

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA

---

MAESTRIA EN CIENCIAS EN CONSERVACION Y APROVECHAMIENTO DE  
LOS RECURSOS NATURALES  
(INGENIERIA DE PROCESOS)

**“CINETICAS DE ACIDO PIRUVICO DURANTE EL PROCESO  
DE SECADO CONSTANTE Y VARIABLE DEL AJO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

**Norma Gómez Gómez**

Oaxaca, Oax.

Diciembre, 2008.



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

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 02 del mes de diciembre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA)** para examinar la tesis de titulada:

**“Cinéticas de ácido pirúvico durante el proceso de secado constante y variable del ajo”**

Presentada por el alumno:

Gómez	Gómez	Norma
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
		Con registro: B 0 6 1 4 5 7

aspirante de: **MAESTRO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES.**

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

**LA COMISIÓN REVISORA**  
Directores de tesis

Dr. Juan Rodríguez Ramírez	INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL CIIDIR-UNIDAD OAXACA	Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas
Dra. Luisita Lagunéz Rivera		Dr. Andrés Pech Pérez
Dra. Irasema Anaya Sosa		

**EL PRESIDENTE DEL COLEGIO**

Dr. Juan Rodríguez Ramírez



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

*CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 02 del mes diciembre del año 2008, el (la) que suscribe **Gómez Gómez Norma** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro **B061457**, adscrito al 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 los Drs. Juan Rodríguez Ramírez y Lilia Méndez Lagunas y cede los derechos del trabajo titulado: **“Cinéticas de ácido pirúvico durante el proceso de secado constante y variable del ajo”**, 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 **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: [posgradoax@ipn.mx](mailto:posgradoax@ipn.mx) ó [ngg\\_2003@hotmail.com](mailto:ngg_2003@hotmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

GÓMEZ GÓMEZ NORMA



INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL  
CIDIR-UNIDAD-OAXACA

## RESUMEN

---

El ajo ha sido ampliamente estudiado porque contiene una gran cantidad de compuestos nutraceuticos, uno de los compuestos nutraceuticos mas importantes del ajo es la alicina. Sin embargo, la preservación de la alicina es complicada por su naturaleza inestable y reactiva, y pierde sus propiedades nutraceuticas durante el almacenamiento. El secado con condiciones variables de temperatura es una alternativa para conservar las propiedades nutraceuticas del ajo. En este trabajo se evaluó el contenido de ácido pirúvico en muestras de ajo deshidratado por secado convectivo con condiciones constantes (40,50 y 60 °C) y variables con perfiles de temperatura cíclica en forma de onda pseudocuadrada, con ciclos de 40 °C a 60 °C (ascendente) y 60°C a 40°C (descendente). Con el objeto de evaluar la capacidad de formación de ácido pirúvico en el ajo durante el secado constante y variable. Para esto las muestras de ajo frescas, fueron preparadas en rodajas de  $1.98 \pm 0.2$  mm de espesor. Se utilizó el método modificado de Schwimer y Weston para la determinación de ácido pirúvico, como una medida indirecta del contenido de alicina en el ajo. Durante los experimentos de deshidratación, la velocidad de aire se mantuvo estable en 1.5 m/s. La temperatura y el tiempo de secado tuvieron efectos importantes en la cinética de ácido pirúvico. Se presentó mayor capacidad de formación de ácido pirúvico en el secado con condiciones variables. Se analizó también en este trabajo la relación entre la pérdida de ácido pirúvico y el encogimiento. El encogimiento se calculó con las medidas de cambio de volumen. Se presentó mayor encogimiento y colapso en la temperatura de 60 °C y menor a 40°C. Se observó que el encogimiento y el colapso son causadas principalmente por la tensión desarrollada y por los gradientes de humedad. Se encontró una relación entre la pérdida de ácido pirúvico y el encogimiento del material. Esto sugiere que la destrucción de la estructura celular causada por el colapso al inicio del secado y la concentración de compuestos cuando el contenido de humedad del material es muy bajo al final del secado, causa la pérdida de los precursores (aliina y alinasa).

Dirigida por:

**Dr. Juan Rodríguez Ramírez**  
**Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas**

## ABSTRACT

---

Garlic has been studied because it contains a great amount of nutraceuticals compounds, the best important compound is allicin. Nevertheless, the preservation of allicin is complicated by its unstable nature and reactivates, and loses its nutraceuticals properties during the storage.

The drying with variable conditions of temperature is an alternative to preserve the nutraceuticals properties of garlic. In this work the content of pyruvic acid in samples of garlic dehydrated by convective drying was evaluated, with constant drying conditions (40, 50 y 60 °C) and profiles of cyclical temperature in pseudosquare wave-form, with cycles of 40°C to 60° C (ascending) and 60°C to 40°C (descendent). The samples were prepared in slices of  $1.98 \pm 0.2$  mm of thickness. The modified method of Schwimmer and Weston for the pyruvic acid determination was used, like an indirect measurement of the content of allicin in garlic. During the dehydration experiments, the air velocity stayed stable in 1.5 m/s. The temperature and the masking time had important effects in the kinetic one of pyruvic acid. Greater capacity of pirúvico acid formation appeared in the drying with variable conditions. The relation between pyruvic acid loss and shrinkage of garlic (*Allium, sativum L.*) was analyzed during the convective drying. The shrinkage was calculated with the measures of change in volume. The shrinkage and collapse were higher at 60C and were lower at 40 ° C. The drying rate in the different temperatures shows that thermal stress are important only in the beginning of drying, while stresses generated by the moisture gradients occur almost during the entire drying process. Hence, shrinkage and deformation o collapse are caused mainly by stresses developed by moisture gradients. We found a relationship between the pyruvic acid loss and the shrinkage of the material. This suggests it destruction of the cellular structure caused by the collapse in the beginning of drying and the concentration of compounds when moisture content of the material is very low at the end of drying, caused the precursors loss (alliin and allinase) and the later compound formation, some very volatile such the allicin.

# *Agradecimientos*

*A CONACYT, por el apoyo económico otorgado para la realización de los estudios de Maestría en Ciencias en conservación y aprovechamiento de los recursos naturales.*

*Al Instituto Politécnico Nacional, por el apoyo brindado para la realización de la presente tesis y por brindarme apoyo económico durante la realización de mis estudios, por medio del Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas del IPN (COFAA).*

*Al Dr. Juan Rodríguez Ramírez y a la Dra. Lilia Méndez Lagunas, directores de esta tesis, por su atención, apoyo y en especial por brindarme su amistad y la oportunidad de compartir sus conocimientos y experiencias.*

*Al Dr. Carlos Martínez Alvarez, por compartir sus conocimientos conmigo y por fortalecer con su experiencia y conocimientos, mi formación profesional.*

*A los miembros del Comité tutorial: Dr. Andrés Pech Pérez, Dra. Luicita Lagunez Rivera y Dra. Irasema Anaya Sosa.*

*A todos mis amigos de generación, por su amistad y por todos los momentos buenos y malos que pasamos juntos.*

# *Dedicatorias*

*A mis padres*

*Amanda Gómez Santiago y Aquitania Gómez Hernández.*

*Por ser un ejemplo en mi vida, por todo el amor y confianza brindados hasta el día de hoy.*

*A mi esposo*

*Juan Pablo Peralta Méndez*

*Por su amor y compañía incondicional, por ser siempre mi inspiración en cada proyecto que emprendo.*

*A mi hijo*

*José Leonardo Peralta Gómez*

*Quien es el motor de mi vida y la personita que me brinda una felicidad incomparable.*

*A mis hermanas*

*Ana Laura y Mayra Gómez Gómez*

*Mis mejores amigas, quienes están siempre para brindarme su apoyo.*

# ÍNDICE GENERAL

Índice de Tablas .....	iv
Índice de Figuras.....	v
Nomenclatura.....	vii
<b>Capítulo I. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	3
1.3 Antecedentes.....	4
1.4 Justificación.....	7
1.5 Objetivos.....	7
1.5.1. Objetivo General.....	7
1.5.2. Objetivos específicos.....	8
1.6 Hipótesis.....	8
<b>Capítulo 2. Marco Teórico.....</b>	<b>9</b>
2.1 Composición del ajo ( <i>Allium sativum</i> , L.).....	9
2.2 Composición química del ajo ( <i>Allium sativum</i> , L.).....	9
2.2.1 Los compuestos orgánicos de azufre en el ajo.....	9
2.2.1.1 Aliina (S-alilcisteína sulfóxido).....	11
2.2.1.2 Enzima Alinasa (Alliin Liasa).....	11
2.3 Tiosulfatos.....	13
2.3.1. Formación de los tiosulfatos.....	13
2.3.1.2 Estabilidad de los tiosulfatos.....	13
2.3.1.3 Transformaciones de los tiosulfatos.....	14
2.3.2 La alicina (dialil tiosulfato).....	15
2.4 Relación entre Alicina y ácido pirúvico.....	16
2.5 Métodos Analíticos para determinar alicina en el ajo.....	17
2.5.1 Métodos indirectos.....	17
2.5.1.1 Medición del ácido pirúvico.....	17
2.5.2 Métodos directos.....	18
2.5.2.1 Métodos espectrofotométricos.....	18
2.5.2.2 Cromatografía de gases (CG).....	20



2.5.2.3 Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC).	21
2.6 Secado	22
2.6.1 Secado con condiciones constantes	22
2.6.2 Secado con condiciones variables	22
2.7 Mecanismos de degradación de la alicina y ácido pirúvico durante el proceso de secado.	25
2.7.1 Destrucción de precursores.	25
2.7.2 Inactivación de la enzima alinasa	25
2.7.3 Pérdida de compuestos por daño físico	26
2.8 Efecto del encogimiento y el colapso en la pérdida de ácido pirúvico.	26
2.8.1 Encogimiento	27
2.8.2 Factores que afectan la magnitud del encogimiento	27
2.8.2.1. Volumen de agua removida	27
2.8.2.2 Movilidad de la matriz sólida.	28
2.8.2.3 Velocidad de secado	29
2.8.2 Colapso	29
<b>Capítulo 3. Metodología</b>	<b>30</b>
3.1 Procedimiento General	30
3.2 Selección de la muestra de ajo ( <i>Allium, sativum, L.</i> )	31
3.3 Experimentación	31
3.4 Precauciones especiales durante la experimentación	34
3.4.1 Tipo de corte de ajo y espesor en la hojuela.	34
3.4.2 La medición de la temperatura.	35
3.4.3 Contenido de humedad	36
3.5 Descripción del secador convectivo utilizado en la experimentación	37
3.5.1 El túnel de secado y sistema de control.	37
3.6 Determinación del ácido pirúvico en ajo	39
3.6.1 Preparación de la muestra	39
3.6.2 Método Schwimmer y Weston.	40
3.6.3 Curva de calibración de ácido piruvico	40
3.6.4 Cálculos para convertir $\mu$ moles de ácido pirúvico a mg de alicina en el ajo deshidratado.	41
3.7 Determinación de % encogimiento	41
3.7 Diseño de Experimentos	43
<b>Capítulo 4. Resultados y discusiones</b>	<b>45</b>
4.1 Efecto del tiempo de secado sobre la capacidad de formación del ácido	45

4.2 Efecto de la temperatura de secado sobre la capacidad de formación de ácido pirúvico.....	49
4.2.1 Temperatura interna en las hojuelas de ajo deshidratado.....	49
4.2.1.1 Temperatura constante de secado.....	49
4.3 Efecto del contenido de humedad.....	53
4.4 Velocidad de pérdida de ácido pirúvico.....	57
4.5 Velocidad de secado.....	59
4.6 Efecto del encogimiento y el colapso en la pérdida de ácido pirúvico.....	61
<b>Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.....</b>	<b>66</b>
5.1 Conclusiones.....	66
5.2 Recomendaciones.....	67
Bibliografía.....	68
ANEXOS.....	73

## Índice de Tablas

Tabla 1. Valores de temperatura constante del aire para el secado convectivo de hojuelas de ajo.	33
Tabla 2. Valores de temperatura variable del aire para el secado convectivo de hojuelas de ajo.	33
Tabla 3. Diseño de experimentos de un solo factor para la deshidratación de hojuelas de ajo con temperatura de aire constante.	44
Tabla 4. Diseño de experimentos para la deshidratación de hojuelas de ajo a temperaturas de aire variable.	44
Tabla 5. Pérdida de ácido pirúvico en las hojuelas de ajo deshidratado a temperaturas de aire constante.	46
Tabla 6. Pérdida de ácido pirúvico en las hojuelas de ajo deshidratado a temperaturas de aire variable.	48
Tabla 7. Comparaciones por pares de los tratamientos utilizados en el deshidratado de hojuelas de ajo	53
Tabla 8. Contenido de ácido pirúvico en hojuelas de ajo a diferentes condiciones de secado con un promedio de humedad ( $X_{bs}$ ) de 0.10	56
Tabla 9. Contenido de alicina en hojuelas de ajo	56

# Índice de Figuras

Figura 1. Las reacciones químicas y estructuras del ajo encontradas en (a) dientes de ajo fresco e intactos, (b) en el corte (c) y procesado.	10
Figura 2. Estructura química de la aliina.	11
Figura 3. Localización subcelular de los precursores de la alicina (aliina y la enzima alinasa) en el ajo (Modificado de Jones y col, 2004).	12
Figura 4. Principales transformaciones de los tiosulfatos del ajo triturado.	15
Figura 5. Reacción de la aliina y la alinasa (Miron y col., 2002).	16
Figura 6. Volumen de agua removida vs. la disminución fraccionaria del volumen en muestras de zanahoria deshidratada.	28
Figura 7. Reacción de la aliina-alinasa (Méndez y Castaigne, 2008).	16
Figura 8. Reacción de la alicina con la cisteína	17
Figura 9. Reacción de la aliina con la alinasa	17
Figura 10. Reacción del NTB y la alicina (Miron y col. 1998)	19
Figura 11. Reacción de 4-MP y alicina (Miron y col. 2002).	20
Figura 12. Descomposición térmica de la alicina (Block y col. 1992)	20
Figura 13. Perfil de calentamiento del aire en forma de onda cuadrada.	23
Figura 14. Perfil de calentamiento del aire en forma de onda sinusoidal.	23
Figura 15. Perfil de calentamiento del aire en forma de onda pseudocuadrada.	24
Figura 16. Perfil de calentamiento del aire en forma de onda diente de sierra.	24
Figura 17. Variables utilizadas en el proceso de secado de ajo.	30
Figura 18. Ajo morado, tipo chino tinto.	31
Figura 19. Perfil de calentamiento del aire en forma de onda pseudocuadrada de un ciclo ascendente.	32
Figura 20. Corte y colocación de las muestras.	34
Figura 21. Túnel de secado (Rodríguez y col. 2001)	39
Figura 22. Micrómetro de espesores	42
Figura 23. Software Image ®	42
Figura 24. Cinética de ácido pirúvico a temperaturas constantes de secado.	46
Figura 25. Cinética de ácido pirúvico a temperaturas variables de secado (ciclo ascendente)	47
Figura 26. Cinética de ácido pirúvico a temperaturas variables de secado (ciclo descendente)	48
Figura 27. Temperatura interna de las hojuelas de ajo deshidratadas durante el secado a temperatura constante.	50
Figura 28. Temperatura interna de las hojuelas de ajo deshidratadas durante el secado a temperatura variable (ciclo ascendente 40-60 ° C)	51

Figura 29. Temperatura interna de las hojuelas de ajo deshidratadas durante secado	el 52
Figura 30. Concentración de ácido pirúvico como una función de la humedad durante el secado con condiciones constantes y variables (ciclo ascendente)	54
Figura 31. Concentración de ácido pirúvico como una función de la humedad durante el secado con condiciones constantes y variable	55
Figura 32. Velocidad de pérdida de ácido pirúvico durante el secado con condiciones constantes.	57
Figura 33. Velocidad de pérdida de ácido pirúvico durante el secado con condiciones variables	58
Figura 34. Pérdida de humedad $c$ en las hojuelas de ajo durante el secado con condiciones constante	59
Figura 35. Velocidad de secado durante el secado a temperaturas variables	60
Figura 36. % Encogimiento en función del contenido de humedad durante el secado con condiciones constantes.	61
Figura 37. Velocidad de encogimiento durante el secado a temperaturas constantes.	62
Figura 38. Micrografías del ajo deshidratado (López, 2008).	63
Figura 39. % de Encogimiento de las hojuelas de ajo en función de la humedad durante el secado a temperaturas variables (ciclo ascendente).	64
Figura 40. Velocidad de encogimiento de las hojuelas de ajo durante el secado a temperaturas variables (ciclo ascendente).	65
Figura 41. % Encogimiento de las hojuelas de ajo en función de la humedad durante el secado a temperaturas variables (ciclo descendente).	66
Figura 42. Velocidad de encogimiento durante el secado a temperaturas variables	66

## Nomenclatura

<b>A1</b>	Condiciones de secado variable (ciclo ascendente) 40-60 °C (20-10 min)
<b>A2</b>	Condiciones de secado variable (ciclo ascendente) 40-60 °C (20-20 min)
<b>A3</b>	Condiciones de secado variable (ciclo ascendente) 40-60 °C (20-40 min)
<b>A4</b>	Condiciones de secado variable (ciclo ascendente) 40-60 °C (20-60 min)
<b>C1</b>	Condiciones de secado constantes (40°C)
<b>C2</b>	Condiciones de secado constantes (50°C)
<b>C3</b>	Condiciones de secado constantes (60°C)
<b>C</b>	Contenido de ácido pirúvico ( $\mu\text{mol/g s.s.}$ )
<b>Co</b>	Contenido de ácido pirúvico al inicio del secado ( $\mu\text{mol/g s.s.}$ )
<b>D1</b>	Condiciones de secado variable (ciclo descendente) 60-40 °C (20-10 min)
<b>D2</b>	Condiciones de secado variable (ciclo descendente) 60-40 °C (20-20 min)
<b>D3</b>	Condiciones de secado variable (ciclo descendente) 60-40 °C (20-40 min)
<b>D4</b>	Condiciones de secado variable (ciclo descendente) 60-40 °C (20-60 min)
<b>E</b>	Encogimiento (adimensional)
<b>dC/dt</b>	Velocidad de pérdida de ácido pirúvico ( $(\mu\text{mol/g s.s.} \cdot \text{min})$ )
<b>dE/dt</b>	Velocidad de encogimiento ( $\text{min}^{-1}$ )
<b>dX/dt</b>	Velocidad de secado ( $\text{g agua/g s.s.} \cdot \text{min}$ )
<b>g s.s.</b>	Gramos de sólido seco (g)
<b>PM</b>	Peso molecular ( $\text{g/g mol}$ )
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea (°C)
<b>T<sub>secado</sub></b>	Temperatura del aire durante el proceso de secado (°C)
<b>t<sub>secado</sub></b>	Tiempo de duración del secado (min)
<b>V<sub>aire</sub></b>	Velocidad de aire durante el secado (m/s)
<b>V<sub>o</sub></b>	Volumen al inicio del secado de las hojuelas de ajo ( $\text{cm}^3$ )
<b>V</b>	Volumen de las hojuelas de ajo ( $\text{cm}^3$ )
<b>X<sub>bs</sub></b>	Contenido de humedad (base seca) ( $\text{g agua/g s.s.}$ )
<b>X<sub>bh</sub></b>	Contenido de humedad (base húmeda) ( $\text{g agua/g s.h.}$ )

## Capítulo I. Introducción

### 1.1 Introducción

Diversas variedades del género *allium* se han utilizado como especias y como medicina popular para curar diversas enfermedades. El fuerte e inusual sabor de muchas de estas plantas y de sus posibles aplicaciones médicas han atraído la atención de los fisiólogos y de los químicos (Hacıseferoğulları, Özcan y Calisir, 2005). El ajo (*Allium sativum*, L.) pertenece a éste género y la mayoría de sus efectos profilácticos y terapéuticos se atribuyen a los compuestos solubles en agua como los organosulfuros, que son responsables del olor y del sabor típicos del ajo (Block, 1985). Por las características medicinales que tiene el ajo, se le ha llamado alimento nutraceutico.

El primer trabajo para identificar los compuestos del ajo fue el desarrollado por Cavallito y Bailey en 1944. Estos autores encontraron que el responsable de las características antibacterianas y antifungicas del ajo es la alicina. La alicina es un producto de la conversión enzimática de la aliina, uno de los precursores de los organosulfuros presentes en el ajo. Otros estudios mas recientes han encontrado que la alicina posee efectos antitrombóticos y anticancerigenos (Miron y col., 2002).

Para que la alicina se forme, la aliina y la enzima alinasa deben reaccionar o mezclarse. Esto puede suceder cuando el ajo crudo se daña, corta o machaca o bien cuando el ajo seco en polvo se mezcla con agua, produciendo alicina, ácido pirúvico y amoniaco. La alicina es muy reactiva y poco soluble en agua, por eso muchos autores utilizan como referencia la cantidad de ácido pirúvico, por 2 moléculas de ácido pirúvico, se produce una molécula de alicina. La cantidad de ácido pirúvico es una medida indirecta de la cantidad de alicina presente en el ajo (Méndez y Castaigne, 2008).

Como muchos otros productos agrícolas el ajo fresco tiene un periodo de vida muy corto, de 60 a 80 días (Cui y col., 2001; Vázquez y col., 2006) en almacenamiento, por lo que una alternativa para evitar pérdidas durante el almacenamiento y ataque microbiano, es la deshidratación. La enzima alinasa en el ajo fresco pierde su actividad parcialmente, pero la alinasa no afectada es capaz de convertir la aliina del ajo en alicina. Krest y Keusgen en 1998, encontraron que la alinasa activa, se encuentra principalmente en el ajo en polvo o deshidratado.

El propósito de esta investigación es evaluar la capacidad de formación de alicina, midiendo el contenido de ácido pirúvico de ajo (*Allium sativum*, L.) durante su deshidratación, bajo diferentes métodos y condiciones de secado. Los métodos a evaluar son: secado convectivo con temperatura de aire constante y variable, con diferentes temperaturas de secado y velocidad de aire constante. Para proponer un método de secado que retenga la mayor cantidad de precursores nutraceuticos del ajo.

El trabajo se estructuró de la siguiente manera: el primer capítulo muestra la problemática que se tiene al deshidratar el ajo por usar diferentes métodos, los antecedentes, la justificación del trabajo, su importancia, los objetivos del trabajo y la hipótesis planteada. El capítulo dos presenta las bases teóricas de la investigación, que incluyen la composición química del ajo, las reacciones que se llevan a cabo antes y después del deshidratado. En el capítulo tres, se presentan los métodos de preparación de las muestras de ajo frescas, espesor, condiciones de secado y el método utilizado para el análisis de ácido pirúvico. En esta misma sección se presenta el diseño experimental y los procedimientos para analizar los datos estadísticamente, por medio de un ANOVA de medidas repetidas. El capítulo cuatro muestra el efecto de las condiciones de secado sobre la pérdida de ácido pirúvico, y la relación que hay entre pérdida de ácido pirúvico y encogimiento del material por efecto del secado. Por último el capítulo cinco presenta las conclusiones de la investigación.



