005. Modelos matemáticos de transferencia de masa en deshidratación osmótica. *Cienc. Tecnol. Aliment.* Vol. 4, No. 5, pp 330-342. ISSN 1135-8122. www.altaga.org/cyta.
118. Okos MR, Campanella O, Narsimhan G, Singh RK, Weitnauer AC. 2006. Food Dehydration. In: Heldman DR, Lund, DB, editors. *Handbook of food engineering*. CRC PRESS. Taylor & Francis Group.
119. Orikasa T, Wu L, Shiina T, Tagawa A. 2008. Drying characteristics of kiwifruit during hot air drying. *J Food Eng* 85(2):303-308.
120. Owens DK, Wendt RC. 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polymer Sci* 13(8): 1741-1747.
121. Panagiotou NM, Karathanos VT, Maroulis ZB. 1999. Effect of osmotic agent on osmotic dehydration of fruits. *Drying Technol.* 17(1-2):175-189. doi:10.1080/07373939908917524
122. Parjoko, K.A., Rahman, M.S., Buckle, K.A., Perera, C.O. 1996. Osmotic Dehydration kinetics of pineapple wedges using palm sugar. *Lebensmittel-Wissenschaft undTechnologie* 29, 452-459.

123. Park KJ, Bin A, Reis Brod FP, Brandini TH. 2002. Osmotic dehydration kinetics of pear D'anjou (*Pyrus communis* L.). *J Food Eng* 52:293–298.
124. Parker and S. G. Ring, *Carbohydr. Res.*, 1995, 273, 147–155
125. Pastor C. 2010. Recubrimientos comestibles a base de hidroxipropil metilcelulosa: Caracterización y aplicación. Tesis doctoral. Departamento de Tecnología en Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. España.
126. Peppas NA. 1985. Surface, interfacial and molecular aspects of polymer bioadhesion on soft tissues. *J Controll Rel* 2: 257-275.
127. Pereira da Silva W, Freire da Silva JA, Everton de Farias AJ, Farias Aires CAKL, Pereira da Silva CMD, Solange OFV. 2015. Effects of salt concentration on osmotic dehydration of green bean. *J Agric Stud* 3(1):60-78.
128. Phisut, N. 2012. MiniReview: Factors affecting mass transfer during osmotic dehydration of fruits. *Int. Food Research J* 19(1): 7-18.
129. Pieczywek PM, Cybulska J, Dyki B, Konopacka D, Mieszczakowska-Fraç M, Zdunek A. 2016. New image analysis method for the estimation of global and spatial changes in fruit microstructure. *Int Agrophys* 30(2)
130. Piedrahita, E. 1977. Imprimación Osmótica de Semillas de Pinus Pátula. Medellín. 214p. Tesis de Grado (Maestría en Silvicultura y Manejo de Bosques). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Agropecuarias.
131. Rahman MS, 2007. Drying and Food Preservation, In Rahman MS, Handbook of food preservation. 2nd ed, CRC press, 412.
132. Ramallo L. A. and R. H. Mascheroni. 2005. Rate of water loss and sugar uptake during the osmotic dehydration of pineapple. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 48 (5): 761-770.
133. Ramya V, Jain NK. 2016. A Review on osmotic dehydration of fruits and vegetables: an integrated approach. *J Food Process Eng*.
134. Raoult-Wack A. L., Rios G. , Saurel R., Giroux F. and S. Guilbert. 1994. Modeling of dewatering and impregnation soaking process (osmotic dehydration). *Food Research International* 27(2): 207-209.
- 135.** Raoult-Wack A. L., Guilbert S., Le Maguer M. and G. Rios. 1991. Simultaneous water and solute transport in shrinking media. *Drying Technology* 9(3): 589-612.
136. Raoult-Wack AL, Lafont F, Ríos G, Guilbert S. 1989. Osmotic dehydration study of mass transfer in terms of engineering properties. In. *Drying* AL Mujumdar y M Roques (Eds). Hemisphere Publishing. New York.
137. Rastogi N. K., Raghavarao K., Niranjan K. and D. Knorr. 2002. Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Trends Food Science and Technology* 13(2):48-59.
138. Rastogi NK, Angersbach A, Knorr D. 2000. Synergistic effect of high hydrostatic pressure pretreatment and osmotic stress on mass transfer during osmotic dehydration. *J Food Eng* 45(1):25-31.
139. Rastogi NK, Raghavarao KSMS. 1996. Kinetics of Osmotic Dehydration under Vacuum. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technol*, 29(7):669-672
140. Rastogi NK, Raghavarao KSMS. 1996. Kinetics of osmotic dehydration under vacuum. *Food Sci Technol* 29(7):669-672.

141. Rodrigues A., Cunha R. and M. Hubinger. 2003. Rheological properties and colour evaluation of papaya during osmotic dehydration processing. *Journal of Food Engineering* 59: 129-135.