## 1.2 Planteamiento del problema

El mercado mundial relacionado a la salud, se ha inundado con productos provenientes de plantas con propiedades nutraceuticas con diferente capacidad bio-activa y en algunos casos con baja o nula efectividad farmacológica. Cada material tiene comportamientos diferentes y no todos los procesos de producción dan como resultado productos con alto contenido nutraceutico, para conservar su capacidad bio-activa, los productos nutraceuticos necesitan procesos de alto costo de inversión y producción.

El ajo ha sido ampliamente estudiado pues contiene una gran cantidad de compuestos nutraceuticos. La alicina, principal compuesto nutraceutico del ajo, es altamente reactivo e inestable y difícil de medir (Kaye y col., 2002). El ajo fresco no tiene alicina, pero si se corta, machaca o se fractura, se ponen en contacto sus precursores, la aliina y la alinasa que reaccionan para formar la alicina, ácido pirúvico y amoníaco (Bhagyalakshmi, 2005). Sin embargo, la preservación de la alicina es complicada por su naturaleza inestable y reactiva, una vez que se forma la alicina, ésta se transforma fácilmente en otros compuestos (Ratti y col., 2007), y pierde sus propiedades nutraceuticas durante el almacenamiento.

El secado es uno de los métodos de conservación mas adecuado para el ajo, porque la pérdida de capacidad de formación de la alicina es menor que con otros métodos de conservación (Cui y col., 2003; Song y Milner, 2001) como lo confirman los estudios de diferentes procesos de secado del ajo que concluyen que hay una disminución en la capacidad de formación de alicina (Sharma y Prasad, 2001; Cui y col, 2003; Sacilik y Unal, 2005; Ratti y col. 2007) cuando se utiliza un secado convectivo con temperatura constante. Sin embargo, aunque las pérdidas de los precursores son importantes es posible obtener cantidades aceptables de alicina una vez que los precursores son puestos en contacto. De acuerdo a la farmacopea Británica (1998), el contenido mínimo de alicina para asegurar la viabilidad farmaceutica y económica de los productos de ajo en polvo debe ser de 4.5 mg/g. Para lograrlo es necesario utilizar un proceso de secado que

disminuya las pérdidas de capacidad de formación de alicina en el ajo a un precio accesible y poder competir en el mercado de alimentos nutraceuticos.

Existen procesos de secado como la liofilización que reducen significativamente las pérdidas de calidad de los alimentos deshidratados y conserva mejor las propiedades nutraceuticas (9.5 mg de alicina/g s.s., en el caso del ajo), pero este proceso no se utiliza extensamente en el sector alimenticio debido a su alto costo de operación, y gran consumo energético. Otro método es el empleo de microondas al vacío, con el cual se obtiene valores de alicina de 8.66 mg de alicina/g s.s. (Cui y col., 2003), pero existe poca información sobre este método por lo que todavía no se ha utilizado en la industria, tiene inversión inicial elevada y con dificultades de implementación industrial debido a que no hay uniformidad de la distribución de calor (Sharma y Prasad, 2006). El método mas utilizado y accesible es el secado convectivo a temperaturas constantes, aunque reduce la capacidad de alicina (5.28 mg de alicina/g s.s.) por la exposición prologada a altas temperaturas que provoca daño en su estructura interna (Ratti y col., 2007), existen alternativas para reducir las desventajas del secado convectivo, una de ellas es el secado con condiciones variables de temperatura (Chua y col., 2000; Chua y col., 2002; Chua y col., 2003), que disminuye el tiempo de exposición y conserva mejor la calidad del producto deshidratado.

### **1.3 Antecedentes**

La mayoría de los estudios realizados para secar ajo tienen como objetivo, obtener la mejor calidad, medida en función de características fisicoquímicas en el producto deshidratado; principalmente color, capacidad de rehidratación y compuestos químicos responsable del olor característico del ajo, así como el contenido de nutraceuticos, principalmente la alicina.

Pezzuti y Crapiste (1997), investigaron el equilibrio de sorción de la humedad, cinética de secado y pérdidas del compuesto característico del olor en el ajo (*Allium sativum*, L).

Secaron rebanadas de ajo en un secador de gabinete, utilizando temperaturas de 45, 60 y 75°C. Evaluaron tres velocidades de aire (2,3 y 4 m/s) y tres humedades relativas (5, 30 y 50%). Las rebanadas de ajo se cortaron transversalmente de aproximadamente 1 cm de diámetro y diferentes espesores (0.1-0.3 cm). El contenido final de humedad en las muestras fue de 6.3 a 17.1%. Para comparar las pérdidas de intensidad de sabor en el ajo fresco y ajo seco se midió el contenido de ácido pirúvico total y enzimático. Mostraron que la temperatura y el tiempo de secado afectan el contenido final de ácido pirúvico.

Sharma y Prasad (2001), deshidrataron ajo con aire caliente y una combinación de aire caliente con microondas en un secador experimental, a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C con velocidades de aire de 1 y 2 m/s, compararon con muestras secadas con aire caliente a 60°C y 70°C, y 2 m/s. La combinación de microondas y aire caliente redujo el tiempo de secado en un 80-90% en comparación con el secado con aire caliente y obtuvo una mayor calidad en el producto final, considerando como parámetros de calidad, el sabor, el color y la retención de compuestos volátiles responsables del sabor. La capacidad de formación de alicina fue mayor en el secado por microondas que en el secado con aire caliente (convectivo). Concluyeron que con la combinación de secado con microondas y con aire caliente se obtiene una mayor calidad en los dientes de ajo deshidratados. La retención de los compuestos volátiles responsables del fuerte sabor en el ajo, fue mayor en el secado combinado de microondas y aire caliente que en secado con solo aire caliente.

Otros investigadores como Cui y col. (2003), hicieron una combinación de secado por microondas al vacío y secado con aire caliente en rodajas de ajo con un espesor de 2-3 mm. En la combinación de secado con microondas al vacío y aire caliente, primero se secó con microondas al vacío, hasta alcanzar una humedad de 10% b.h (100% de potencia por 7 min, seguida por 50% de potencia por 8 min y finalmente 18% de potencia por 20 min). Finalmente se deshidrató con aire caliente en un secador de gabinete a 45°C, hasta alcanzar una humedad de 5%. Se comparó con el método convencional de aire caliente (convectivo) a temperatura de 60-65 °C con un tiempo de 6

horas. Los parámetros de calidad evaluados fueron: la pungencia, el color, la textura y la velocidad de rehidratación de las rodajas de ajo. El secado combinado con microondas al vacío y secado convectivo, presentó mejor calidad en las rodajas de ajo deshidratado.

Sacilik y Unal (2005), investigaron las características de deshidratación de hojuelas de ajo (*Allium sativum*, L), usando un secador convectivo de aire caliente con temperaturas de aire de 40,50 y 60 °C y muestras con espesor de 3-5 mm. La velocidad del aire de secado fue constante de 0.8 m/s<sup>-1</sup>. Se utilizó la ecuación de Fick para describir la difusión de agua durante la deshidratación. Las conclusiones del trabajo fueron que las características de deshidratación de rebanadas de ajo fueron afectadas por la temperatura del aire y el espesor de las muestras. Una temperatura del aire muy alta, causa oscurecimiento en el color del ajo deshidratado, sin embargo hubo un incremento en la capacidad de rehidratación a temperaturas de aire mas elevadas.

Actualmente se ha investigado el secado conectivo con aire caliente y la liofilización, como un proceso potencial para conservar la capacidad de formación de alicina en el ajo. El trabajo realizado por Ratti y col. (2007), demostró que la temperatura y la velocidad de aire tuvieron efectos importantes en la cinética de secado con aire caliente. El efecto del tamaño de las muestras y de la temperatura fue significativo durante el secado a condiciones constantes, así como el contenido final de humedad en las muestras de ajo. El contenido de alicina decrece con un incremento en la temperatura de secado tanto en el secado convectivo con aire caliente como en la liofilización. Temperaturas de aire moderadas (40°C y 50°C), permitieron una mejor retención de alicina que a temperaturas mayores de 60°C. Sin embargo, la retención de alicina fue más importante en muestras de ajo secadas por liofilización a temperatura de 20° C.

## 1.4 Justificación

En México anualmente se cosechan 42,076 toneladas de ajo en el periodo de Enero-Septiembre, pero solo se obtiene de esta cosecha 32,535 toneladas, el 30% de la cosecha se pierde en el almacenamiento (SIAP, 2006), y probablemente debido a que cierta parte de la producción del ajo no es de buena calidad, no es aceptada en el mercado. Esta parte de la producción requiere lograr una mejor conservación y encontrar mercados donde el ajo tenga un valor agregado tal como la industria farmacéutica.

La pérdida poscosecha del ajo se puede reducir con métodos de conservación como el secado. El efecto del secado en el ajo se puede reducir si se emplean métodos de secado o condiciones de apropiados. El secado convectivo controlado por medio de la variación de las condiciones de temperatura durante el proceso, puede disminuir el deterioro en la calidad del alimento.

La aportación al conocimiento de este trabajo consiste en determinar experimentalmente la capacidad de formación de ácido pirúvico en el ajo (*Allium sativum L.*) durante el proceso de secado convectivo a temperatura constante y variable. Sólo han analizado el contenido de alicina y otros compuestos químicos en el ajo fresco (Block, 1985; Block y col., 1992; Baghalian y col., 2005), y características físicas en ajo deshidratado, como son cambios de color (Prachayawarakorn y col., 2004) y capacidad de rehidratación (Krokida y Kouris, 2003).

## 1.5 Objetivos

### 1.5.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de formación de ácido pirúvico en el ajo (*Allium sativum, L.*), con dos formas de suministro de aire (temperatura constante y variable), durante el proceso de secado convectivo, para proponer un método de secado que mejore el nivel de retención de precursores nutraceuticos del ajo.

### **1.5.2. Objetivos específicos**

- Realizar pruebas de secado utilizando temperaturas de aire constantes y variables, para evaluar su efecto en la capacidad de formación de ácido pirúvico.
- Analizar los mecanismos de degradación de la capacidad de formación de ácido pirúvico durante el secado a temperatura constante y variable.

## **1.6 Hipótesis**

El secado convectivo con condiciones de temperaturas de aire variable, reduce la pérdida de la actividad de los precursores de los compuestos alicina y ácido pirúvico en el ajo deshidratado, en comparación con el secado convectivo con condiciones de temperatura de aire constante.

---

## Capítulo 2. Marco Teórico.

### 2.1 Composición del ajo (*Allium sativum*, L.)

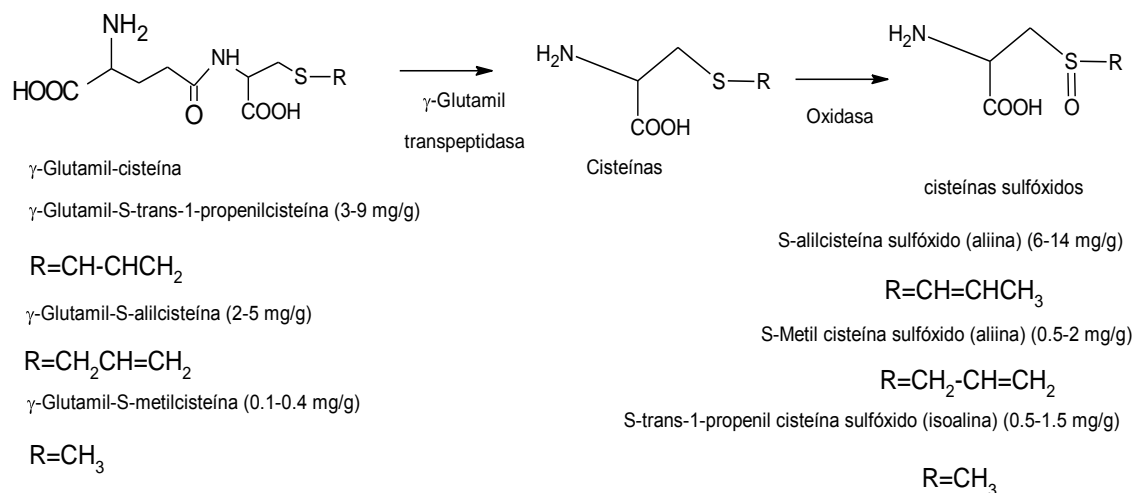
El principal componente del ajo es agua, 56-68 % (de su peso), seguido por los carbohidratos (26-30%). Los componentes medicinales presentes en el ajo, son los compuestos organosulfuros (11-35 mg/ g ajo fresco). Otros componentes presentes son las vitaminas (ácido ascórbico 30 mg/100 g peso fresco, vitamina E 9.4 µg/g) y minerales (selenium 0.014 mg/100 g) (Lawson, 1993).

### 2.2 Composición química del ajo (*Allium sativum*, L.)

#### 2.2.1 Los compuestos orgánicos de azufre en el ajo.

Los principales compuestos organosulfuros (orgánicos de azufre) del ajo fresco son las cisteínas sulfóxidos, como la aliina (7-14 mg/g de ajo fresco), metiina (0.5-2 mg/ g ajo fresco) e isoalina (0.1-2 mg/g de ajo fresco). Estas cisteínas sulfóxidos se forman del  $\gamma$ -glutamil-cisteína ( $\gamma$ -glutamil-S-trans-1-propenil cisteína,  $\gamma$ -glutamil-S-alilcisteína, y  $\gamma$ -glutamil-S-metilcisteína) durante la maduración, cuando aumentan los niveles de la enzima  $\gamma$ -glutamil-transpeptidasa. Este proceso solo ocurre durante el almacenamiento y se lleva a cabo rápidamente a temperaturas de refrigeración. Las cisteínas sulfóxidos (8-19 mg/g ajo fresco) y los  $\gamma$ -glutamyl- cisteínas (5-16 mg/g), representan aproximadamente el 82% del total de los sulfuros en el ajo fresco. Los bulbos contienen la mayor cantidad cisteína sulfóxido, aproximadamente 85%, mientras que las hojas contienen el 12% y las raíces el 2%. Cuando el ajo se corta, machaca o tritura, las cisteínas sulfóxidos se transforman en tiosulfatos por la acción de la enzima alinasa. El contenido total de sulfuros en el ajo es aproximadamente 1.0% de su peso seco o 0.35% de su peso fresco. (Lawson 1993).

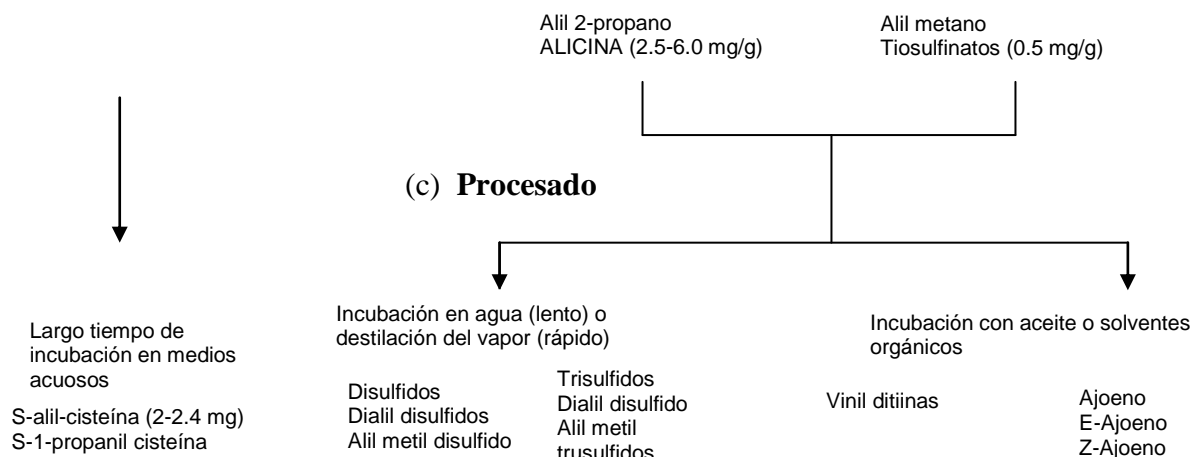
**(a) Durante la maduración y almacenamiento en bulbos de ajo fresco (íntactos)**



**(b) Corte y machacado del ajo**



**(c) Procesado**



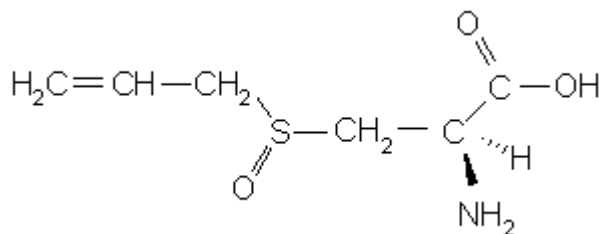
**Figura 1.** Las reacciones químicas y estructuras del ajo encontradas en (a) dientes de ajo fresco e íntactos, (b) en el corte (c) y procesado. Adaptado de (Lawson, 1993)



La figura 1 muestra las reacciones que se llevan a cabo durante el almacenamiento del ajo a temperaturas de refrigeración, los  $\gamma$ -glutamil-cisteínas reaccionan con la enzima  $\gamma$ -glutamil-transpeptidasa para formar las cisteínas y por oxidación se forma la aliina presente en el ajo. Si el ajo se machaca o se corta, la aliina por la acción de la enzima alinasa se convierte rápidamente en tiosulfatos, donde el 70% del total de tiosulfatos corresponde a la alicina. Dependiendo del proceso de extracción o incubación, los tiosulfatos se transforman en diferentes compuestos.

### 2.2.1.1 Aliina (S-alilcisteína sulfóxido)

La aliina es inodora y estable (Figura 2), es el compuesto de azufre más abundante en el ajo fresco. La aliina (S-allilcisteína sulfóxido), está compuesta de un grupo alil, un grupo sulfóxido, y cisteína. El ajo entero contiene de 7 a 14 miligramos de aliina por gramo de peso fresco, y de 18 a 42 mg/g de peso seco.



**Figura 2.** Estructura química de la aliina.

La aliina se cristaliza en diluciones de etanol o acetona y es estable en soluciones acuosas y a altas temperaturas (Stoll y Seebeck, 1951). Cuando las células se rompen, la aliina se mezcla con la alinasa, y en aproximadamente diez segundos toda la aliina expuesta se convierte en un nuevo grupo de compuestos: en alicina y sus parientes más cercanos que emiten el aroma de ajo fresco (Lawson, 2005).

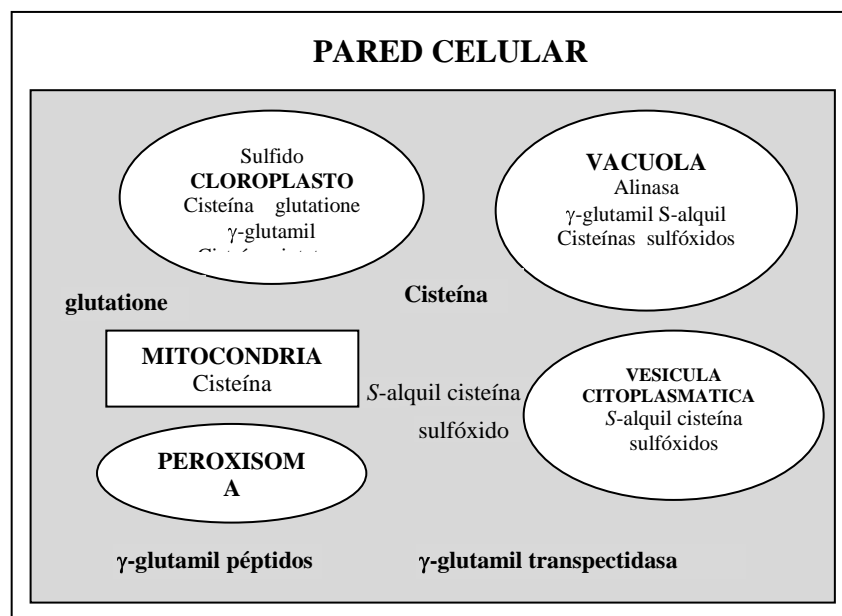
### 2.2.1.2 Enzima Alinasa (Alliin Liasa)

La alinasa ó aliin liasa (EC 4.4.1.4), es una enzima, encontrada en muchas plantas del género *Allium*, como el ajo (*A. sativum*), cebolla (*A. cepa*), puerro (*A. porrum*), chalote (*A.*

ascalonicum), la cebolla galesa (*A. fistulosum*), cebollinos chinos (*A. tuberosum*). La alinasa comprende del 10–12% de material proteico soluble en los dientes de ajo y se encuentra en las vacuolas y se separa físicamente de su substrato natural, la aliina, que se encuentra en el citoplasma de las células del ajo (Figura 3) (Kuettner y col, 2002).

La enzima se activa a pH 4.5-9, pero se inactiva rápidamente y de forma irreversible a valores de pH 1.5-3; La alinasa actúa de dos formas diferentes en el ajo. Una es específica para la aliina y la isoaliina, y tiene un pH óptimo de 4.5, mientras la otra es específica para la metiina y tiene un pH óptimo de 6.5 (Lawson, 1993).

Krest y Keusgen en 1999, determinaron que la actividad enzimática decrece rápidamente a 42°C, indicando que la temperatura optima de activación de la enzima alinasa, se encuentra entre 35°C a 37°C y la inactivación se da entre 42°C a 60 °C, a temperaturas mayores de 60°C la actividad enzimática se destruye.



**Figura 3.** Localización subcelular de los precursores de la alicina (aliina y la enzima alinasa) en el ajo (Modificado de Jones y col, 2004).

## 2.3 Tiosulfinatos.

### 2.3.1. Formación de los tiosulfinatos

Los tiosulfinatos se forman cuando el ajo se corta, tritura o machaca o se le agrega agua al ajo deshidratado (Krest y Keusgen, 1999; Ratti y col., 2007; Méndez y Castaigne, 2008).

La alicina (alil-SS(O)-alil) representa el 70-80% del total de tiosulfinatos formados (Lanzotti, 2006), seguido por los tiosulfinatos, alil-SS(O)-metil (6-16%), metil-SS(O)-alil (3-9%), *trans*-1-propenil-SS(O)-alil (1-7%), alil-SS(O)-*trans*-1 propenil (0.2-4%), *trans*-1-propenil-SS(O)-metil y metil-SS(O)-*trans*-1-propenil (0.1-2.5%), y metil-SS(O)-metil (2%) (Lawson, 1993).

La formación de la alicina (alil 2-propenotiosulfinato o dialil tiosulfinato), se completa en 0.2-0.5 min a temperatura ambiente, mientras que la formación del metil tiosulfinato se forma de 1.5-5 min. Los alil tiosulfinatos representan el 95 al 98 % del total de los tiosulfinatos, los metil tiosulfinatos representan del 10 al 30% del total de los tiosulfinatos y (Lawson, 1993). El contenido de isoalina y aliina incrementa con el almacenamiento, especialmente cuando se almacenan en frío, el contenido del *trans*-1-propenil tiosulfinato en el ajo almacenado para ser comercializado es de 7-18% del total de los tiosulfinatos. La alicina no incrementa con el almacenamiento del ajo porque la aliina y la isoaliina formadas durante el almacenamiento son usadas para formar el alil *trans*-propenil tiosulfinatos, que se producen mas rápidamente que la alicina.

#### 2.3.1.2 Estabilidad de los tiosulfinatos.

Los tiosulfinatos que se forman cuando se machaca el ajo son muy reactivos y experimentan un gran número de transformaciones dependiendo de la temperatura, pH y condiciones de extracción. Lawson (1993), encontró que los alil-S-tiosulfinatos (alicina, alil-SS(O)-metil y alil-SS(O)-*trans*-1-propenil) son los menos estables de todos los tiosulfinatos del ajo, porque forman tioacrolein ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{S}$ ) y alilmercaptano (alil-SH) como intermediarios para

futuras reacciones. Por otra parte, los alil-S(O) tiosulfatos (metil-SS(O)-alil y *trans*-1 propenil-SS(O)-alil), no pueden formar tioacrolein, por lo cual son muy estables.

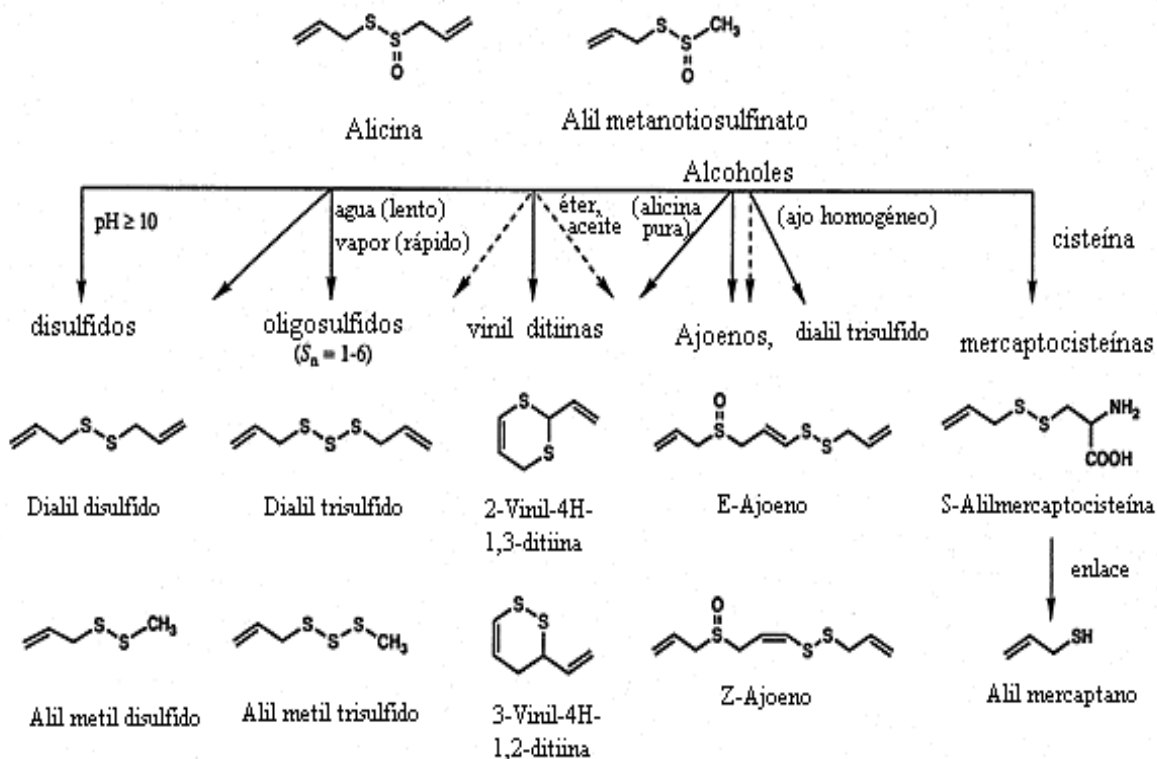
En éter, el alil-SS(O)-metil tiene una vida promedio igual a la alicina (3 horas), mientras que el metil-SS(O)-alil no muestra una pérdida significativa después de 6 días. Los tiosulfatos son más estables en solventes polares. La vida promedio de la alicina (0.1-0.4 mg/ml) a temperatura ambiente es de 10 días en 1 mM de ácido cítrico (pH 3), 4 días en agua, 48 horas en metanol o cloroformo, 30 horas en diclorometano, 24 horas en etanol o acetonitrilo, 3 horas en éter, 2 horas en hexano, y 16 horas en la ausencia de solventes (Lawson, 1993).

### 2.3.1.3 Transformaciones de los tiosulfatos.

Los tiosulfatos al mezclarse con agua se transforman principalmente en dialil trisulfido, dialil disulfido, y alil metil trisulfido. La velocidad de formación de los sulfidos incrementa considerablemente con el calentamiento del ajo, así como durante la destilación con vapor (Figura 4).

Los estudios cinéticos del ajo fresco, deshidratado, aceite de ajo obtenido por destilación al vapor indican que los trisulfidos se forman primero, seguidos por la lenta transformación de algunos disulfidos, que son tan estables como los tetrasulfidos. Al mezclarse la alicina o alil metanotiosulfato con solventes de baja polaridad (cloroformo, éter, hexano, aceites vegetales), o sin solvente, se produce principalmente 1,3-vinil-ditiina (51%), 1,2-vinil-ditiina (19%) y en menor cantidad el ajoeno (12%) y sulfidos (18%).

Cuando la alicina se mezcla con etanol, se produce principalmente dialil trisulfido (73%) y algunos dialil disulfidos (8%) y ajoeno (8%), sin embargo cuando se utiliza alicina pura se obtiene ajoeno (55%) y vinil-ditiinas (34%) y algunos sulfidos (0-11%). Al mezclar alicina con el metanol se produce principalmente dialil trisulfido (83%) y dialil disulfido (10%), pero sólo pequeñas cantidades de ajoeno (1%) y vinil-ditiinas (1%), y 5% de compuestos no identificados (Lawson, 1993).



**Figura 4.** Principales transformaciones de los tiosulfatos del ajo triturado. (Modificado de Lawson, 1993)

Entre los tiosulfatos se tienen disulfuros y trisulfuros, 2 vinil-2-4-dihidro-1,3-ditiina, 3-vinil-3,4-dihidro-1,2-ditiina, y ajoeno. A temperaturas más altas (aproximadamente 100 °C) se forman compuestos de poli-sulfuros que contienen más de 5 átomos de azufre. Siguiendo las reacciones de la alicina y polisulfidos con tiols que dan como resultado especies de azufre adicionales, tales como S-allilmercaptocisteina, alilmercaptano, alilpertiol y posiblemente alil hidrotrisulfido (Münchberg y col., 2007).

### 2.3.2 La alicina (dialil tiosulfinato)

Es el compuesto mas activo en el ajo, y representa cerca del 70% de todos los tiosulfatos presentes o formados en el ajo machacado (Lawson, 1993; Miron y col., 2002). Esto se produce por la interacción del amino acido no proteico llamado aliina, abundante en dientes de ajo con la enzima alinasa (alliin liasa), como se presenta en la Figura 5.

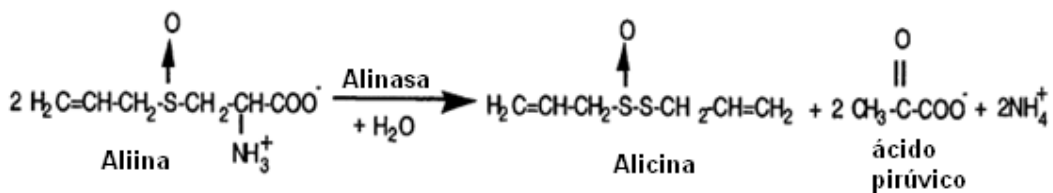


Figura 5. Reacción de la aliina y la alinasa (Miron y col., 2002).

Se considera que la alicina es el más importante de los componentes biológicamente activos de los bulbos de ajo machacados. Sin embargo, la alicina no existe en el ajo como tal, pero se produce rápidamente cuando se machaca el ajo o se agrega agua al ajo en polvo o deshidratado, debido a que su precursor la aliina, se convierte rápidamente por la acción de la enzima allinasa en alicina, piruvato y amoníaco (Krest y Keusgen, 1999; Bhagyalakshmi y col., 2005).

La aliina y la alinasa son estables en el ajo seco, y aun sufriendo este proceso el ajo todavía tiene el potencial para producir alicina una vez que se le agrega agua. La estabilidad de esta enzima durante el proceso de secado, es esencial para que los productos del ajo puedan comercializarse (Bhagyalakshmi y col., 2005).

## 2.4 Relación entre Alicina y ácido pirúvico

La capacidad de formación de alicina puede medirse por dos métodos: por la concentración de ácido pirúvico que mide la actividad enzimática de la alinasa, y midiendo la alicina producida cuando se rompen las células del ajo y se mezclan sus precursores. Estos dos métodos se basan en la reacción de la aliina-alinasa, que produce dos moléculas de ácido pirúvico y una de alicina (Krest y Keusgen, 1999; Méndez y Castaigne, 2008).

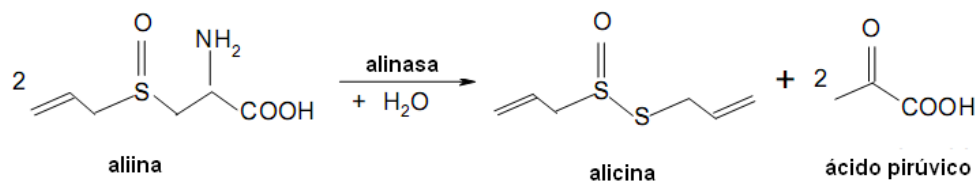


Figura 6. Reacción de la aliina-alinasa (Méndez y Castaigne, 2008).

El método de ácido pirúvico se ha preferido, porque la alicina es térmicamente inestable y difícil de medir.

## 2.5 Métodos Analíticos para determinar alicina en el ajo.

### 2.5.1 Métodos indirectos

Los trabajos de Cavallito y col. (1944), que determinaron la estructura química de la alicina y su reacción con la cisteína (Figura 7) y el descubrimiento y caracterización de la alinasa realizada por Stoll y Seebeck, sirvieron de base para desarrollar el método de medida de pungencia del ajo.

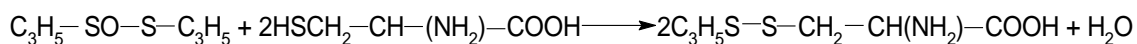


Figura 7. Reacción de la alicina con la cisteína

#### 2.5.1.1 Medición del ácido pirúvico

A partir de la reacción de la aliina con la alinasa (Figura 8) se puede determinar un método indirecto para medir los tiosulfonatos determinando el contenido ácido pirúvico.

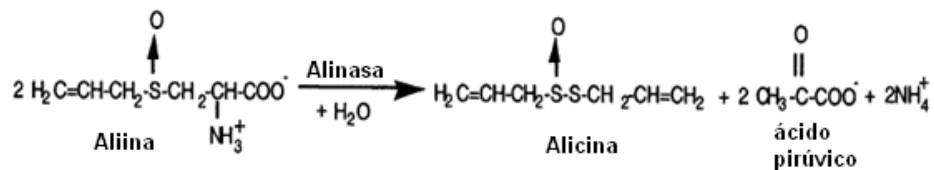


Figura 8. Reacción de la aliina con la alinasa

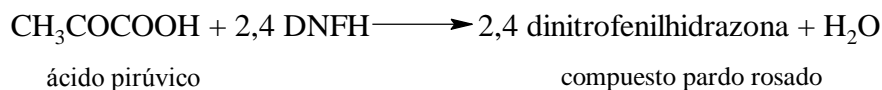
La determinación de los tiosulfonatos por la medida del contenido en amoníaco es inadecuada debido a la gran cantidad de amoníaco que se produce en las células de ajo que no es producido por la reacción enzimática. Por el contrario la medida de piruvato se utilizó ampliamente con éxito en numerosos trabajos. La medida de piruvato se utilizó como un

índice de pungencia y como un procedimiento corriente para medir la calidad de los ajos y cebollas.

En 1955, Jäger publicó un método donde el ácido pirúvico reaccionaba con 2,4-dinitrofenilhidracina acidificada obteniendo una coloración amarilla, medida colorimetricamente.

Schwimmer y Guadagni (1962), desarrollaron mas la técnica del ácido pirúvico, la cual se usa hasta hoy como un método sencillo para una rápida medición de la pungencia del ajo y cebolla. Algunos cambios en el método se llevaron a cabo por diferentes autores, tanto en la forma de obtener el extracto homogéneo, como el procedimiento para inactivar la enzima alinasa y la determinación del ácido pirúvico no enzimático.

El método del ácido pirúvico consiste en una reacción colorimétrica producida entre la 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNFH) con el total de grupos carbonilos presentes en el tejido macerado del ajo o cebolla, y la reacción que representa el proceso viene dada por:



De acuerdo a la intensidad del color producido en la reacción se obtienen valores mediante los cuales se calcula la concentración de piruvato en la muestra. Estas concentraciones permiten clasificar a los diferentes cultivos en distintas categorías. Se ha probado experimentalmente que más del 95% del ácido pirúvico, se obtiene dentro de los seis primeros minutos posteriores a la destrucción del tejido celular (Schwimmer y Westosn, 1961).

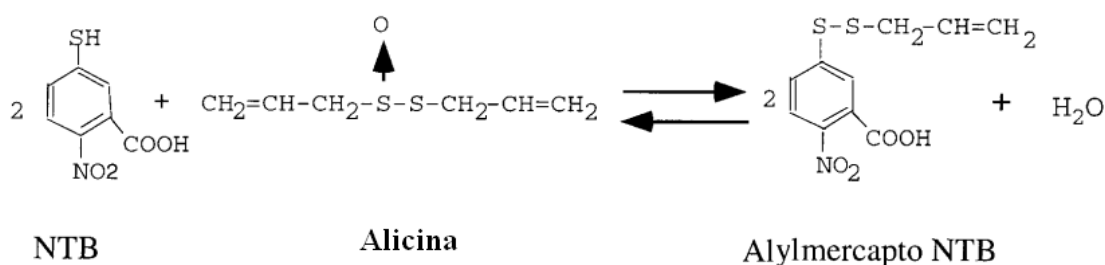
## 2.5.2 Métodos directos

### 2.5.2.1 Métodos espectrofotométricos

Estos métodos se basan en la reacción rápida de la alicina con grupos tiol por medio de una reacción de intercambio tiol-disulfuro.



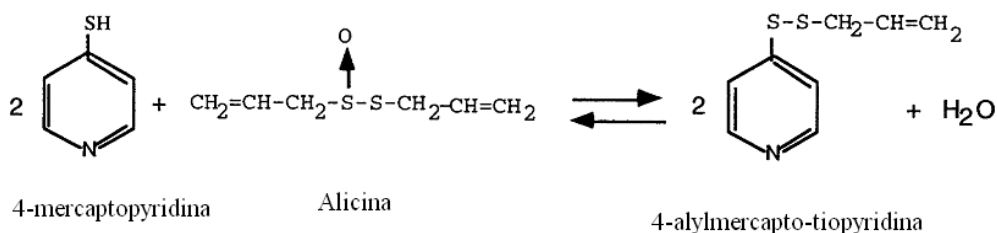
El trabajo de Miron y col. (1998), describe un método espectrofotométrico rápido y simple para la determinación de la actividad de la alicina y alinasa, basada en la reacción entre 2-nitro-5-tiobenzoato (NTB) y la alicina. El NTB reacciona con la actividad de los enlaces disulfuros -S(O)-S- de la alicina, formando la mezcla disulfuro alilmercapto-NTB, caracterizado por NMR (resonancia magnética nuclear). El método fue aplicado para la determinación de la actividad pura de la alinasa y de la actividad de la enzima en extracto de ajo crudo (Figura 9).



**Figura 9.** Reacción del NTB y la alicina (Miron y col. 1998)

Al reaccionar la alicina con grupos tiol, se obtiene un compuesto coloreado que cambia de color y se puede usar directamente para determinar la alicina. La densidad óptica disminuye a 412 nm. El 2-nitro-5-tiobenzoato (NTB) que se utiliza en esta técnica no está disponible comercialmente y debe sintetizarse.

Miron y col. (2002), utilizaron el 4-mercaptopyridina (4-MP  $\lambda_{\text{máx}}=324$  nm) como un tiol cromogénico, un compuesto comercialmente disponible, que cambia su espectro de absorbancia cuando reacciona con la alicina. El producto de la reacción es un disulfuro, 4-allylmercapto-thiopyridina. El 4-MP es un compuesto tan estable e inerte como el NTB, por lo que la alicina reacciona muy rápido con 4-MP. Este método solo permite la medición de la alicina en un intervalo determinado de longitud de onda (Figura 10).

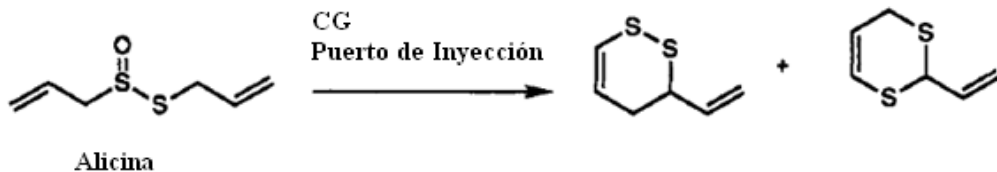


**Figura 10.** Reacción de 4-MP y alicina (Miron y col. 2002).

### 2.5.2.2 Cromatografía de gases (CG)

La primera referencia del uso de GC en la investigación del ajo fue en 1961 cuando Carson y Wong utilizaron esta técnica para separar alkyl di- y tri-sulfuros para su posterior identificación. Debido a la excelente resolución y la capacidad de identificación del CG y CG-MS, estas técnicas se han utilizado para cuantificar la volatilidad de plantas del genero *Allium*. Algunos tiosulfinatos como la alicina se destruyen por las temperaturas utilizadas en este análisis. La alicina es reactiva e inestable cuando se calienta, reacciona produciendo dialyl disulfuros, dialyl trisulfuros y polisulfuros.

Block y col. (1992), reportaron algunos métodos cromatográficos para caracterizar y cuantificar los tiosulfinatos inestables, producidos en el ajo cortado, haciendo la observación de que la utilización de CG puede producir compuestos que no se encuentran en el ajo y que se producen en el puerto de inyección del CG debido a la temperatura del gas. Encontraron que incluso al utilizar temperaturas bajas y condiciones suaves de inyección el método de CG no es una técnica adecuada para medir la alicina y hace una falsa representación de la composición de los volátiles en el ajo (Figura 11).



**Figura 11.** Descomposición térmica de la alicina (Block y col. 1992)

### 2.5.2.3 Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC).

La cromatografía es un proceso que separa especies químicas, una de la otra. El mecanismo fundamental de la separación de la cromatografía es el equilibrio químico que resulta cuando una especie se distribuye entre dos fases. En la extracción del líquido-líquido, los solutos se distribuyen entre dos fases líquidas inmiscibles hasta que se establece el equilibrio. Los solutos también se distribuirán entre un líquido y una fase sólida. De manera similar, los vapores establecen un equilibrio entre el gas y el sólido o entre el gas y las fases del líquido. Para cualquier sistema particular de la fase, el equilibrio de las concentraciones depende sobre todo de la composición química del soluto. El HPLC utiliza una fase móvil líquida para separar los componentes de una mezcla. Estos componentes (o analitos) primero se disuelve en un disolvente, y luego son forzados bajo una alta presión a fluir a través de una columna cromatográfica. El HPLC adquiere un alto grado de versatilidad que no se encuentran en sistemas cromatográficos y tiene la capacidad de separar fácilmente una amplia variedad de mezclas químicas. (*Savant*, 1999).

Diversos estudios confirman la efectividad y exactitud de éste método. Block y col. (1992) reportaron que con el método HPLC se obtienen valores cualitativos y cuantitativos confiables. Indicaron que debido a la inestabilidad térmica de los tiosulfatos, el HPLC es el método de análisis más adecuado. Actualmente esta técnica está muy desarrollada y es capaz de presentar una imagen real de los compuestos primarios de plantas del género *allium*, el trabajo de Block y col. (1992) presenta un estudio completo de los tiosulfatos del género *allium* por HPLC.

Mochizuki y col. (1998), propusieron el método de cromatografía de líquidos (CL), para determinar aliína en el ajo y otros productos del ajo. Baghalian y col. (2005), evaluaron 24 tipos de ajo en Irán. Ambos investigadores observaron que el método de cromatografía de líquidos para la determinación de aliína y alicina en el ajo es un método simple, directo y exacto.

A pesar de las ventajas que presenta el uso de HPLC, los estudios de Block y col. (1992), muestran factores que afectan la fiabilidad y reproducción del método analítico de HPLC. Uno de ellos es el efecto del tiempo en la preparación del extracto homogéneo y el análisis para el HPLC, es muy alta para el caso de la alicina, que se obtiene dentro de los 30 min posteriores a la preparación del extracto homogéneo. Otro inconveniente del método es la incompleta separación de algunos picos y sus compuestos. Además la alicina es menos estable en los disolventes orgánicos a temperatura ambiente, por lo que se deben analizar inmediatamente.

## **2.6 Secado**

El término secado, discutido en este trabajo se refiere a la evaporización de agua de un sólido por medio de una corriente de aire caliente.

### **2.6.1 Secado con condiciones constantes**

Los procesos de secado convencionales emplean temperatura de aire continuo y fijo (constante), humedad relativa y flujo de aire caliente para eliminar la humedad del producto a secar. Este proceso de secado aumenta la velocidad de transferencia de masa y calor en la superficie del alimento, generando un sobrecalentamiento de la capa superficial del alimento, provocando daños físicos y químicos en el producto deshidratado (Chua y col., 2003).

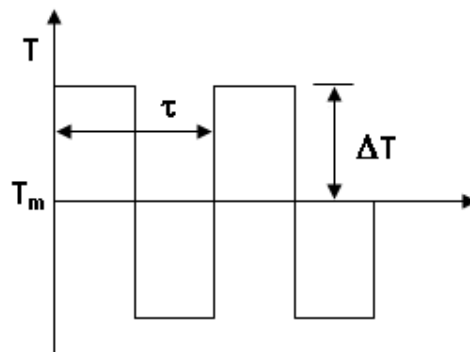
### **2.6.2 Secado con condiciones variables.**

La calidad del producto es afectada negativamente por el secado, principalmente por las condiciones de aire del secado. Por lo tanto, los actuales esfuerzos de la investigación se han centrado en seleccionar los patrones de secado no isotérmicos, encaminados a mejorar la calidad del producto deshidratado. Además el efecto de la variación de la temperatura de aire se ve reflejada en el tiempo de secado y en la pérdida de la humedad por unidad de energía (Ho y col., 2002).