142. Rodríguez-Arce AL, Vega-Mercado H. 1991. Osmotic drying of kinetics of pineapple and papaya. *J Agric Uvi Puerto Rico*.75 (4): 371-382 (ENVIAR DOI).
143. S. E. Harding, *Mucoadhesive Interactions*, Biochemical Society Transactions, 31, part 5, 1036 (2003).
144. Sablani SS, Rahman MS. 2003. Effect of syrup concentration, temperature and sample geometry on equilibrium distribution coefficients during osmotic dehydration of mango. *Food Res. Int.* 36:65-71. doi:10.1016/S0963-9969(02)00109-6.
145. Saguy IS, Marabi A, Wallach R. 2005. New approach to model rehydration of dry food particulates utilizing principles of liquid transport in porous media. *Trends Food Sci Technol* 16:495–506.
146. Salvatori D., Andres A., Chiralt A. and P. Fito. 1999. Osmotic dehydration progression in apple tissue I: spatial distribution of solutes and moisture content. *Journal of Food Engineering* 42(3):125–32.
147. Sangeeta, Singh B. 2013. Osmotic dehydration kinetics of elephant foot yam cubes (*Amorphophallus* spp.) in sucrose solution. *Int J Agric Food Sci Technol* 4 (5):481–492.
148. Saputra D. 2001. Osmotic dehydration of pineapple. *Drying Technol* 19(2):415-425. 10.1081/DRT-100102914
149. Satur PP, Raghavan GV, Garipey S, Prasad S, Trivedi A. 2012. Optimization of Osmotic Dehydration of Potato Cubes Under Pulsed Microwave Vacuum Environment in Ternary Solution. *Drying Technology*, 30: 1449–1456, Taylor & Francis Group, LLC ISSN: 0737-3937 print=1532-2300 online DOI: 10.1080/07373937.2012.688909.
150. Saurel R., Raoult-Wack A. L., Rios G. and S. Guilbert. 1994. Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple. I. Fresh plant tissue. *International Journal of Food Science and Technology* 29 (5): 531–542.
151. Scott, W.J. 1957. Water Relations of food spoilage microorganisms. *Adv. Food Res.* 7:83-127.
152. Seguí Gil, L.; Fito Suñer, P.J.; Fito Maupoey, P. 2012. Understanding osmotic dehydration of tissue structured foods by means of a cellular approach. *Journal of Food Engineering*. 110(2):240-247. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.05.012.
153. Sereno AM, Moreira R, Martinez E. 2001. Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. *J Food Eng* 47(1):43-49.
154. Shi J, Maguer ML. 2002a. Analogical cellular structure changes in solid-liquid contacting operations. *LWT- Food Sci Technol* 35(5):444-451
155. Shi J, Xue JS. 2009. Application and development of osmotic dehydration technology in food processing. In Ratti, C. (Ed). *Advances in food dehydration,*” CRC Press. USA
156. Shi, J, Le Maguer M. 2002b. Osmotic dehydration of foods: mass transfer and modeling aspects. *Food Reviews Intern* 18(4):305-335. doi:10.1081/FRI-120016208

157. Silva KS, Fernandes MA, Mauro MA. 2013. Osmotic dehydration of pineapple with impregnation of sucrose, calcium, and ascorbic acid. *F Bioprocess Technol* 7:385-397.
158. Sluka E, Monserrat S del V, Orlando CA; Fernández MC. 2014. Optimización de la técnica de osmodeshidratación al vacío en cubos de batata (*Ipomoea batatas* L.). *Rev. Agron. Noroeste Argent* 34 (2): 17-20.
159. Sluka EF, S del V Monserrat, Orlando CA, Fernández MC. 2014. Optimización de la técnica de osmodeshidratación al vacío en cubos de batata (*Ipomoea batatas* L.). *Rev Agron Noroeste Argent* 34(2):17-20.
160. Sousa PHM, M.A. Souza Neto, G.A. Maia, M.S.M. Souza Filho and R.W. Figueiredo. 2003. Desidratação osmótica de frutos. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 37: 94-100.
161. Spiazzi E, Mascheroni R. 1997. Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables. I. Development of the simulation model. *J of Food Eng* 34(4):387-410. doi 10.1016/S0260-8774(97)00102-7.
162. Stalmach A. 2012. Bioavailability of coffee chlorogenic acids. In: Chu YF, editor. *Coffee: Emerging health effects and disease prevention*. Ames, IA: Wiley-Blackwell, 59-76.
163. Sutar N. and P. P. Sutar. 2012. Developments in osmotic dehydration of fruits and vegetable-a review, *Trends in Post Harvest Technology* 1(1):20-36.