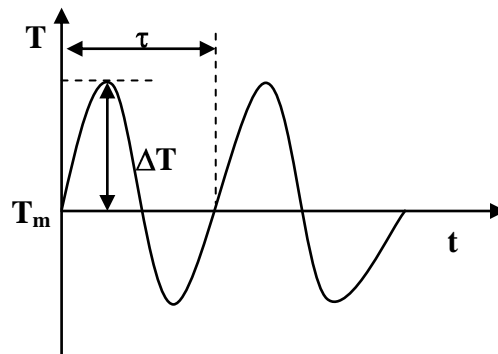
Con el desarrollo de técnicas de control de proceso, se mejora la calidad del producto deshidratado, y se obtiene modelos de secado que explican cambios basados en distribuciones de la humedad y de la temperatura, llegando a ser cada vez mas importantes.

El control de la temperatura de secado permite establecer perfiles de calentamiento en forma de onda cuadrada o función caja, onda sinusoidal, onda pseudocuadra, forma de diente de tierra (Chua y col., 2002). Cada una de las anteriores con diferentes niveles de temperatura (Figura 12,13,14 y 15).

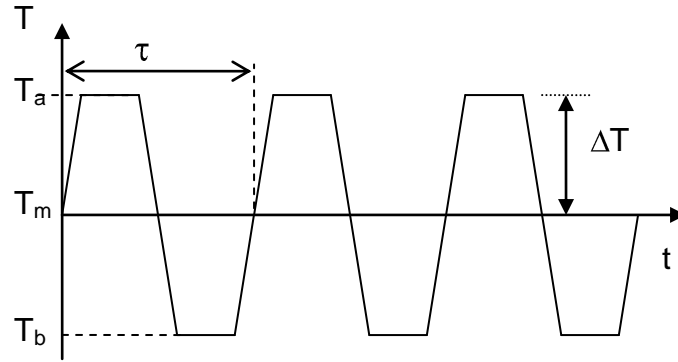
En el perfil de calentamiento en forma de onda cuadrada y sinusoidal se fijan los límites de temperatura, siendo  $T_m$ , la temperatura media de éstos y  $\Delta T$ , el incremento o decremento de la temperatura con respecto a  $T_m$ . El periodo ( $\tau$ ) también puede variarse de acuerdo al material a deshidratar.



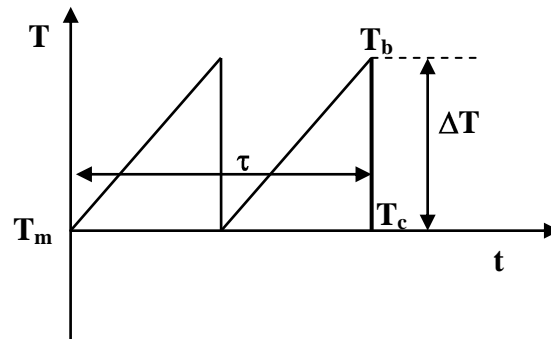
**Figura 12.** Perfil de calentamiento del aire en forma de onda cuadrada.



**Figura 13.** Perfil de calentamiento del aire en forma de onda sinusoidal.



**Figura 14.** Perfil de calentamiento del aire en forma de onda pseudocuadrada.



**Figura 15.** Perfil de calentamiento del aire en forma de onda diente de sierra.

Debido a que un sistema de calentamiento no puede reproducir una onda cuadrada a la perfección; se ajusta a una onda pseudocuadrada, o bien, función periódica  $T(t)$ . Donde los límites de  $T(t)$ , están definidos por la temperatura inicial ( $T_a$ ) y final ( $T_b$ ).

Estudios realizados por Chua y col. (2000), realizaron pruebas de secado de guayaba con perfiles de temperatura cíclica, y obtuvieron altos contenidos de ácido ascórbico, 20% mayor que el secado con condiciones constantes y se redujo el tiempo de secado.

Chua y col. (2002), se muestra que la calidad del producto deshidratado con condiciones variables, considerando la temperatura media del ciclo, es mejor que los deshidratados con condiciones constantes con temperatura igual a  $T_m$ ; así mismo, menciona que se obtuvieron menores tiempos de secado, con lo cual, se redujeron los costos de producción.

## **2.7 Mecanismos de degradación de la alicina y ácido pirúvico durante el proceso de secado.**

### **2.7.1 Destrucción de precursores.**

La aliina, el precursor de la alicina, se destruye a temperaturas por debajo de 100 °C. La estabilidad de la aliina al calentamiento fue estudiada por Mochizuki y col. (1998), que determinaron que al hervir el ajo en agua, la aliina es muy estable; se degrada de acuerdo al tiempo de exposición al calentamiento. El contenido de aliina fue de 94.7% después de 20 minutos, 88.3% después de 40 minutos y 79.4% a los 60 minutos.

### **2.7.2 Inactivación de la enzima alinasa**

El principal factor responsable de la inactivación de la alinasa es la temperatura de secado. La temperatura óptima de activación de la enzima es a 37 °C. La inactivación de la enzima se da entre los rangos de temperatura de 42°C a 60°C, temperaturas mayores a 60°C destruyen la actividad de la enzima (Stoll y Seebeck, 1951).

Existen otros factores implicados en la actividad enzimática de la alinasa. La enzima es más estable en un entorno intracelular del tejido intacto, debido a los efectos protectores de otros compuestos presentes, tales como las proteínas, carbohidratos, etc. Otro factor implicado es su alto peso molecular que hace a la alinasa más resistente a las altas temperaturas. En el ajo, la presencia de polímeros de fructosa (65% masa seca), pectina (11-12% en la piel), y otros sacáridos de alto peso molecular desempeñan un papel protector durante el secado (Méndez y Castaigne, 2008). El peso molecular de la alinasa es de 103 00 Da, lo cual podría contribuir a esta estabilidad. Sin embargo, la pérdida de actividad de la enzima durante el tratamiento térmico puede ser reversible o irreversible, dependiendo si experimenta o no cambios en su estructura terciaria y secundaria, disociándose en 2 sub unidades o disociándose en dos cofactores. Kuettner y col. (2002), determinaron que la enzima alinasa consiste en 2 subunidades y sugirieron que estas sub-unidades se disocian durante el secado del ajo.

### **2.7.3 Pérdida de compuestos por daño físico.**

Como se mencionó antes, la temperatura y el tiempo son los principales factores involucrados en la pérdida de compuestos nutricionales. Sin embargo, algunas investigaciones (Karathanos, Kanellopoulos y Belessiotis, 1996; White y Bell, 1999) muestran que la pérdida de agua y compuestos volátiles, pueden ocurrir durante el secado debido a cambios estructurales en los materiales, ocasionados por daño físico (encogimiento y colapso). El colapso de la estructura celular es significativa durante la reducción del contenido de agua causado por el secado. La capacidad de formación de la alicina decrementa por la destrucción mecánica y por el encogimiento o contracción de los compartimientos celulares porque el contacto entre la aliina y la alinasa llega a ser posible si hay cierto contenido de agua disponible antes que ocurra la destrucción mecánica.

Diversos autores han intentado relacionar el efecto del colapso y la porosidad con la cinética y con el comportamiento de algunas reacciones químicas en los alimentos deshidratados y almacenados (Mayor y Sereno, 2004). El colapso afecta otras propiedades, tales como la pérdida de compuestos volátiles, distribución de la humedad y capacidad de rehidratación (White y Bell, 1999; Karathanos y col.,1996).

### **2.8 Efecto del encogimiento y el colapso en la pérdida de ácido pirúvico.**

El secado causa diversos cambios físicos y químicos presentándose sobre todo gradientes de temperatura y concentración, temperatura elevada, y aumento de concentración de solutos. Estos cambios son macroscópicamente pronunciados por distorsión de la forma y del tamaño, alteración del color y modificación de propiedades mecánicas (Lewicki y Pawlak, 2003).

La pérdida de agua y de componentes ocurre durante el secado, produciendo una rigidez en la pared celular. El daño y el rompimiento de las paredes celulares pueden ocurrir, provocando el colapso del tejido celular. Estos cambios son asociados con la reducción de volumen del producto. Durante procesos de secado rápido, la superficie del producto se seca mucho más rápidamente que en el interior, un fenómeno que origina tensiones internas que da como



resultado un producto muy poroso en su interior y muy agrietado. Los compuestos no volátiles migran con la difusión del agua y se precipitan en la superficie del producto y forman una costra que conserva las dimensiones del producto posteriormente (Ramos y col., 2003).

### **2.8.1 Encogimiento**

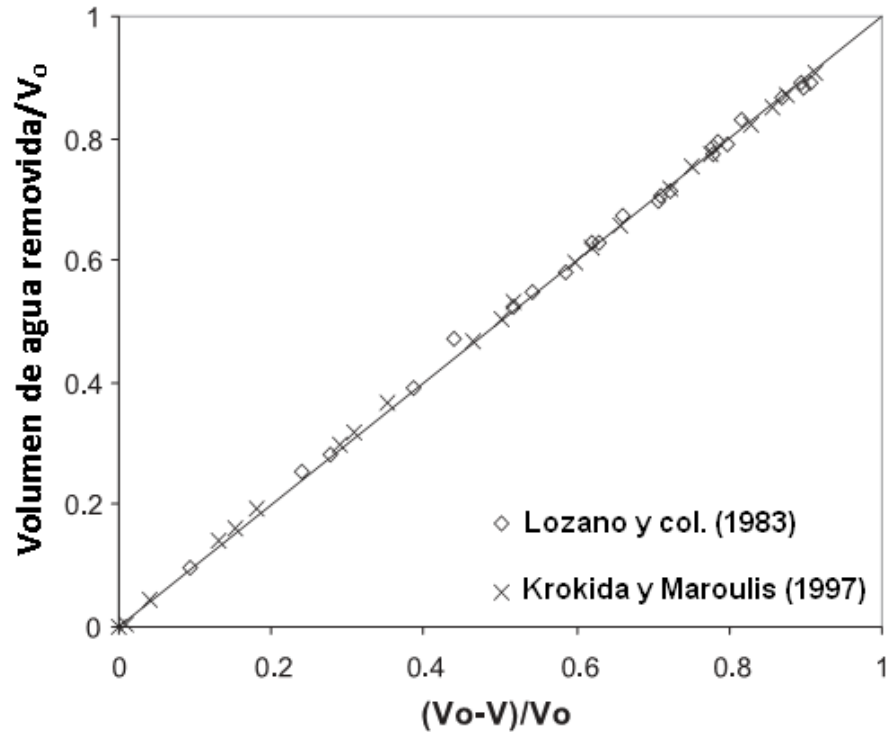
La pérdida de agua durante el proceso de secado origina una reducción en el tamaño del tejido celular, este fenómeno se conoce como encogimiento (Ramos y col., 2003) y es una consecuencia de la evaporación de un solvente contenido en una matriz sólida. Si el volumen de reducción es estrictamente proporcional a la pérdida de masa, el encogimiento se considera como ideal. Por otro lado, si el volumen reducido es menor que el volumen de agua evaporada, la operación de secado genera un incremento en la porosidad del material (Madiouli y col., 2007). El encogimiento puede ser muy grande, dependiendo del método y condiciones de secado que se utilicen. El encogimiento afecta los parámetros de la transferencia de masa y calor, y es un factor relevante para establecer modelos matemáticos de secado (Ramos y col., 2003).

Krokida y Maroulis (1997), confirmaron que la influencia del método de secado y del encogimiento de productos alimenticios es muy importante; el secado convectivo y la deshidratación osmótica generan porosidades pequeñas y un mayor encogimiento, mientras que en la liofilización no se produce encogimiento, pero sí una porosidad grande.

### **2.8.2 Factores que afectan la magnitud del encogimiento**

#### **2.8.2.1. Volumen de agua removida**

El encogimiento de los alimentos incrementa con el volumen de agua removido, debido a que entre más agua sea eliminada mayor contracción se origina en el material.



**Figura 16.** Volumen de agua removida vs. la disminución fraccionaria del volumen en muestras de zanahoria deshidratada (Mayor y Sereno, 2004) .

En algunos casos el equilibrio mecánico se alcanza cuando el encogimiento del material es igual al volumen de agua removida, tal como se muestra en la figura 16. El encogimiento de zanahoria deshidratada se observa durante todo el proceso de secado.

### 2.8.2.2 Movilidad de la matriz sólida.

La movilidad de la matriz sólida se relaciona con su estado físico, una alta movilidad corresponde a un comportamiento viscoelástico, mientras que una movilidad baja corresponde a un comportamiento elástico. Si el contenido de humedad es alto, el material está en estado elástico, el encogimiento casi en su totalidad es compensado por la pérdida de humedad, y el volumen del material disminuye linealmente con el contenido de humedad. A contenidos de humedad bajos la  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) incrementa, lo que permite que el material pase del estado elástico al estado vítreo, y la velocidad y extensión del encogimiento disminuye significativamente. Este comportamiento puede explicar las

desviaciones de linealidad observado por diferentes autores en el cambio relativo de volumen de la muestra contra el cambio relativo de contenido de humedad (Ratti, 1994; Mayor y Sereno, 2004).

### **2.8.2.3 Velocidad de secado**

Si la velocidad de secado es rápida, se observa a través del material gradientes de humedad muy grandes, el bajo contenido de humedad de la superficie externa puede provocar un cambio del estado elástico al vítreo, formando una corteza externa rígida porosa o una costra que fija el volumen y complica el encogimiento de la parte elástica en el interior del alimento. Pero si la velocidad de secado es lenta, la difusión del agua en el interior del alimento migra a la misma velocidad que la evaporación de la superficie, no se presentan gradientes bruscos de humedad en el material que se encoje o contrae uniformemente hasta finalizar el secado (Mayor y Sereno, 2004).

## **2.8.2 Colapso**

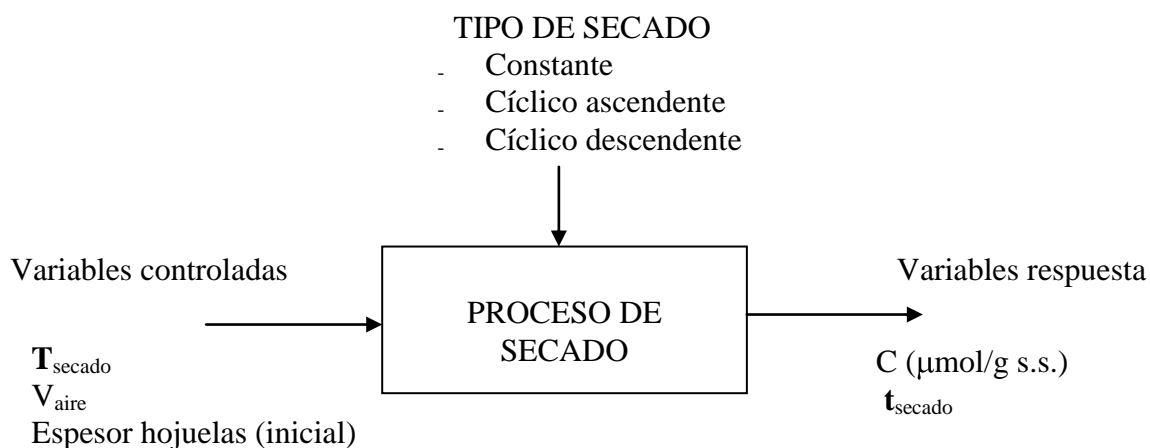
El término “colapso” se usa para describir la pérdida de estructura, reducción del tamaño del poro y encogimiento en alimentos deshidratados. El colapso ocurre cuando el alimento se encuentra en el estado elástico porque la matriz no puede mantenerse y fluye bajo la fuerza de gravedad. Los materiales altamente porosos, como los liofilizados, son susceptibles al colapso después de la deshidratación, cuando no se mantiene las condiciones óptimas para almacenamiento. En materiales secados con aire caliente, el colapso es más probable durante el proceso de secado (Levi y Karel, 1995). El colapso es muy severo en el secado convectivo de alimentos con alto contenido de agua y corresponde a la disminución de casi todo el volumen de agua evaporada. En la liofilización el colapso es menos severo o casi despreciable. En el secado convectivo el colapso ha mostrados ser proporcional al contenido de humedad que va disminuyendo durante el proceso. Por otra parte, un producto liofilizado puede dar lugar a un producto muy abultado con muchos poros abiertos. Tal producto puede ser difícil de manejar debido a su volumen, además de ser susceptible a reacciones oxidativas (Karathanos, y col., 1996).

## Capítulo 3. Metodología

### 3.1 Procedimiento General

Antes de someter un alimento a un proceso como el secado, es necesario considerar las características del ajo, la calidad deseada, el consumo de energía del proceso, y el capital de la investigación. La metodología que se siguió en el presente trabajo fue la siguiente:

Se establecieron las condiciones del secado a temperaturas constantes 40, 50 y 60°C así como a condiciones de temperatura variable, utilizando los siguientes perfiles pseudocuadrados de calentamiento: 40°C a 60°C (ascendente) y 60°C a 40°C (descendente) con diferentes periodos de tiempo, de 60, 80, 120 y 160 min. Posteriormente se realizó la experimentación deshidratado de hojuelas de ajo con las diferentes condiciones de temperaturas y se evaluó la calidad del ajo considerando como variable respuesta, el contenido de alicina (Figura 17). La evaluación del contenido de alicina, se realizó con el método modificado del ácido pirúvico (Schwimmer y Weston, 1961), el cual fue desarrollado inicialmente para determinar ácido pirúvico en cebollas y con el tiempo se ha ido adaptando para usarse en ajo.



**Figura 17.** Variables utilizadas en el proceso de secado de ajo.

### 3.2 Selección de la muestra de ajo (*Allium, sativum, L.*)

En el presente trabajos se empleo ajo morado, tipo chino tinto, proveniente de Calera, Zacatecas (Figura 18). Se seleccionaron las cabezas de ajos separando manualmente los dientes, eliminando la cáscara exterior y eligiendo los dientes más grandes y que no presentaron signos de pudrición, manchado, etc.



**Figura 18.** Ajo morado, tipo chino tinto.

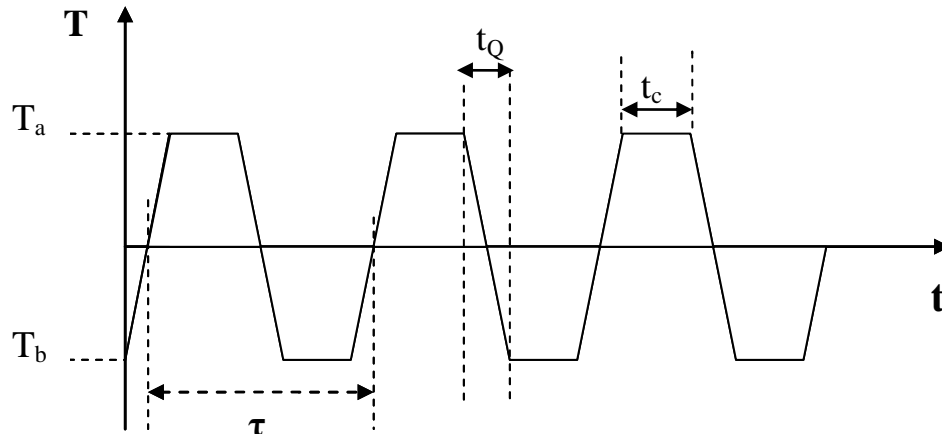
### 3.3 Experimentación

Se trabajó con intervalos de temperatura de 40 a 60° C, debido a que la enzima alinasa se inactiva a temperaturas de 42°C y menores de 60°C, garantizando que no se lleve a cabo la reacción de aliina y alinasa durante el proceso de secado. Se trabajó en este intervalo de temperaturas, mediante la aplicación de ciclos con forma de onda pseudo cuadrada con variación en el periodo de tiempo ( $\tau$ ), los periodos que se probaron fueron 60, 80, 120 y 160 min (Figura 19).

Los ciclos se programaron de dos formas, la primera (ciclo ascendente), iniciando el calentamiento con 40°C y la segunda (ciclo descendente), iniciando el calentamiento en 60°C. El tiempo de calentamiento y enfriamiento ( $t_0$ ) en ambos casos fue de 20 min (figura 19).

Para el ciclo ascendente (40-60), el secado se comenzó a una temperatura de 40°C y se aumentó a 60°C, de tal manea que el tiempo transcurrido para llegar a 60°C fue de 20 minutos ( $t_0$ ). Después la temperatura se mantuvo constante durante 10,20,40 ó 60

minutos ( $t_c$ ) dependiendo del periodo a trabajar (60,80,120 y 160 min respectivamente). Una vez terminado el lapso a temperatura constante ( $t_c$ ) se inicia el descenso de la temperatura a  $40^\circ\text{C}$  en un periodo de 20 minutos ( $t_Q$ ).



**Figura 19.** Perfil de calentamiento del aire en forma de onda pseudocuadrada de un ciclo ascendente. ( $T_b$ ) temperatura de inicio; ( $T_a$ ) temperatura final; ( $\tau$ ) periodos de tiempo 60, 80, 120, 160 min; ( $t_Q$ ) tiempo en min para llegar a  $T_b$ , depende de  $\tau$ ; ( $t_c$ ) el tiempo que  $T_a$  se mantiene (20 min).

Para el ciclo descendente (60-40), el secado se comenzó a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  y se disminuyó a  $40^\circ\text{C}$ , de tal forma que el tiempo transcurrido para llegar a  $40^\circ\text{C}$  fueron 20 minutos ( $t_Q$ ). Después la temperatura se mantuvo constante durante 10,20,40 ó 60 minutos ( $t_c$ ) dependiendo del periodo a trabajar (60,80,120 y 160 respectivamente). Una vez terminado el lapso a temperatura constante ( $t_c$ ), se aumenta la temperatura a  $60^\circ\text{C}$  en un periodo de 20 minutos ( $t_Q$ ).

Se realizaron pruebas de secado a temperatura de aire constante, las cuales se usaron como referencia. Estas pruebas se evaluaron con tres niveles de temperatura ( $40$ ,  $50$  y  $60^\circ\text{C}$ ) (Tabla 1).

La velocidad de aire caliente se mantuvo estable a  $1.5 \pm 0.12$  m/s. Se utilizó esta velocidad, por que existen trabajos previos, que muestran que el rango de velocidades de aire mas aceptables para secar ajo es de 1 a 2 m/s (Sharma y Prasad, 2001).

**Tabla 1.** Valores de temperatura constante del aire para el secado convectivo de hojuelas de ajo.

Tratamiento	Temperatura (°C)
C1	40 °C
C2	50 °C
C3	60 °C

**Tabla 2.** Valores de temperatura variable del aire para el secado convectivo de hojuelas de ajo.

ciclo	Intervalo de temperatura (°C)	Secuencia de tiempo (min)	Periodo $\tau$ (min)	Tratamiento
Ascendente (A)	40-60	20-10	60	A1
		20-20	80	A2
		20-40	120	A3
		20-60	160	A4
Descendente (D)	60-40	20-10	60	D1
		20-20	80	D2
		20-40	120	D3
		20-60	160	D4

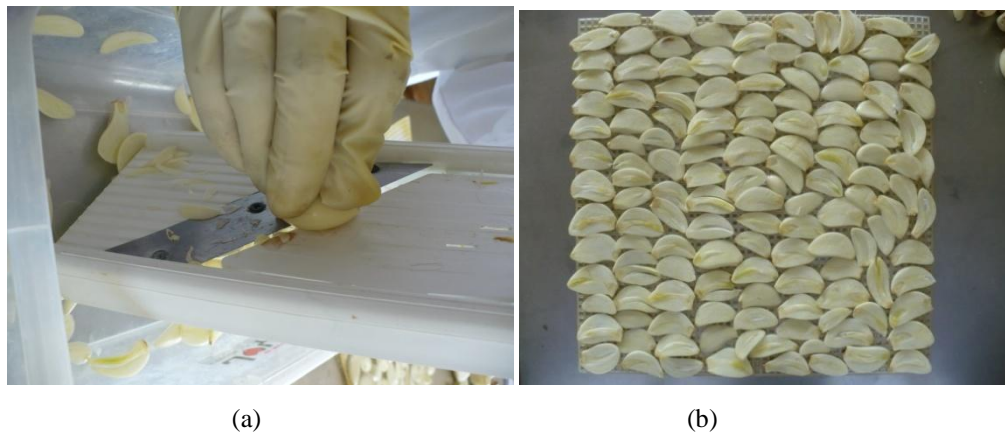
El contenido de humedad de las hojuelas de ajo, se determinó al inicio y durante el secado a los 30,60,120,240 y 360 min. Para evaluar el tiempo de secado se consideró el tiempo cuando las muestras alcanzaron un contenido de humedad ( $X_{bs}$ ) de 0.10.

### 3.4 Precauciones especiales durante la experimentación

Dentro del proceso de experimentación se tomaron medidas precisas para controlar variaciones en el: tipo de corte del ajo, espesor de corte, colocación de las hojuelas de ajo, en las charolas de secado, contenido de humedad inicial y final de las muestras de ajo, colocación de los sensores de temperatura interna y temperatura externa de la hojuela de ajo y reducir las fuentes de error.

#### 3.4.1 Tipo de corte de ajo y espesor en la hojuela.

Los dientes de ajo seleccionados se pelaron y cortaron en forma longitudinal con respecto a la parte angosta del diente de ajo (usando un cortador de acero inoxidable), el espesor requerido fue de  $1.98 \pm 0.20$  mm. Las muestras se colocaron en tres mallas portamuestras de 25 x 25 cm., las muestras recién cortadas se colocaron inmediatamente en la malla y se les colocó una manta húmeda para evitar la pérdida de contenido de humedad de las muestras al contacto con el medio ambiente (Figura 20). El espesor de las muestras de ajo se consideró muy importante para este trabajo debido a las siguientes razones: el área de transferencia es mayor en rebanadas delgadas y la capacidad de formación de alicina será mayor conforme menor sea el daño o corte de las células de ajo.



**Figura 20.** (a) Manipulación de la muestra de ajo fresco durante el corte. (b) hojuelas de ajo fresco colocadas en una malla (portamuestras) para introducirlas al secador.



### 3.4.2 La medición de la temperatura.

Es importante tener el seguimiento de los datos de temperatura, ya que éstos reflejan el comportamiento de la transferencia de calor en las hojuelas de ajo y se puede analizar la temperatura alcanzada por el ajo y el efecto que puede tener en la capacidad de formación de alicina y poder utilizarla para entender y describir el fenómeno. Se emplearon termopares tipo T para mediciones de temperatura externa e interna de la muestra. Los termopares se colocaron en diferentes hojuelas como se indican a continuación:

Sensor de temperatura externa: Se colocó en la superficie de la hojuela, se adhirió al sensor una lámina delgada de aluminio de 6 mm. De diámetro para promediar un área mayor (material que no interfiere en la medición de temperatura). El aumento de área permitirá que la colocación del sensor sea más sencilla, pues, no es necesario utilizar pegamento especial.

Sensor de temperatura interna: Como su nombre lo indica, el sensor debe ser colocado en la parte interna de la hojuela, para lo anterior, se perforó la hojuela con una aguja en la parte lateral de la misma para posteriormente introducir el sensor en el orificio creado (se cuidó que la aguja no saliera de la superficie de la hojuela, ya que de ser así, la lectura no será interna sino una mezcla de la temperatura interna y la temperatura externa). Deben verificarse que las lecturas de los sensores sean lógicas, es decir, que la temperatura externa sea mayor que la temperatura interna y ambas deben estar por debajo de la temperatura de secado. Para evitar que las hojuelas se calentaran antes de iniciar el secado, la hojuela con el sensor de temperatura interna se colocó en un recipiente con agua y la hojuela con el sensor de temperatura externa se colocó fuera del túnel sin introducirlo en agua. Al iniciar las mediciones del secado, las hojuelas se colocaron en una de las charolas de secado.

### 3.4.3 Contenido de humedad

Para determinar el contenido de humedad inicial y final se utilizó el método de la estufa (AOAC 972, 1990). Se realizaron tres repeticiones colocando las muestras recolectadas en pesa-filtros con tapa, se utilizaron guantes de látex para evitar transferencia de humedad hacia los pesa filtros.

El peso inicial de cada muestra ( $W_a$ ) fue determinado en una balanza analítica marca Sartorius modelo BP 211 D con sensibilidad de 0,01 mg. Después, los pesa filtros fueron colocados en una estufa a 55° durante 24 h en presencia de sílica gel y vacío de 1.41 kg/cm<sup>2</sup>, después, se sacaron las muestras de la estufa y se colocaron en otra estufa a 55°C durante 24 h en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y vacío de 1.41 kg/cm<sup>2</sup>. Al finalizar las 24 h, los pesa filtros fueron colocados en un desecador en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para acondicionar las muestras a temperatura ambiente. Por último, se determinó el peso final de las muestras ( $W_b$ ).

Las formulas utilizadas para obtener el contenido de humedad base seca ( $X_{bs}$ ) y el contenido de humedad base húmeda ( $X_{bh}$ ) se muestran a continuación.

$$X_{bh} = \frac{W_a - W_b}{W_a} \quad (1)$$

$$X_{bs} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \quad (2)$$

Donde

$W_a$  Peso inicial de la muestra (kg)

$W_b$  Peso de la muestra seca (kg)

El contenido de humedad se determinó al inicio del proceso de secado y durante el secado a los 30,60,120,240 y 360 min. El procedimiento utilizado fue el descrito en el punto 3.4.3.

## **3.5 Descripción del secador convectivo utilizado en la experimentación**

### **3.5.1 El túnel de secado y sistema de control.**

El equipo utilizado para el desarrollo de este trabajo está constituido por dos subsistemas que son el túnel y la bomba de calor.

El aire de secado se calienta empleando dos resistencias eléctricas de  $20 \Omega$  (2.4 kW) conectadas en paralelo que se encuentran en la parte inferior del túnel (Figura 21-E). El flujo de aire producido en el ducto para cada frecuencia del motor se mide con dos anemómetros (Figura 21-D), con la finalidad de obtener una velocidad del aire adecuada para el secado. Con el fin de conocer las condiciones de secado, la humedad relativa y la temperatura del bulbo seco se miden empleando sensores ubicados en una zona antes de la muestra (Figura 21-J). La temperatura de bulbo seco, humedad relativa y velocidades de aire se miden en tiempo real empleando un sistema de adquisición FieldPOINT® (Figura 21-C).

El túnel de secado es un ducto diseñado para tener un flujo de aire uniforme y controlado como se muestra en la Figura 21. El aire se calienta mediante resistencias eléctricas (Figura 21-E) manteniéndose a la temperatura deseada mediante un control PID (Proporcional Derivativa e Integral (Figura 21-C)).

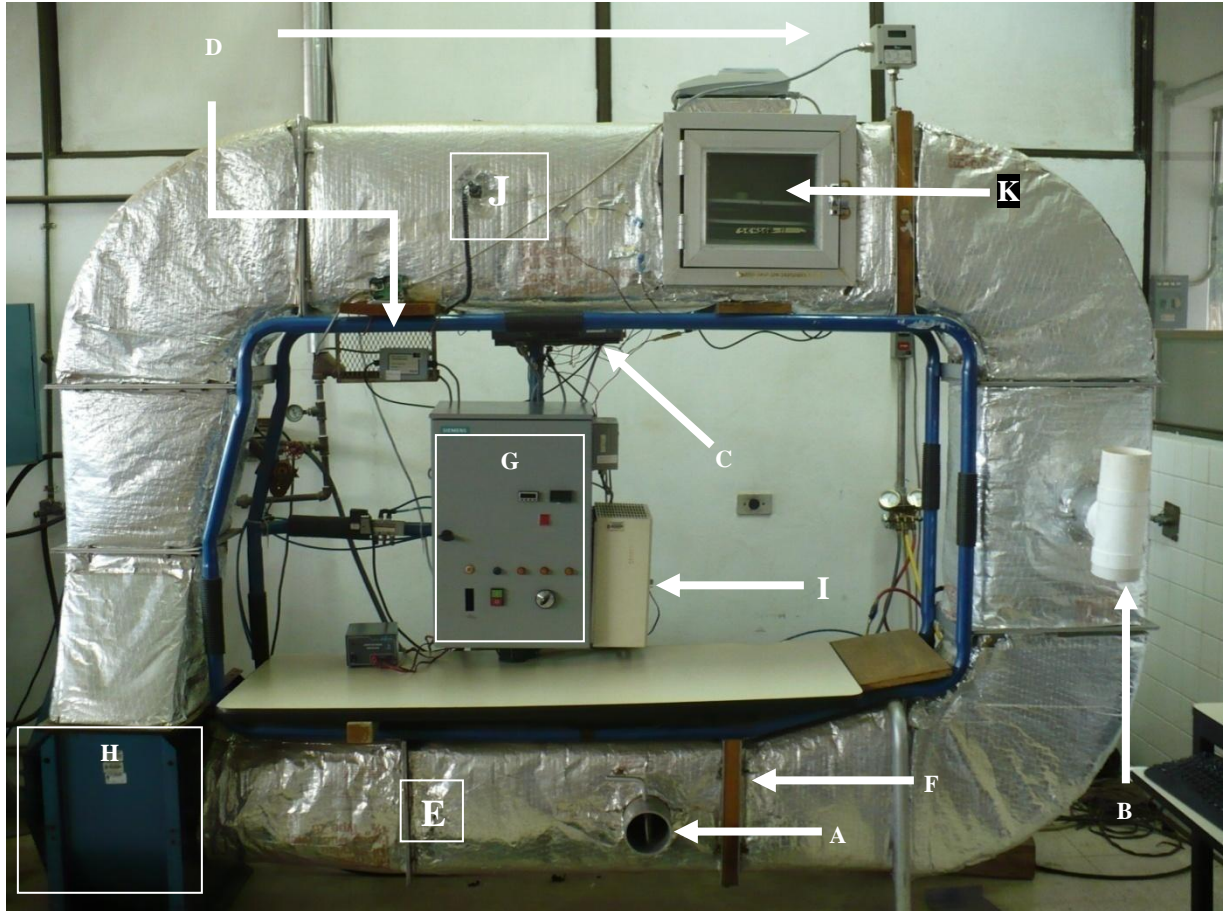
La velocidad de flujo de aire se regula con un variador de frecuencia (Figura 21-I) conectado al motor de un ventilador centrífugo Armeer Chicago tamaño 12 ¼ in, arreglo 2T- SQ, tipo A-SQ, diseño 10, clase II (Figura 21-H), con entrada sencilla con brida de descarga, sello enfriador, montaje de motor, transmisión de polea, con un cubre bandas

de ancho especial y un motor de 1/2 HP. La uniformidad de la velocidad de aire en la selección de la muestra se logra dejando una distancia lineal equivalente de ducto y mamparas direccionadoras, lo cual ayuda a uniformizar la corriente del flujo entrante al ducto donde se localiza la muestra (Figura 21-K). El túnel cuenta con una válvula de mariposa ubicada en el ducto (Figura 21-B). La válvula de la derecha sirve para la salida de aire húmedo y en la parte inferior (Figura 21-A) se encuentra ubicado un ducto que ayuda a la introducción de aire seco para disminuir la humedad relativa dentro del túnel. En la parte de enfrente se encuentra ubicado el centro de carga del túnel (Figura 21-G), es ahí donde se pone en marcha el ventilador y se energizan las resistencias, el túnel trabaja con una corriente eléctrica de 220 volts; en esta parte se encuentran las protecciones necesarias para que el túnel de secado no se sobre cargue y los circuitos sufran algún daño.

En la parte trasera del túnel, está instalada una bomba de calor que se utiliza para enfriar el aire de secado dentro del túnel; la bomba de calor consta de un compresor TECUMSEH® modelo RK-136, hermético de 1 HP de capacidad, un condensador de tubos de cobre e 8 mm, (5/16 in) de diámetro, con aletas de aluminio es de 0.35 m de largo por 0.25 m de ancho y 0.1 m de profundidad; también cuenta con una válvula de expansión termostática ALCO® modelo AVT-50 con una capacidad de 0.8 T.R. (toneladas de refrigerante); en el interior del túnel se encuentra situado un evaporador (Figura 21-F) de tubo de cobre con aletas de aluminio que mide 0.30 m de largo, 0.30 m de ancho y 0.12 m de espesor colocado antes de las resistencias eléctricas; el refrigerante que se utiliza en la bomba de calor es Difluoroclorometano (Freón 22) con una carga en el refrigerante de 30-40 psias (lb/in<sup>2</sup>).

El túnel cuenta un controlador automático programable National Instrument® de la serie FP-1000 este realiza el control del proceso y la adquisición de datos durante el proceso de secado. El registro de los datos se da por medio del software LabVIEW® de la misma empresa National Instrument® en el cual se programa y este a su vez se descarga simultáneamente a una hoja de texto Word® en la cual se registra la temperatura del

proceso, la temperatura tanto del interior como del exterior del material, la humedad de del sistema y el flujo de aire con respecto al tiempo y la fecha en que se realizan las pruebas de secado (López Toledo, 2008).



**Figura 21.** Túnel de secado (Rodríguez y col. 2001).

Válvula de salida de aire húmedo (A);Válvula mariposa (B); Control PID (C); Anemómetros (D); Resistencias eléctricas (E); Evaporador (F);Control eléctrico (G);Ventilador centrífugo (H); Variador de frecuencia (I); Sensores de humedad relativa y temperatura de bulbo seco (J); Bandeja de colocación de muestras (K);

## 3.6 Determinación del ácido pirúvico en ajo

### 3.6.1 Preparación de la muestra

Muestras de 0.25 g se tomaron de las charolas y se introdujeron en nitrógeno líquido por 1 min se colocaron en un matraz de 50 ml y se aforó, se agitaron por 3 min a 70 rpm y se filtraron con papel filtro de poro fino. Del filtrado se tomaron 0.5 ml y se colocaron en

tubos largos de vidrio, a los cuales se les adicionó 1.5 ml de ácido tricloroacético (TCA) al 5%. Se cubrieron los tubos con papel parafilm y se dejaron reposar por 1 hora, transcurrido el tiempo se le adicionaron a los tubos 18 ml de agua destilada.

Para determinar el ácido pirúvico no enzimático, se colocan 0,25 g de muestra deshidratada en un horno de microondas Panasonic modelo: NN-S655 de 1250 W, utilizando una potencia de 30% por 7 min. Se sigue el procedimiento anterior.

### **3.6.2 Método Schwimmer y Weston.**

Se prepara una solución 0.0125% de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), disolviendo 0.125 g de DNPH en 1 litro de HCl 2N. A 1 ml de muestra diluida y filtrada se le adiciona 1 ml de 0.125% DNPH y 1 ml de agua destilada, se coloca en un baño a 37°C, después de 10 minutos se le adicionan 5 ml de NaOH 0.5 N, y se lee la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm, en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 a 420 nm. La diferencia entre el ácido pirúvico total ( $P_T$ ) y las muestras de ácido pirúvico no enzimático ( $P_C$ ), se define como  $\mu$ moles de ácido pirúvico enzimático ( $P_E$ ) por gramo de sólido seco en el ajo (Schwimmer y Weston, 1961).

### **3.6.3 Curva de calibración de ácido pirúvico**

El método se calibró usando piruvato de sodio como estándar. Se preparó una solución estándar de 0.1 milimol/ml, se disolvió 1.1 g de piruvato de sodio en 100 ml de agua destilada. Posteriormente se hicieron 5 diluciones que se emplearon para hacer la curva de calibración: 0.2  $\mu$ moles/ml, 0.100  $\mu$ moles/ml, 0.050  $\mu$ moles/ml, 0.025  $\mu$ moles/mL, y 0.010  $\mu$ moles/ml. Se aplica para cada dilución el método de Schwimmer y Weston. Los valores obtenidos de absorbancia se grafican vs. la concentración de las diluciones y se obtiene una ecuación expresada en  $\mu$ moles/ml de ácido pirúvico.

### 3.6.4 Cálculos para convertir $\mu$ moles de ácido pirúvico a mg de alicina en el ajo deshidratado.

Para esta conversión se hace el análisis de la reacción que se lleva a cabo cuando el ajo se corta o machaca, donde se producen 1 molécula de alicina y 2 de ácido pirúvico (Miron y col., 2002). Se realizan los siguientes cálculos.

Se obtiene una ecuación de la curva de calibración expresada  $\mu$ moles/ml de ácido pirúvico.

Se hacen los ajustes por diluciones.

Se convierte los  $\mu$ moles/ml de ácido pirúvico a  $\mu$ moles/gramos de sólido seco de ácido pirúvico, utilizando la humedad base seca, para hacer las conversiones.

Los  $\mu$ moles/gramos de sólido seco de ácido pirúvico, se convierten a mg de alicina, utilizando la siguiente ecuación 3.

$$C_A = [C_{a.p.} \times (F)] \times \left( \frac{1 \text{ mol de alicina}}{2 \text{ mol ácido pirúvico}} \right) \times (PM_A) \quad (3)$$

Donde:

$$C_A = \text{Contenido de alicina en } \left( \frac{\text{mg de alicina}}{\text{g ss}} \right)$$

$$C_{a.p.} = \text{Contenido de ácido pirúvico } \left( \frac{\mu\text{moles}}{\text{g ss}} \right)$$

F= Factor de conversión de  $\mu$ moles a moles ( $1 \times 10^{-6}$  (1x [ "10" ] 1<sup>-6</sup> ) )

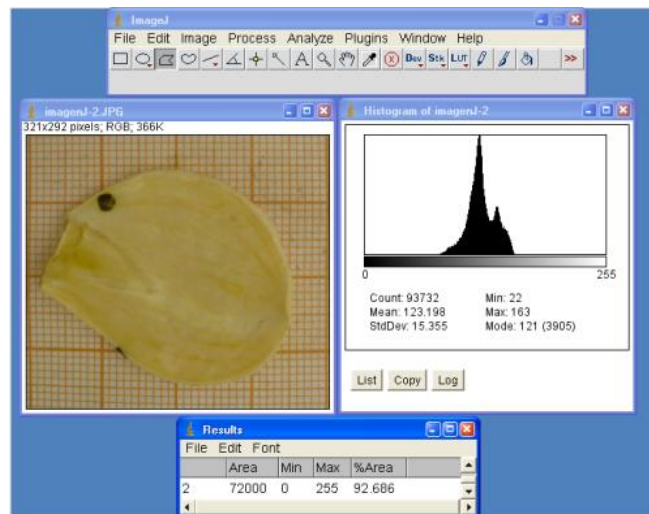
PM<sub>A</sub> = Peso molecular de alicina (g/g mol)

### 3.7 Determinación de % encogimiento

Se midieron los espesores con un micrómetro de espesores de carátula de rango 0.2” y resolución 0.001” (Figura 22) y para determinar el área se utilizaron fotografías digitales procesadas con el software ImageJ® (Figura 23). A partir de estos datos se calculó el volumen de las hojuelas.



**Figura 22.** Micrómetro de espesores



**Figura 23.** Software ImageJ®

El encogimiento (% E) fue calculado con la ecuación 4:

$$\% E = \frac{100(V_o - V)}{V_o} \quad (\text{Madiouli y Col.,2007}) \quad (4)$$

Donde:

$V_o$  = Volumen inicial ( $\text{cm}^3$ )

$V$  = Volumen final ( $\text{cm}^3$ )



### 3.7 Diseño de Experimentos

El estudio estadístico se realizó empleando el software NCSS 97 (Number Cruncher Statistical System). Con los datos se realizó el análisis de varianza (ANOVA) con el propósito de encontrar las variaciones significativas del tiempo, temperatura, periodos de tiempo en los ciclos. La técnica del análisis de Varianza (ANOVA) es uno de los métodos más utilizados que permite dividir la varianza de la variable dependiente en dos o más componentes cada uno de los cuales puede ser atribuido a una fuente (variable o factor) identificable.

Se siguieron los pasos propuestos por Montgomery (2005) para el diseño de experimentos:

- La obtención de réplicas con el propósito de estimar estadísticamente el error experimental.
- Aleatorización, con el fin de validar la prueba y evitar errores asociados con las unidades experimentales.
- Análisis por bloques. Para incrementar la precisión del experimento ya que gran parte de la desviación prevista no forma parte del error experimental haciendo el diseño más eficiente.

Las pruebas se realizaron siguiendo un diseño experimental factorial. La variable respuesta es el contenido de ácido pirúvico, medido durante el secado.

Las pruebas a temperatura constante de secado son de un solo factor (temperatura) y con tres niveles (40,50 y 60°C). Se realizaron tres réplicas y las mediciones del ácido pirúvico se hicieron también por triplicado (Tabla 3) a diferentes tiempos de 0, 30,60, 120, 240 y 360 min.

**Tabla 3.** Diseño de experimentos de un solo factor para la deshidratación de hojuelas de ajo con temperatura de aire constante.

Tiempo de Secado (min)	Temperatura de Secado (°C)		
	40	50	60
0	Y <sub>11</sub>	Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub>
30	Y <sub>21</sub>	Y <sub>22</sub>	Y <sub>23</sub>
60	Y <sub>31</sub>	Y <sub>32</sub>	Y <sub>33</sub>
120	Y <sub>41</sub>	Y <sub>42</sub>	Y <sub>43</sub>
240	Y <sub>51</sub>	Y <sub>52</sub>	Y <sub>53</sub>
360	Y <sub>61</sub>	Y <sub>62</sub>	Y <sub>63</sub>

En las pruebas de secado a temperaturas variables se consideró un solo cambio de temperatura, de 40 a 60 °C, siendo el periodo de variación, el factor de prueba, considerando cuatro niveles 60, 80,120 y 160 min con arranque ascendente y descendente de temperatura (Tabla 4).