164. Sutar PP, Raghavan GVS, Garipey Y, Prasad S, Trivedi A. 2012. Optimization of Osmotic Dehydration of Potato Cubes under Pulsed Microwave Vacuum Environment in Ternary Solution. *Drying Technol*. 30(13):1449-1456. doi:10.1080/07373937.2012.688909
165. Sutar, PP, Gupta DK. (2007). Mathematical modeling of mass transfer in osmotic dehydration of onion slices. *J Food Eng* 78(1):90-97
166. Tortoe, 2010. A review of osmodehydration for food industry. *African Journal of Food Science* Vol. 4(6), pp. 303 - 324, June 2010 Available online <http://www.academicjournals.org/ajfs> ISSN 1996-0794 ©2010 Academic Journals.
167. Toupin CJ, Marcotte M, Le Maguer M. 1989. Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model. Part I. *J Food Eng* 10:13-38.
168. Treybal, R. 1989. Operaciones de transferencia de masa. Editorial McGRAW-HILL. 2da edición, 273.
169. V. Molinero and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 045701.
170. V. N. Kestelman y R. A. Veselovsky. 2002. "Adhesion of Polymers". Mc Graw Hill, New York, pp. 1-20; 102-109.
171. Vallejo B, Perilla JE. 2008. Elementos conceptuales para estudiar el comportamiento bioadhesivo en polímeros. *Rev Colom Cienc Quím Farm* 37(1):33-61.
172. Van Nieuwenhuijzen NH, Zareifard MR, Ramaswamy HS. 2001. Osmotic Drying Kinetics Of Cylindrical Apple Slices Of Different Sizes. *Drying Technol* 19(3-4): 525-545. doi. 10.1081/DRT-100103932
173. Vanbrakel, J. 1975. Pore space models for transport phenomena in porous media review and evaluation With special emphasis on capillary liquid transport. *Powder Technology*, 11 (3), 205-236.
174. Vázquez R. 2002. *Termodinámica biológica*. 1ra. Ed. 223 p.

175. Veselovsky RA, Kestelman V. 2002. Adhesion of polymers. New York: McGraw Hill Companies.
176. Videv K, Tanchev S, Sharma RC, Joshi VK. 1990. Effect of sugar syrup concentration and temperature on the rate of osmotic dehydration of apples. *J Food Sci Technol* 27(5):307-308.
177. Villamil, M. 2015. Deshidratación catalítica de D-xilosa con sólidos ácidos para la producción de furfural. Tesis de doctorado. Universidad Nacional del Litoral. URI: <http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar/tesis/handle/11185/680>
178. Villatoro Pulido, M. M. 2011. Caracterización nutricional y agronómica, análisis de la actividad biológica y selección de crucíferas para uso alimentario. Tesis doctoral. Instituto de Investigación y Formación Agraria, Pesquera y Alimentaria. Universidad de Córdoba.
179. Wais N. 2011. Secado combinado de frutas: Deshidratación Osmótica y Microondas. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata. La Plata.
180. Waliszewski KN, Delgado JL, García MA. 2002. Equilibrium concentration and water and sucrose diffusivity in osmotic dehydration of pineapple slabs. *Drying Technol* 20(2):527-538.
181. Washbur, E.W. 1921. The dynamics of capillary rise. *Physic Rev*, 17 (3), 273-83.
182. Weerts, A.H., Lian, G., & Martin, D. 2003. Modeling Rehydration of Porous Biomaterials: Anisotropy Effects. *Journal of Food Science*, 68, 3, 937 – 942.
183. Welty J., Wicks C., Wilson R. 2004. “Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa”, Limusa Wiley. México, segunda edición, 560-595.
184. Wölwer-Rieck U., Tomberg W. and A. Wawrzun. 2010. Investigations on the stability of stevioside and rebaudioside a in soft drinks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58:216–220.
185. Wood BD, Whitaker S. 1998. Diffusion and reaction in biofilms. *Chemical Engin Scie* 53(3):397–425. doi:10.1016/S0009-2509(97)00319-9.
186. Y. Huang, W. Leobandung, A. Foss, y N. A. Peppas. 2000. Molecular aspects muco and bioadhesion: Tethered structures and site-specific surfaces, *Journal of Controlled Release*, 65, 63.
187. Yao Z. and M. Le Maguer. 1996. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and mathematical models. *Journal of Food Engineering* 29(3-4): 349-360.
188. Yao Z. and M. Le Maguer. 1997. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part III: Parametric study. *Journal of Food Engineering* 32: 33-46.
189. Yuri Chenyakin, Dagny Ullmann, Erin Evoy, Lidsay Renbaum-Wolff, Saeid Kamal y Allan Beltram. Diffusion coefficients of organic molecules in sucrose–water solutions and comparison with Stokes–Einstein predictions.
190. Zhang L, Barrett DM, McCarthy MJ. 2013. Characterization of the red layer and pericarp of processing tomato using magnetic resonance imaging. *J Food Sci*.
191. Zohurul M. D., Das S., Monalisa K. and A.S.M. Sayem. 2019. Influence of osmotic dehydration on mass transfer kinetics and quality retention of ripe papaya (*Carica papaya L.*) during drying. *AgriEngineering* 1:1–14.