**Tabla 4.** Diseño de experimentos para la deshidratación de hojuelas de ajo a temperaturas de aire variable.

TIEMPO DE SECADO	TIPO DE SECADO							
	Ascendente (40°C)				Descendente (60°C)			
	Periodo ( $\tau$ )				Periodo ( $\tau$ )			
	60	80	120	160	60	80	120	160
0	Y <sub>11</sub>	Y <sub>12</sub>	Y <sub>13</sub>	Y <sub>14</sub>	Y <sub>15</sub>	Y <sub>16</sub>	Y <sub>17</sub>	Y <sub>18</sub>
30	Y <sub>21</sub>	Y <sub>22</sub>	Y <sub>23</sub>	Y <sub>24</sub>	Y <sub>25</sub>	Y <sub>26</sub>	Y <sub>27</sub>	Y <sub>28</sub>
60	Y <sub>31</sub>	Y <sub>32</sub>	Y <sub>33</sub>	Y <sub>34</sub>	Y <sub>35</sub>	Y <sub>36</sub>	Y <sub>37</sub>	Y <sub>38</sub>
120	Y <sub>41</sub>	Y <sub>42</sub>	Y <sub>43</sub>	Y <sub>44</sub>	Y <sub>45</sub>	Y <sub>46</sub>	Y <sub>47</sub>	Y <sub>48</sub>
240	Y <sub>51</sub>	Y <sub>52</sub>	Y <sub>53</sub>	Y <sub>54</sub>	Y <sub>55</sub>	Y <sub>56</sub>	Y <sub>57</sub>	Y <sub>58</sub>
360	Y <sub>61</sub>	Y <sub>62</sub>	Y <sub>63</sub>	Y <sub>64</sub>	Y <sub>65</sub>	Y <sub>66</sub>	Y <sub>67</sub>	Y <sub>68</sub>

## Capítulo 4. Resultados y discusiones

En este capítulo se analizaron 11 corridas experimentales de secado de ajo, 3 con condiciones constantes y 8 con condiciones variables, cada corrida se realizó por triplicado. Los valores mostrados de ácido pirúvico y encogimiento son valores promedio de cada corrida. En este estudio se evaluó el efecto de la temperatura y tiempo de secado sobre la capacidad de formación de ácido pirúvico; también se evaluó el efecto del secado sobre el encogimiento de las hojuelas de ajo para finalmente relacionar la pérdida de ácido pirúvico con el encogimiento.

### 4.1 Efecto del tiempo de secado sobre la capacidad de formación del ácido

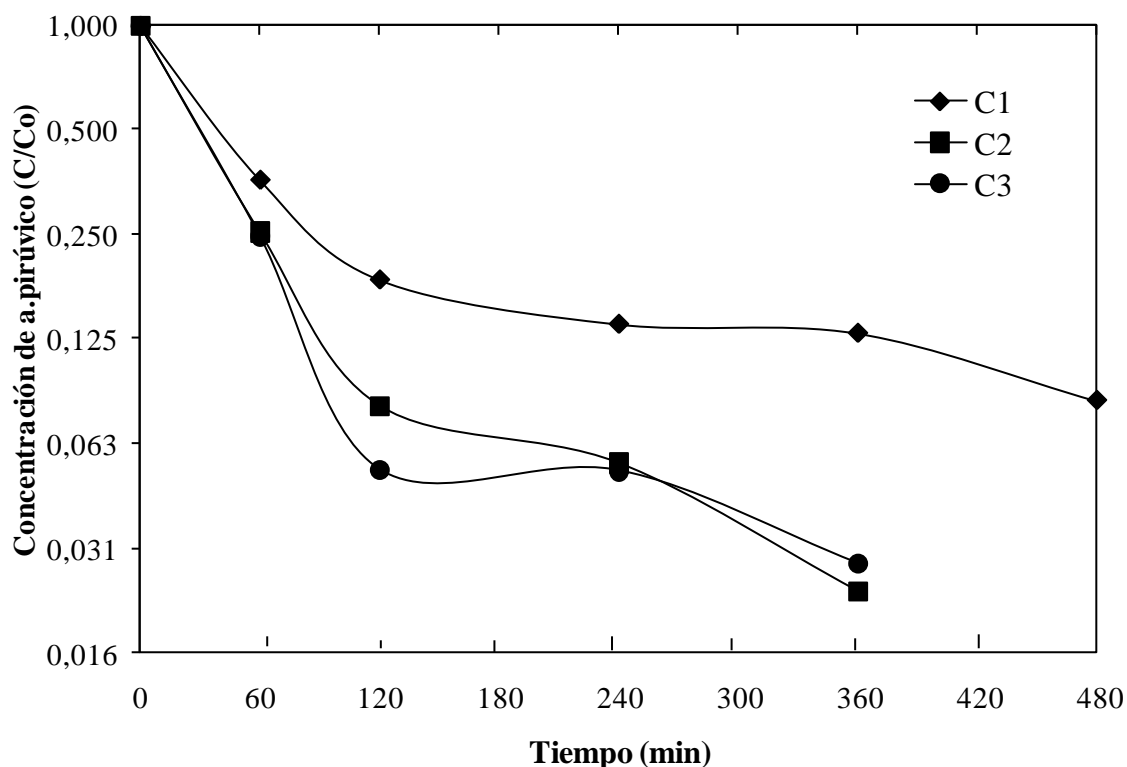
El criterio para evaluar el tiempo de secado fue cuando las muestras de ajo alcanzaron un contenido de humedad ( $X_{bs}$ ) de 0.10, porque a este contenido de humedad los microorganismos que provocan la descomposición de los alimentos no pueden crecer y multiplicarse por ausencia de agua. Además, muchas enzimas que causan cambios físicos en los alimentos no pueden funcionar sin agua (Geankoplis, 1998).

La figura 24 muestra la variación del contenido de ácido pirúvico en función del tiempo de secado a temperatura de aire constante. Los valores mostrados en esta figura están en escala semilogarítmica, para que se pueda apreciar mejor la diferencia entre los tratamientos. Se observa en esta gráfica que la capacidad de formación de ácido pirúvico en los tratamientos C1, C2 y C3 disminuye con respecto al aumento del tiempo de secado.

El tratamiento C1 disminuye de 116  $\mu\text{mol/g s.s}$  a 75.21  $\mu\text{mol/g s.s}$ , el tratamiento C2 disminuye de 116  $\mu\text{mol/g s.s}$  a 65.60  $\mu\text{mol/g s.s}$ . y C3 de 116  $\mu\text{mol/g s.s}$  a 64.96  $\mu\text{mol/g s.s}$ . Después de 6 horas de secado se pierde un 35-44% de ácido pirúvico (Tabla 5).

**Tabla 5.** Pérdida de ácido pirúvico en las hojuelas de ajo deshidratado a temperaturas de aire constante.

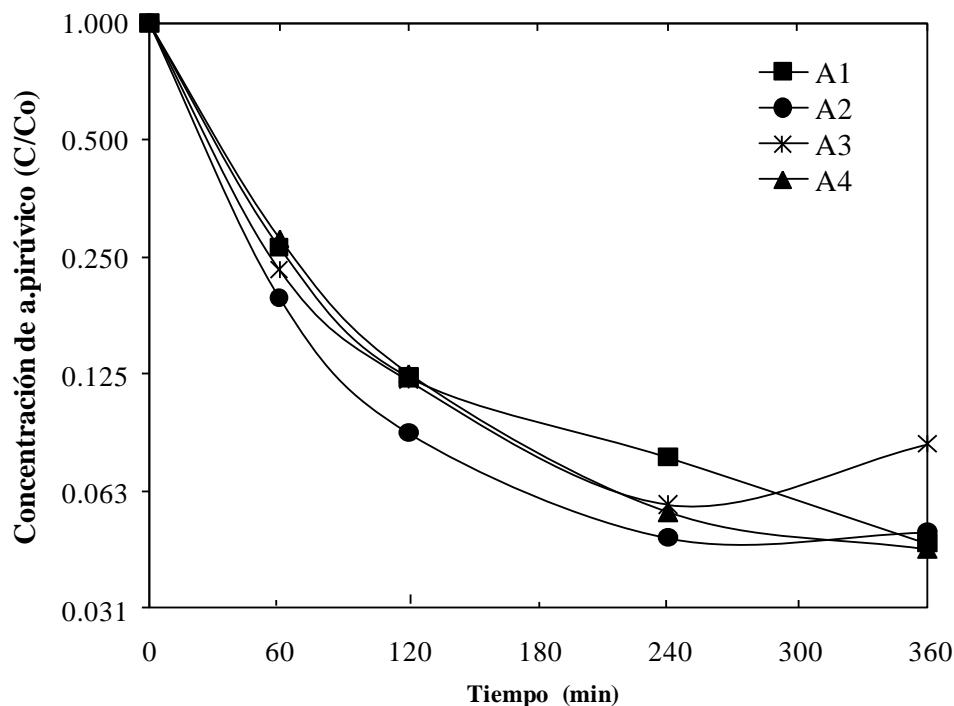
Tratamiento	Ácido Pirúvico ( $\mu\text{mol/g s.s.}$ )	% de pérdida a. pirúvico
Fresco	116 $\pm$ 1.77	
C1	75.21 $\pm$ 1.96	35.16
C2	65.60 $\pm$ 3.7	43.44
C3	64.96 $\pm$ 3.8	44



**Figura 24.** Cinéticas de ácido pirúvico de hojuelas de ajo, durante el secado convectivo a temperaturas de aire constantes.

La tendencia que muestran los tratamientos C1, C2 y C3 coincide con la reportada por Pezzuti y Crapiste (1997).

El efecto de la temperatura y el tiempo en la pérdida de ácido pirúvico durante el secado con condiciones constantes, coincide con los estudios realizados por Pezzuti y Crapiste (1997); Cui y Col. (2000); Ratti y Col. (2007).



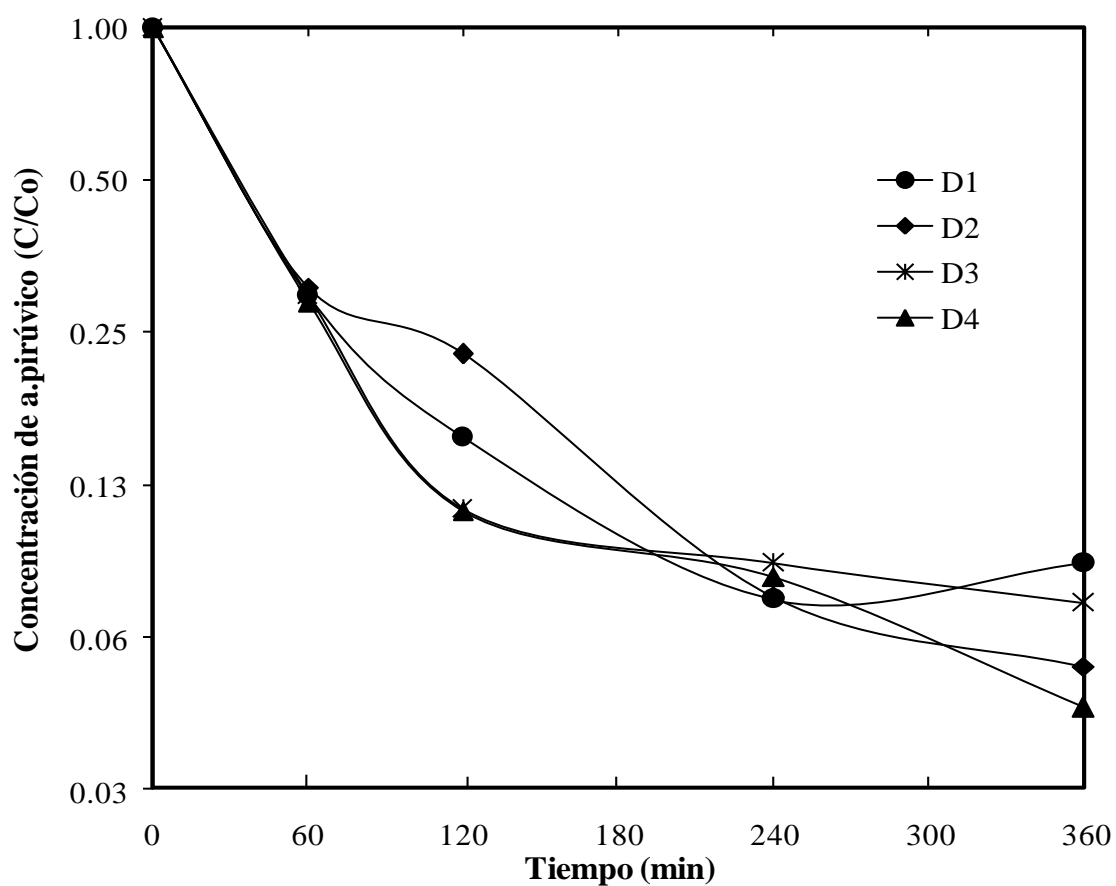
**Figura 25.** Cinéticas de ácido pirúvico de hojuelas de ajo, durante el secado convectivo a temperaturas de aire variables (ciclo ascendente)

La figura 25, muestra el comportamiento de ácido pirúvico de hojuelas de ajo, durante el secado con temperatura de aire variable (ciclo ascendente), donde se observa que tiene la misma tendencia que en el secado con temperatura de aire constante. El tratamiento A1 es el que presenta menor pérdida de ácido pirúvico en comparación con los tratamientos A2, A3, A4 (Tabla 6).

La figura 26, muestra el comportamiento de ácido pirúvico de hojuelas de ajo, durante el secado con temperatura de aire variable (ciclo descendente), el tratamiento que presentó mayor pérdida fue D2 y menor pérdida de ácido pirúvico fue D4. Los resultados mostrados en la tabla 6, son los valores de ácido pirúvico de hojuelas de ajo deshidratados, cuando alcanzan un contenido de humedad base seca de aproximadamente 0.10.

**Tabla 6.** Pérdida de ácido pirúvico en las hojuelas de ajo deshidratado a temperaturas de aire variable.

Tratamiento	Ácido Pirúvico ( $\mu\text{mol/g s.s.}$ )	% de pérdida a. pirúvico
Fresco	116 $\pm$ 1.77	0
A1	71.04 $\pm$ 4.00	38.7586
A2	64.54 $\pm$ 2.80	44.3621
A3	64.58 $\pm$ 4.60	44.3276
A4	66.05 $\pm$ 4.60	43.0603
D1	68.37 $\pm$ 2,50	41.0603
D2	66.02 $\pm$ 0.60	43.0862
D3	70.02 $\pm$ 7.00	39.6379
D4	74.82 $\pm$ 4.30	35.5000



**Figura 26.** Cinéticas de ácido pirúvico de hojuelas de ajo, durante el secado convectivo a temperaturas de aire variable (ciclo descendente)

Los datos experimentales mostrados en las figura 24, 25 y 26, se analizaron estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA), siendo la variable respuesta el ácido pirúvico. Estos datos muestran que tienen una distribución normal, requisito para evaluar la idoneidad del modelo estadístico utilizado.

El análisis de varianza, presentado en el anexo B, muestra que el tipo de tratamiento y el tiempo de secado tienen un efecto significativo sobre la pérdida de ácido piruvico ( $\alpha=0.05$ ).

El análisis estadístico de los datos, indica que el tratamiento que presenta mayor pérdida de ácido pirúvico es el ciclo ascendente y el que presenta menor pérdida es el ciclo descendente, con un nivel de confianza del 95% (Anexo B).

## **4.2 Efecto de la temperatura de secado sobre la capacidad de formación de ácido pirúvico.**

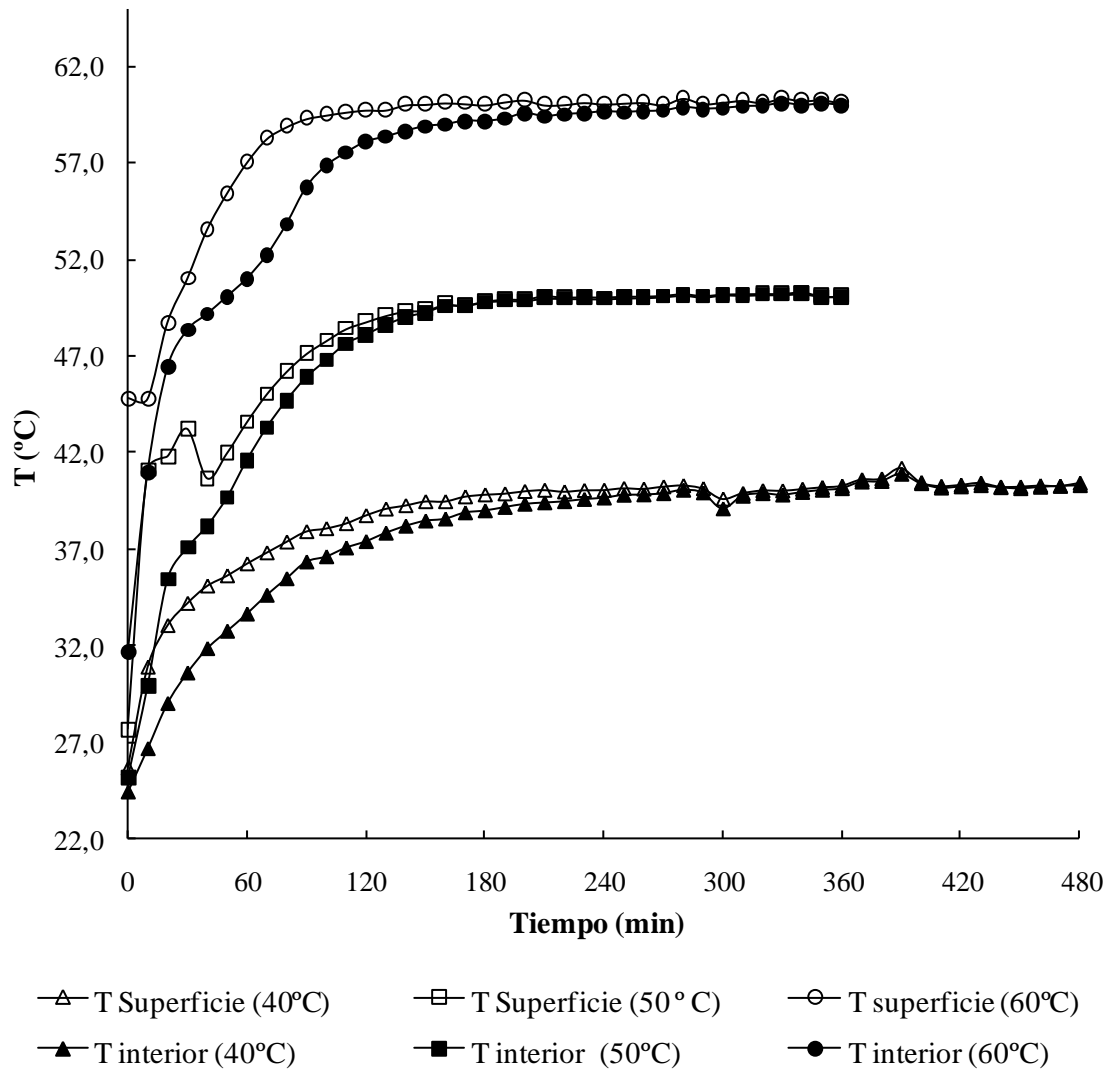
### **4.2.1 Temperatura interna en las hojuelas de ajo deshidratado.**

El principal factor responsable de la inactivación de la alinasa es la temperatura de secado. La inactivación de la enzima alinasa empieza de 42°C a 60 °C (Stoll y Seebeck, 1951), temperaturas mayores la desnaturalizan. Es por esta razón que se utilizó el rango de temperaturas entre 40-60 °C, porque la enzima se inactiva, y no reacciona con la aliina para formar alicina.

#### **4.2.1.1 Temperatura constante de secado.**

La figura 27 muestra la temperatura interior y de la superficie de las hojuelas de ajo durante el secado a temperatura de aire constante. En esta figura se observa que en el tratamiento C1, las hojuelas alcanzaron la temperatura interior de 40 °C a los 280 min; C2 alcanzó esta temperatura a los 210 min y en C3 fue a los 310 min. Sin embargo en el tratamiento C1, la temperatura óptima de la alinasa (35-37 °C) se mantuvo por 50 min, 16 min en C2 y 2 min en C3. Esto nos indica que el tratamiento C1 mantuvo por más tiempo la temperatura óptima de la enzima, a pesar de esto la enzima no reacciona con la aliina por que no hay un daño estructural

severo, para que se rompan los compartimentos celulares y lleguen a producir la reacción de la aliina y la alinasa. Es por eso que la pérdida de formación de ácido pirúvico no se debió principalmente a la temperatura de secado, sino a otros factores como la pérdida de ácido pirúvico durante el corte de las hojuelas, la exposición de éstas a la humedad fuera y dentro del secador, pero principalmente al tiempo de secado.



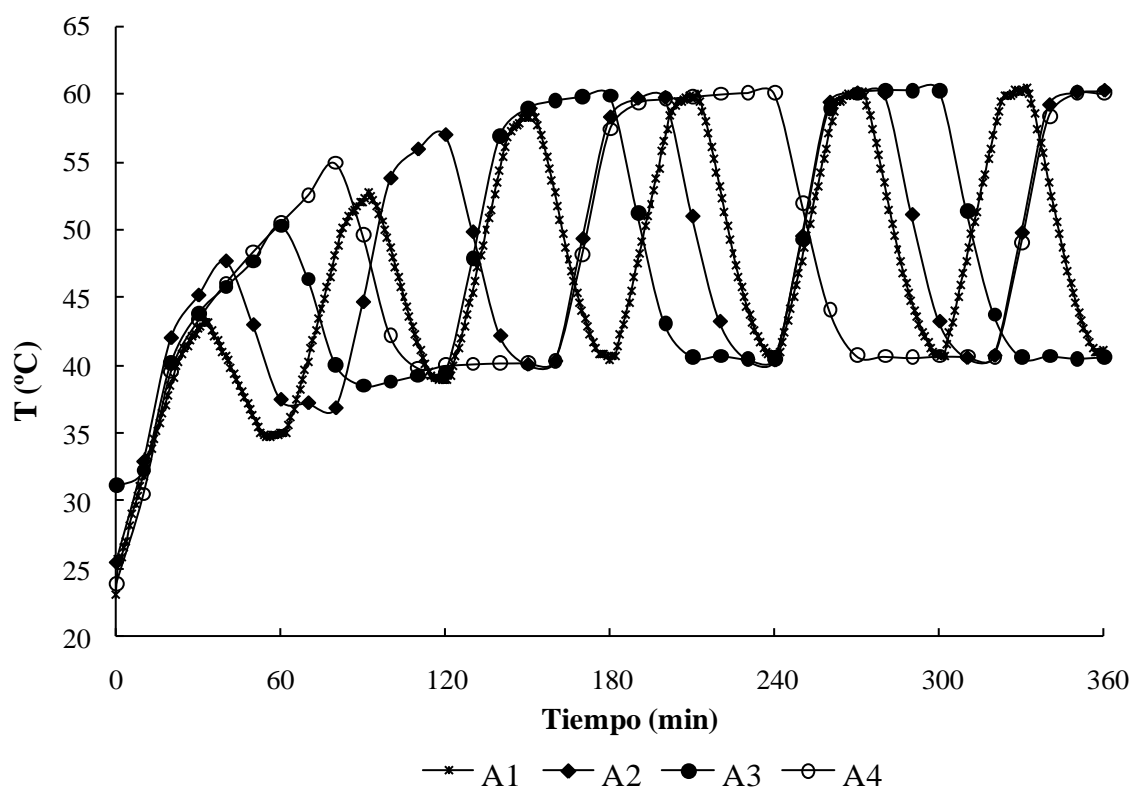
**Figura 27.** Temperatura interna y de la superficie de las hojuelas de ajo deshidratadas durante el secado a temperaturas de aire constante.



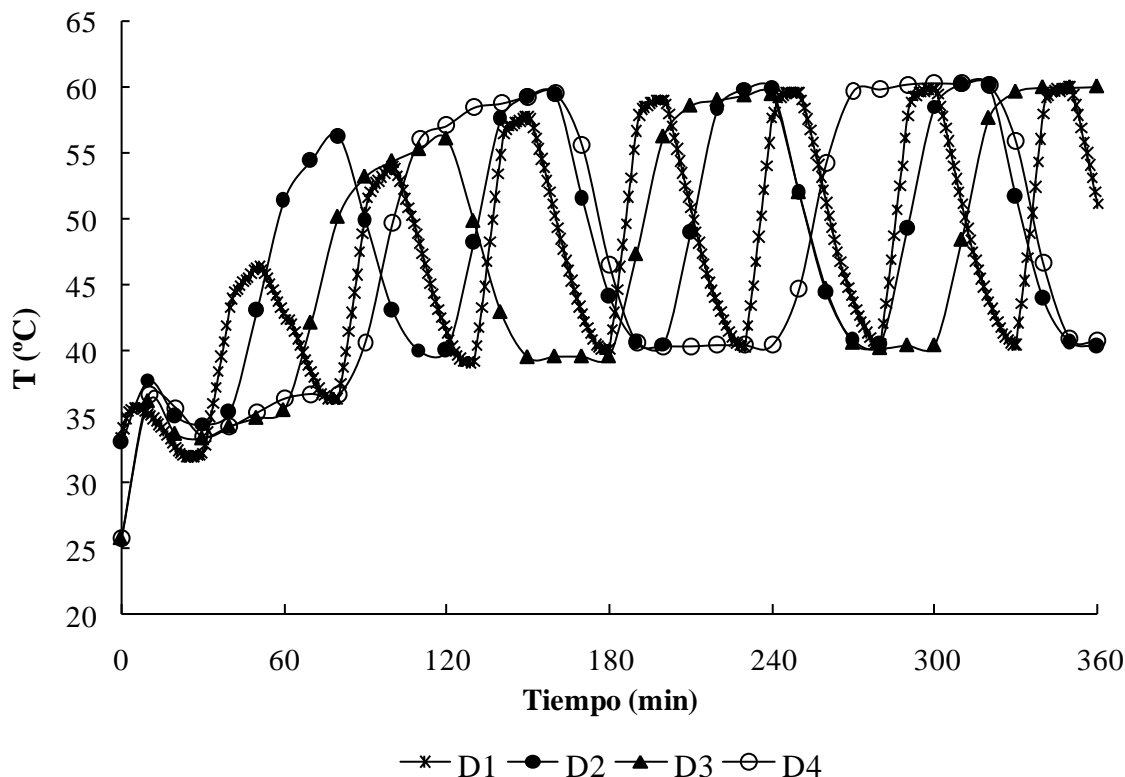
#### 4.2.1.2 Temperatura variable de secado

En el ciclo A4 la temperatura interior alcanzó los 40°C hasta los 20 min de secado y los 60 °C los alcanzó a los 220 min (Figura 28), el ciclo A1 mantuvo la temperatura interior de 40 °C por 100 min.

En el tratamiento D4, la temperatura interior del producto alcanzó los 60°C aproximadamente a los 290 min, otros ciclos no alcanzaron los 60 °C antes de los 300 min durante el proceso de secado. En este ciclo (D4) las temperaturas de 35-37 °C se mantuvieron por 110 min (Figura 29).



**Figura 28.** Temperatura interna de las hojuelas de ajo deshidratadas durante el secado a temperatura variable (ciclo ascendente 40-60 ° C)



**Figura 29.** Temperatura interna de las hojuelas de ajo deshidratadas durante el secado a temperatura variable (ciclo descendente 60-40 ° C)

El ciclo ascendente alcanza la temperatura interior de 60 °C en las hojuelas de ajo, mas rápido que los ciclos descendentes, y puede presentar mayor pérdida de ácido pirúvico, por que las hojuelas mantienen por más tiempo la temperatura de 60°C, provocando que después de cierto tiempo la temperatura interna del producto exceda la temperatura de desnaturalización de la enzima alinasa y se pierda la capacidad de formación de ácido pirúvico.

Para complementar los resultados obtenidos en esta sección, se hicieron comparaciones unilaterales de cada tratamiento contra un tratamiento control, que se muestra en la Tabla 7. Solamente se enumeran los tratamientos que son mejores que el tratamiento control. Se consideró como tratamiento control a C1, que es el tratamiento que presenta mayor capacidad de formación de ácido pirúvico para las condiciones constantes, se observa que D4 es el segundo tratamiento con mejores condiciones para la formación de ácido pirúvico y A2 es el tratamiento que presenta la menor capacidad de formación de ácido pirúvico.

**Tabla 7.** Comparaciones por pares de los tratamientos utilizados en el deshidratado de hojuelas de ajo (Prueba de Dunnet)<sup>1</sup>

Tratamiento Control	Media	Comparación de tratamientos con un control
C1	103,1969	
D4	98,65096	
D1	94,8596	C1
D2	94,76788	C1
D3	92,94766	D4, C1
A1	92,34889	D4, C1
A3	91,42185	D4, C1
A4	90,54211	D4, C1
C2	89,90769	D4, C1
C3	88,50138	D2, D1, D4, C1
A2	88,13305	D2, D1, D4, C1

<sup>1</sup> Las pruebas de Dunnett tratan un grupo como control y lo comparan con todos los demás grupos.

### 4.3 Efecto del contenido de humedad

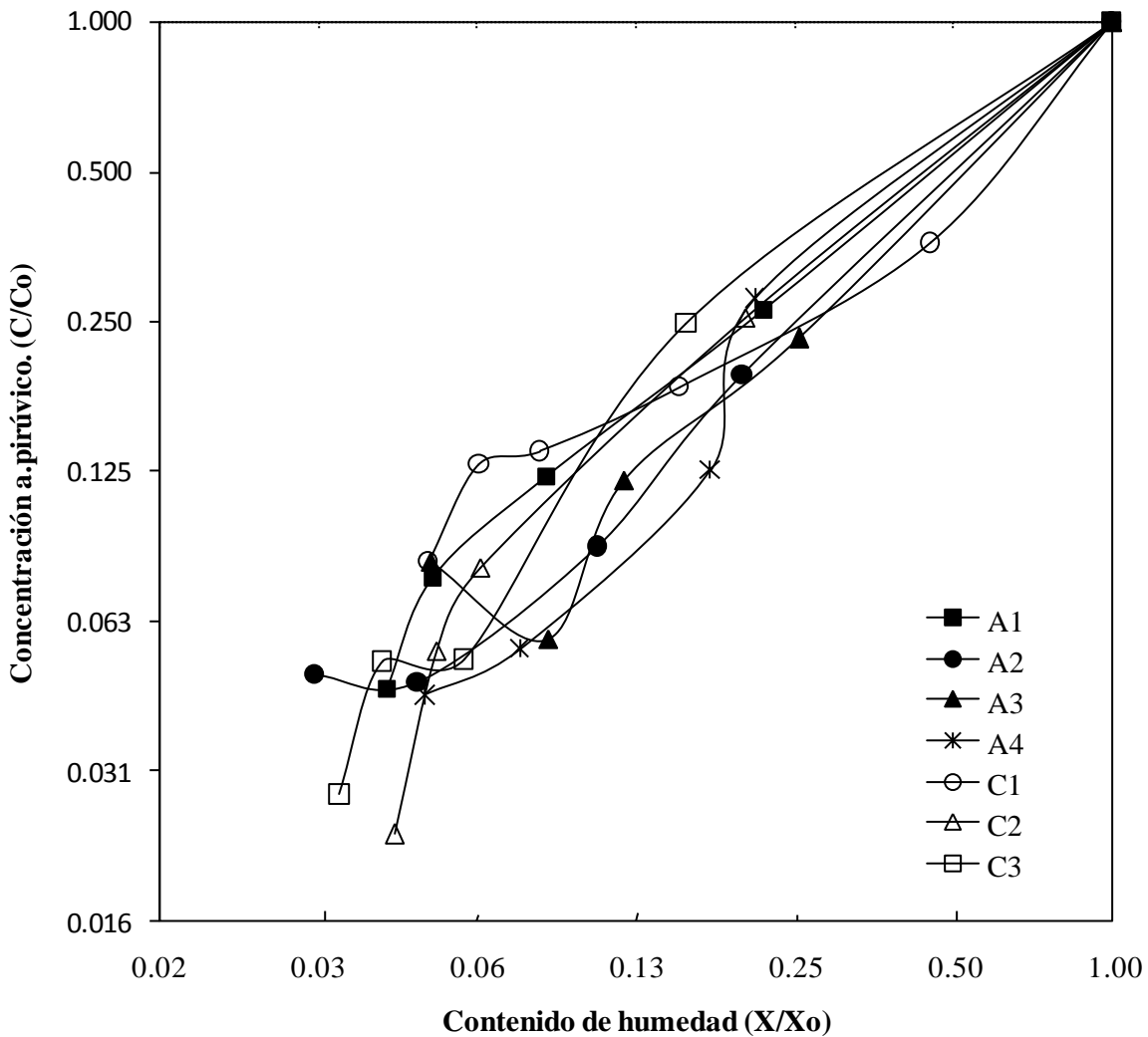
En esta sección se muestra el contenido de ácido pirúvico como función del contenido de humedad para la temperatura constante y variable de secado. Se muestra el efecto que tiene la humedad del producto durante el secado sobre la capacidad de formación de ácido pirúvico.

La figura 30 muestra que el tratamiento C1 mantiene mayor capacidad de formación de ácido pirúvico que el tratamiento C2 y C3, pero a un contenido de humedad de 0.2731 (g de agua/g s.s.), la capacidad de formación se mantiene constante, contrario a lo que ocurre con los tratamientos C2 y C3, donde la pérdida de ácido pirúvico parece aumentar. Los resultados en la figura 30 indican que a cierto contenido de humedad, la capacidad de formación de ácido pirúvico puede ser afectada, y depende de las condiciones de secado utilizadas.

En el ciclo ascendente (Figura 30), el tratamiento A1 presenta mayor capacidad de formación de ácido pirúvico durante el secado, pero al alcanzar un contenido de humedad de 0,18 g agua/g s.s., disminuye rápidamente finalizando con un contenido de ácido pirúvico de

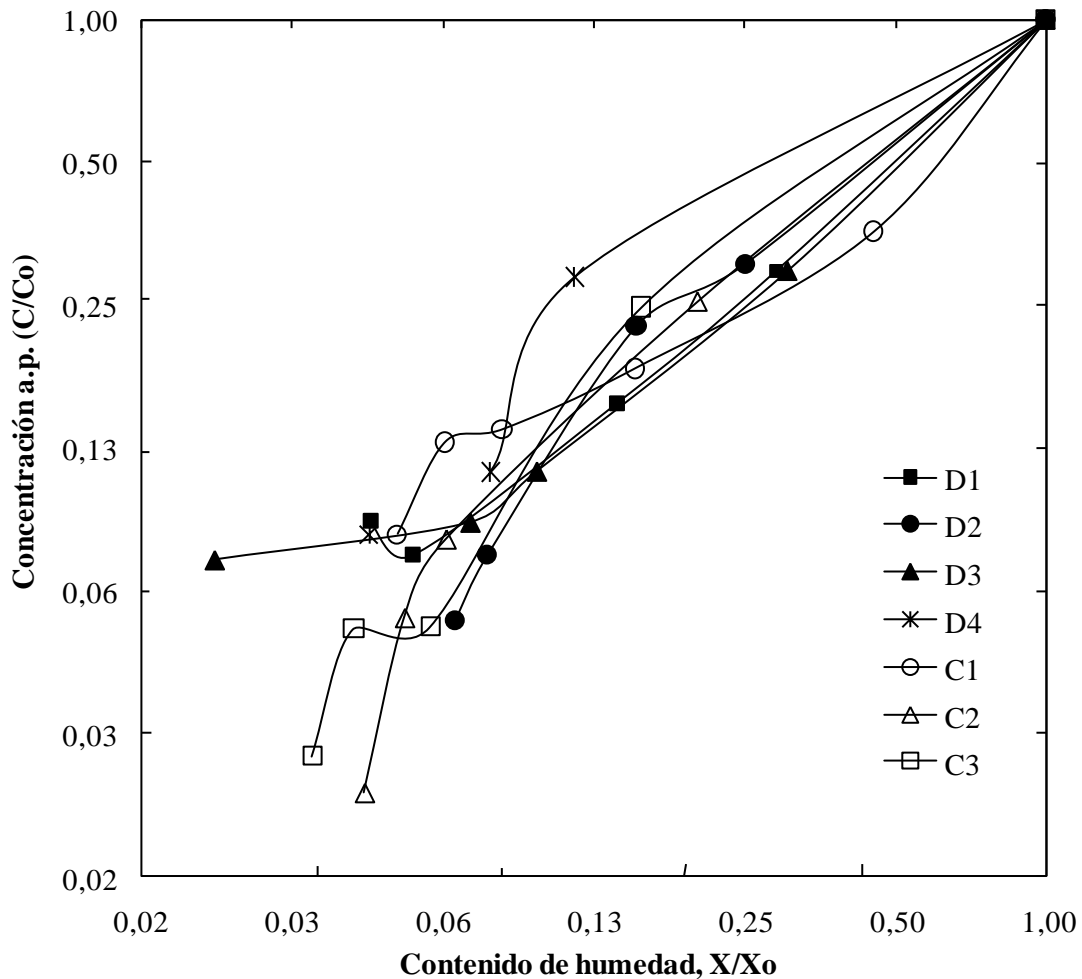
71.04  $\mu\text{mol/g}$  s.s, cantidad mayor a la que se obtiene con los tratamientos C2 y C3. El contenido de ácido pirúvico disminuye rápidamente hasta contenidos de humedad adimensional de (0.08-0.015) que corresponde a un contenido de humedad base seca de 0.10 a 0.14 g agua/g s.s. Los tratamientos que presenta menor capacidad de formación de ácido pirúvico (o mayor pérdida de ácido pirúvico) son A3 y A2.

El comportamiento de la pérdida de ácido pirúvico con respecto a la humedad en el ciclo ascendente no muestra diferencia significativa ( $\alpha=0.05$ ) entre los tratamientos.



**Figura 30.** Concentración de ácido pirúvico como una función de la humedad durante el secado con condiciones constantes y variables (ciclo ascendente)

En el ciclo descendente (Figura 31), el tratamiento D4 fue el que presentó mayor capacidad de formación de ácido pirúvico durante el secado y al final del secado se obtuvieron valores de 74.82  $\mu\text{mol/g}$  s.s., cuyo valor es muy cercano al que se obtiene en el tratamiento C1. De acuerdo al análisis estadístico no hay diferencia significativa ( $\alpha=0.05$ ) entre los tratamientos del ciclo descendente.



**Figura 31.** Concentración de ácido pirúvico como una función de la humedad durante el secado con condiciones constantes y variable

En la tabla 8 se muestran las diferentes condiciones de secado utilizadas y el contenido final de ácido pirúvico que se obtiene cuando las muestras deshidratadas alcanzan un contenido de humedad promedio (adimensional) entre 0.01 a 0.06, que corresponde a un contenido de humedad de 0.10 a 0.06 g agu/g s.s. Se observa que a temperatura constante de 40 °C, se

produce la mayor cantidad de ácido pirúvico con un tiempo de secado de 360 minutos, y con el tratamiento D4 (ciclo ascendente), se obtiene la misma capacidad de formación de ácido pirúvico pero en un menor tiempo de secado (240 min), y con un consumo energético menor ya que se reduce el tiempo de secado en 2 horas.

Los datos de ácido pirúvico presentados en la tabla 6, coinciden con los resultados obtenidos por Cui y col. (2001), quienes reportaron valores de ácido pirúvico de 65.23  $\mu\text{mol/g s.s.}$  a temperaturas de secado constante de 60-65°C, con un tiempo de secado de 6 horas.

**Tabla 8.** Contenido de ácido pirúvico en hojuelas de ajo a diferentes condiciones de secado con un promedio de humedad ( $X_{bs}$ ) de 0.10

Tratamiento	Tiempo de secado (min)	Contenido de humedad final (g agua/g s.s.)	Contenido de ácido pirúvico ( $\mu\text{mol/g s.s.}$ )
<b>C1</b>	<b>360</b>	<b>0.105425 <math>\pm</math> 0.010</b>	<b>75.21 <math>\pm</math> 1.96</b>
C2	240	0.105829 $\pm$ 0.010	65.60 $\pm$ 3.70
C3	240	0.105192 $\pm$ 0.017	64.96 $\pm$ 3.80
A1	240	0.095631 $\pm$ 0.010	71.04 $\pm$ 4.00
A2	240	0.090301 $\pm$ 0.020	64.54 $\pm$ 2.80
A3	240	0.126292 $\pm$ 0.076	64.58 $\pm$ 4.60
A4	240	0.095882 $\pm$ 0.016	66.05 $\pm$ 2.60
D1	240	0.098178 $\pm$ 0.020	68.37 $\pm$ 2.50
D2	240	0.125751 $\pm$ 0.029	66.02 $\pm$ 0.60
D3	240	0.126292 $\pm$ 0.024	70.02 $\pm$ 7.00
<b>D4</b>	<b>240</b>	<b>0.106852 <math>\pm</math> 0.018</b>	<b>74.82 <math>\pm</math> 4.30</b>

**Tabla 9.** Contenido de alicina en hojuelas de ajo

Tratamiento	Tiempo de secado (min)	Contenido de humedad final (g agua/gss)	Contenido de alicina (mg alicina/ g s.s.)
C1	360	0.105425 $\pm$ 0.010	6.09 $\pm$ 0.15
D4	240	0.106852 $\pm$ 0.018	6,06 $\pm$ 0.34

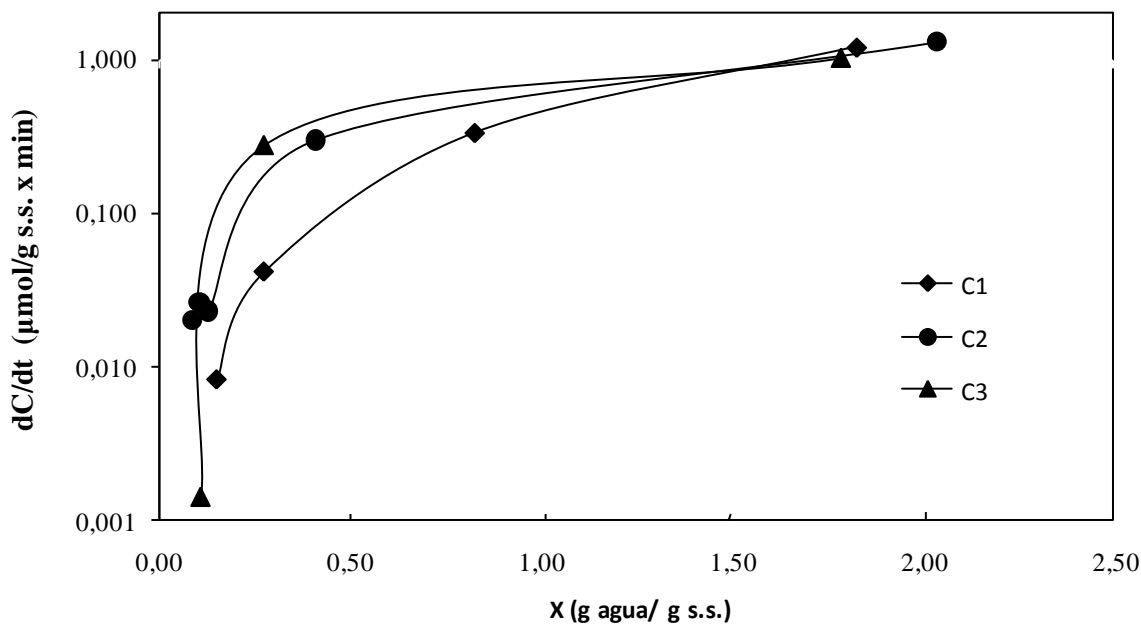
En la tabla 9 se muestra el contenido de alicina en los dos tratamientos que presentaron mejor capacidad de formación de ácido pirúvico, se observa que ambos tratamientos finalizan con un

contenido de alicina aceptable, de acuerdo a la farmacopea Británica (1998), el contenido mínimo de alicina para asegurar la viabilidad farmacéutica y económica de los productos de ajo en polvo debe ser de 4.5 mg/g s.s.

#### 4.4 Velocidad de pérdida de ácido pirúvico

En la figura 32, se observa que en el tratamiento C3, al inicio del secado se presenta mayor velocidad de pérdida, pero al alcanzar una humedad de 0.5 g agua/g s.s., la velocidad de pérdida se vuelve mas lenta hasta terminar el secado.

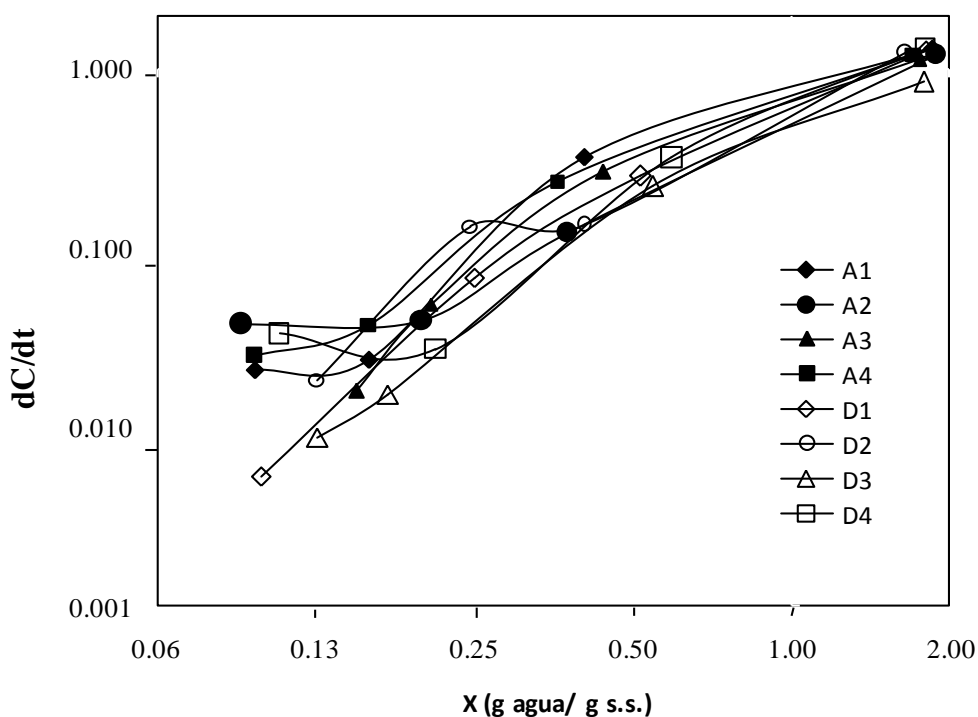
En el tratamiento C1, al inicio la velocidad de pérdida de ácido pirúvico es más lenta incrementando a partir de un contenido de humedad de 0.25 g agua/g s.s. En la temperatura de 50° C la velocidad de pérdida de ácido pirúvico incrementa a partir de un contenido de humedad 0.4 g agua/g s.s.



**Figura 32.** Velocidad de pérdida de ácido pirúvico en hojuelas de ajo durante el secado con condiciones de temperatura de aire constante.

En la figura 33, se muestran la velocidad de pérdida de ácido pirúvico, en los ciclos ascendentes y descendentes. Se observa que el ciclo A3 (0.00729  $\mu\text{mol/g s.s.} \times \text{min}$ ) tiene mayor velocidad de pérdida de ácido pirúvico, al alcanzar una humedad de 0.4 g de agua/g s.s., la velocidad de pérdida es más rápida hasta terminar el secado. En el tratamiento A1 (0.00666  $\mu\text{mol/g s.s.} \times \text{min}$ ), la velocidad de pérdida es mas lenta que en los otros ciclos ascendentes, y es el ciclo que presenta menor pérdida de ácido pirúvico.

En los ciclos descendentes, el ciclo que tuvo la menor velocidad de pérdida fue el ciclo D3, y el ciclo D4 y también son los ciclos que presentan mayor capacidad de formación de ácido pirúvico.



**Figura 33.** Velocidad de pérdida de ácido pirúvico en hojuelas de ajo durante el secado con condiciones de temperatura de aire variable.

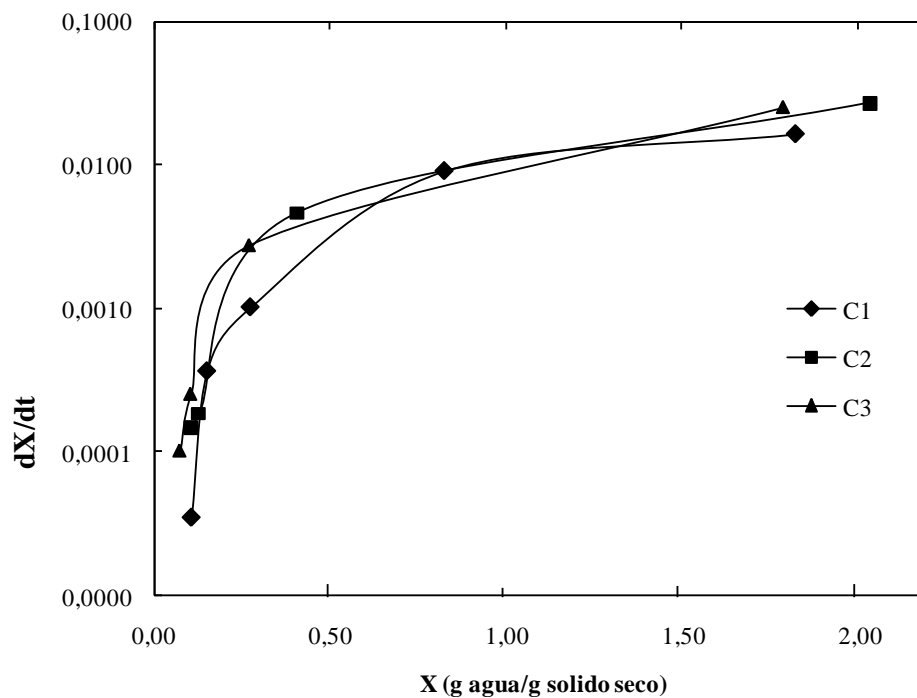
Los resultados de la velocidad de pérdida de ácido pirúvico tanto para las condiciones variables y constantes, muestran que dicha velocidad está relacionada principalmente por gradientes de humedad y dependiendo de estos gradientes, se presenta mayor o menor pérdida



de ácido pirúvico. La velocidad de pérdida de ácido pirúvico fue mayor en el ciclo descendente, seguido por el ciclo ascendente.

#### 4.5 Velocidad de secado

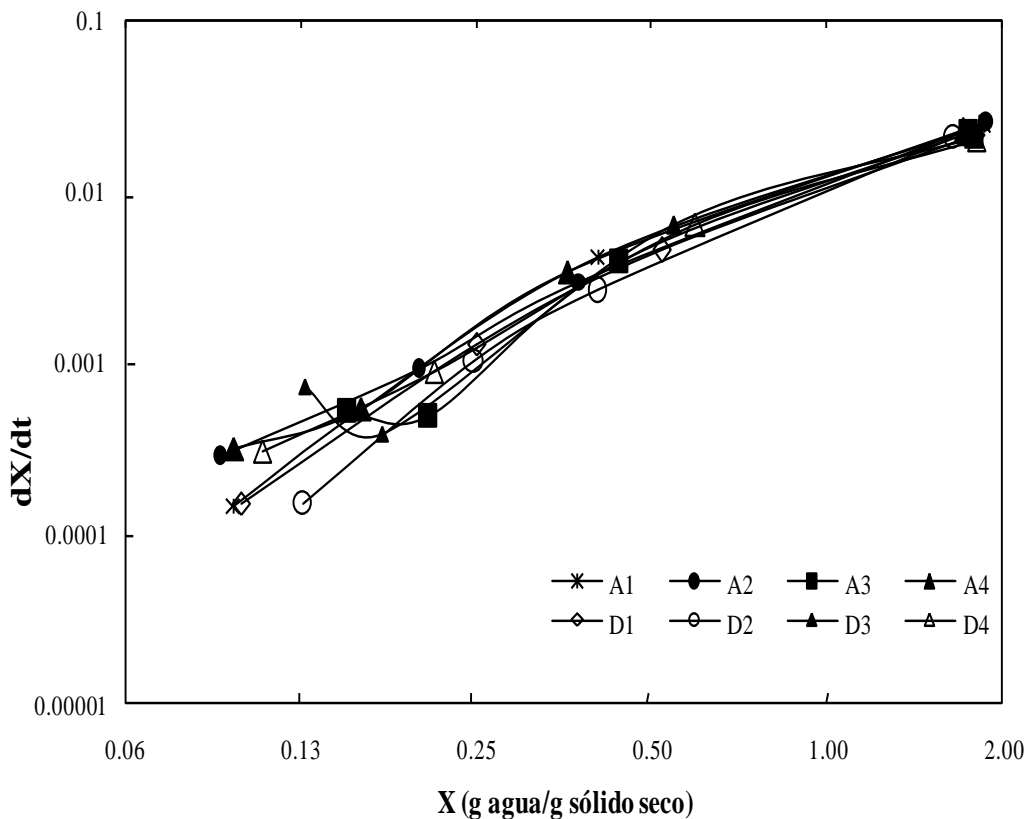
La velocidad de secado (Figura 34) es mayor a una temperatura de secado de 60 °C y más lenta a una temperatura de secado de 40°C. Las gráficas de velocidad de secado de las hojuelas de ajo, muestra que el tratamiento C1 presenta las condiciones de secado mas favorables y la pérdida de humedad es mas lenta que en los otros tratamientos.



**Figura 34.** Velocidad de secado en las hojuelas de ajo durante el secado con temperaturas de aire constante.

La figura 35 muestra la velocidad de secado en el secado con temperaturas de aire variable (ciclo ascendente y descendente), observamos que el tratamiento A1 presenta la velocidad de secado más lenta (0.0001424 g agua/g s.s. x min) y el tratamiento A3 presenta la velocidad de secado mas rápida (0.000506 g agua/g s.s. x min)

La Figura 35, nos muestra la velocidad de secado, durante el secado con condiciones de temperatura variable, el ciclo D2, al inicio del secado presenta la velocidad de secado más rápida, pero a un contenido de humedad de 0.5 g agua/g s.s., disminuye rápidamente finalizando el secado como el ciclo que presenta la velocidad de secado más lenta. El ciclo D3 al inicio del secado presenta la velocidad de secado mas lenta pero, a un contenido de humedad de 0.5 g agua/g s.s., aumenta para finalizar el secado como el tratamiento que presentan la velocidad de secado mas rápida.

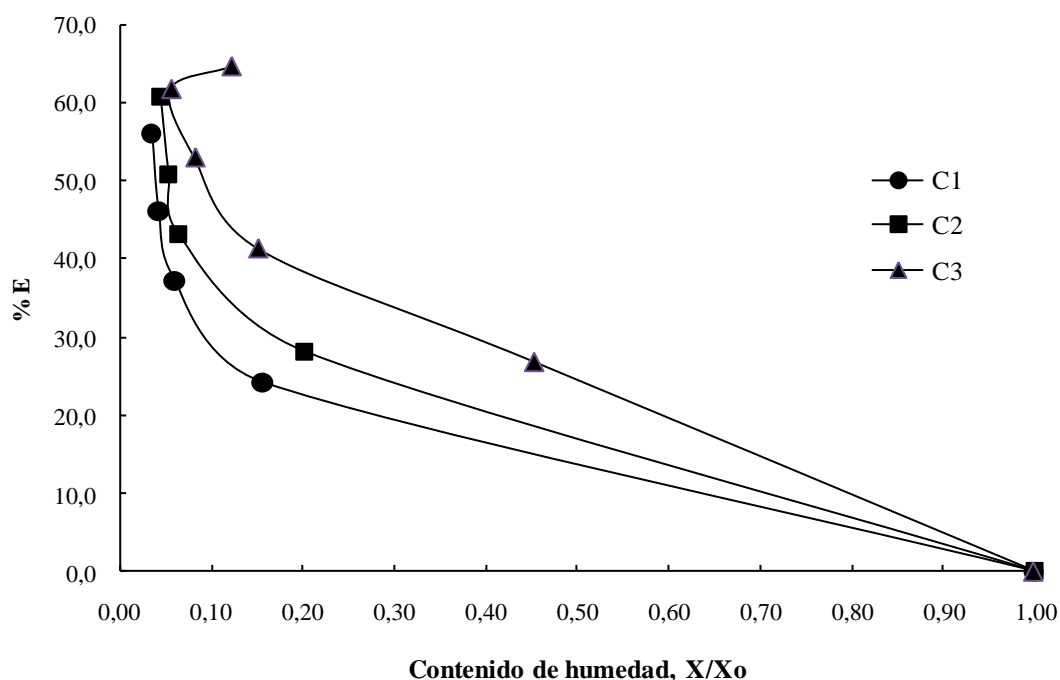


**Figura 35.** Velocidad de secado en las hojuelas de ajo durante el secado con temperaturas de aire variable.

La velocidad de secado para las condiciones constantes y variables nos muestra que al inicio del secado el estrés térmico es muy importante, mientras que los gradientes de humedad ocurren durante todo el proceso de secado (Lewicki y Pawlak, 2003). En general la velocidad de secado es mas lenta en el secado con temperatura de aire constante, y mas rápida en el secado con temperatura de aire variable.

#### 4.6 Efecto del encogimiento y el colapso en la pérdida de ácido pirúvico.

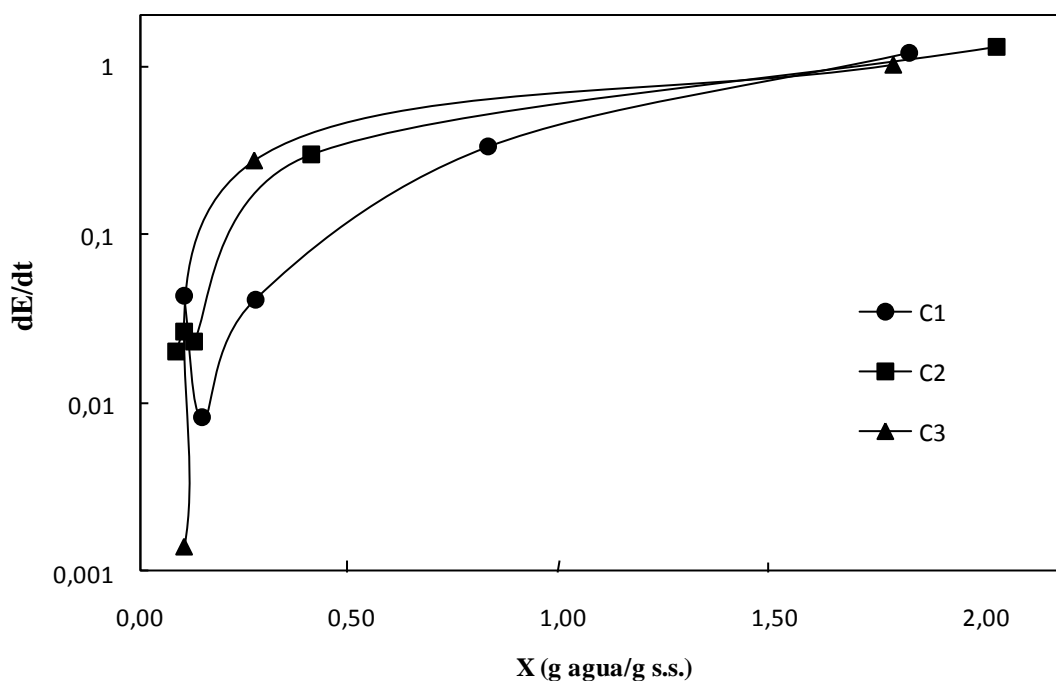
En la figura 36 se muestra el encogimiento como la reducción de volumen durante el proceso de secado, se observa un mayor encogimiento en el tratamiento C1 y menor en C1. La reducción del volumen tiene una relación directa con el volumen de agua evaporada, si esta última es mayor, el secado genera disminución en la porosidad del material. (Madiouli y col, 2007).



**Figura 36.** % Encogimiento de las hojuelas de ajo en función del contenido de humedad durante el secado Con temperaturas de aire constante.

En la figura 37 observamos que la velocidad de encogimiento es mayor en el tratamiento C3. A partir de un contenido de humedad de 0,45 (g de agua/g sólido seco), la velocidad de encogimiento de las hojuelas de ajo aumenta. La temperatura de secado de 40 °C produce la menor velocidad de encogimiento, mostrando un periodo, entre 1,8 y 1 (g agua/g s.s.) donde no hay un cambio de velocidad en el encogimiento, seguido por un periodo donde la velocidad de encogimiento el volumen de las hojuelas de ajo deshidratado aumenta drásticamente. Al

presentarse mayor encogimiento, el volumen de las hojuelas de ajo disminuye a medida que transcurre el secado, y se presenta una reducción en el tamaño de los poros. La disminución de la porosidad y aumento del encogimiento de las hojuelas de ajo produce el colapso (White y Bell, 1999) de la estructura celular del ajo, provocando que se rompan los compartimentos celulares, y provocando que reaccione la aliina y la alinasa cuando las muestras alcanzan contenidos de humedad de 0.18 a 0.20 g agua/g s.s.



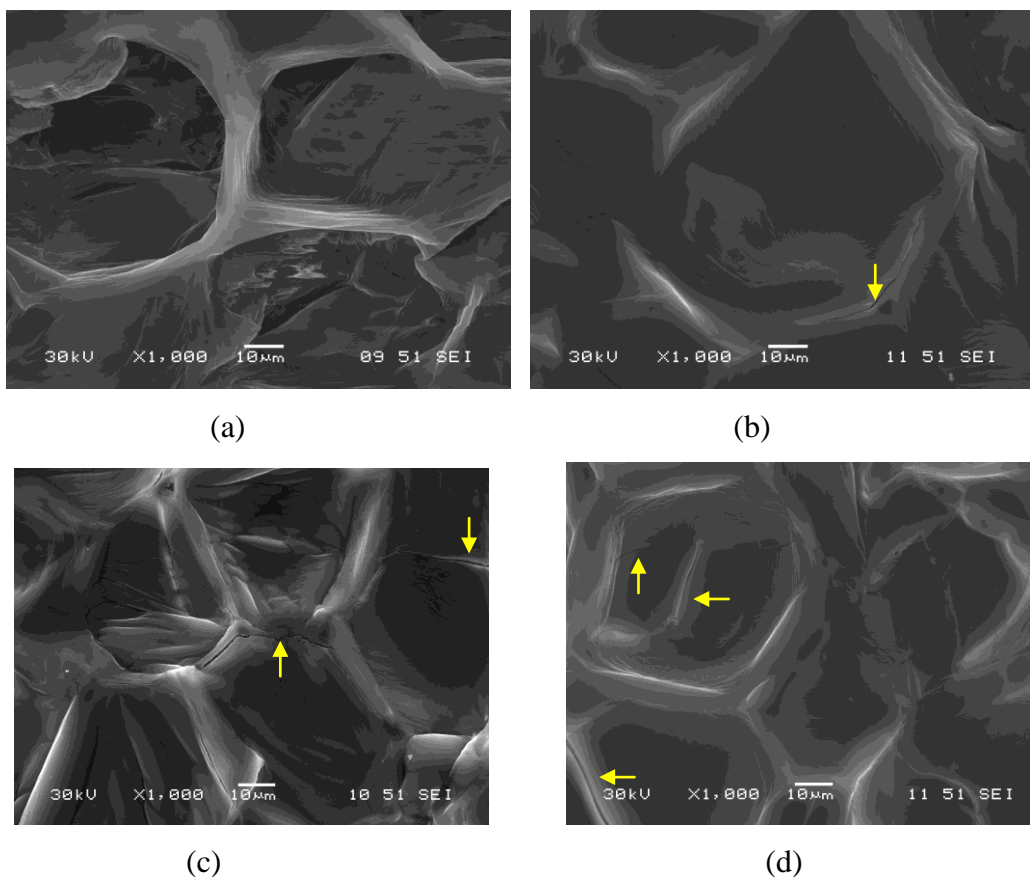
**Figura 37.** Velocidad de encogimiento de las hojuelas de ajo durante el secado a temperaturas constantes.

El estrés térmico y los gradientes de humedad producirán una mayor destrucción celular con la consiguiente pérdida de actividad de los precursores del ácido pirúvico que puede ocurrir cuando, al exponerse los compuestos, reaccionen, sobre todo cuando el material aun contiene un elevado nivel de agua, al inicio del secado. En la figura 38, se muestra el daño estructural que sufren las hojuelas de ajo secadas a temperatura constante, producido por el estrés térmico y los gradientes de humedad.

El estrés desarrollado en el material deshidratado causa la formación de grietas, deformación plástica y viscoelástica o encogimiento (Lewicki y Pawlak, 2003). El encogimiento puede

ocurrir como consecuencia de que el tejido no es capaz de retener su malla estructural cuando los espacios que contienen agua son continuamente vaciados y luego rellenos por aire, y la estructura externa colapsa (De Michelis y Col., 2008).

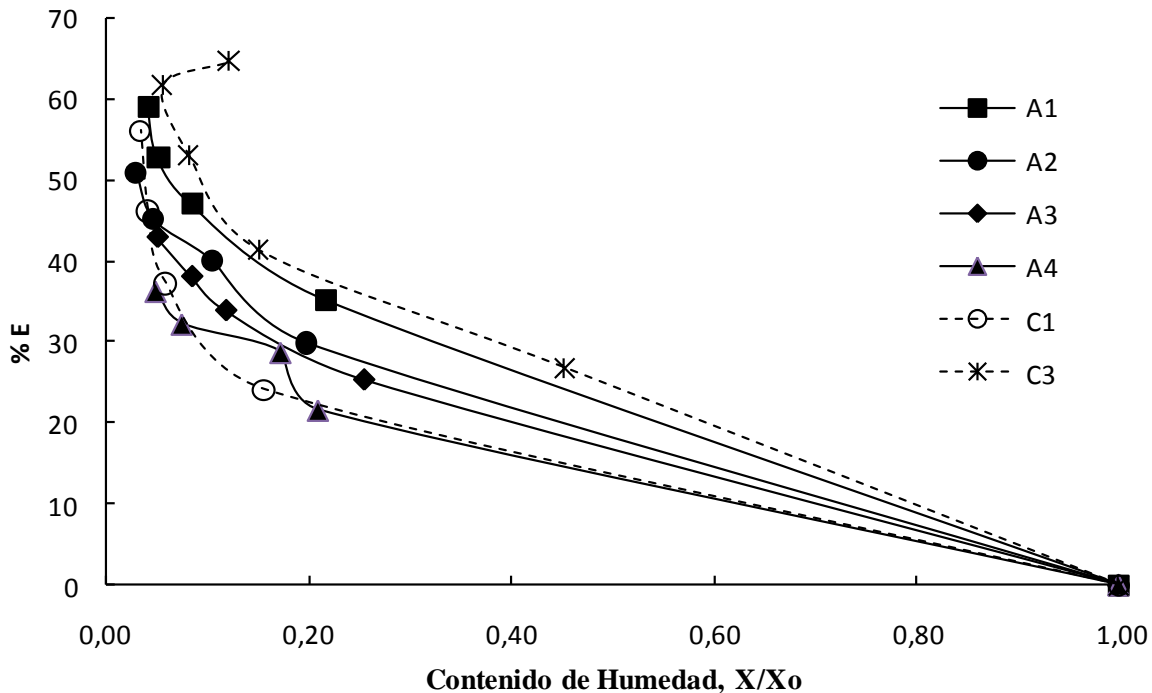
La exposición a la temperatura causara también un importante daño sobre los compuestos precursores que, al quedar expuestas por efecto de ruptura de las células debido al colapso, pierden la protección natural de otros compuestos presentes en el la estructura celular, tal como las proteínas, carbohidratos, pectina, etc. (Méndez y Castaigne, 2008).



**Figura 38.** Micrografías del ajo deshidratado (López, 2008).  
 (a) Ajo fresco; (b) ajo seco a 40°C; (c) ajo seco a 50°C; (d) ajo seco a 60°C

En la figura 39 se muestra el encogimiento como la reducción de volumen durante el proceso de secado variable, se observa un mayor encogimiento en el ciclo de A1 durante el proceso de secado, pero a partir de una humedad adimensional de 0.15 a 0.08 (0.2 a 0.10 g agua/g s.s.)

seco) el encogimiento empieza a aumentar. Se presentó menor encogimiento durante todo el proceso de secado en el ciclo A4.

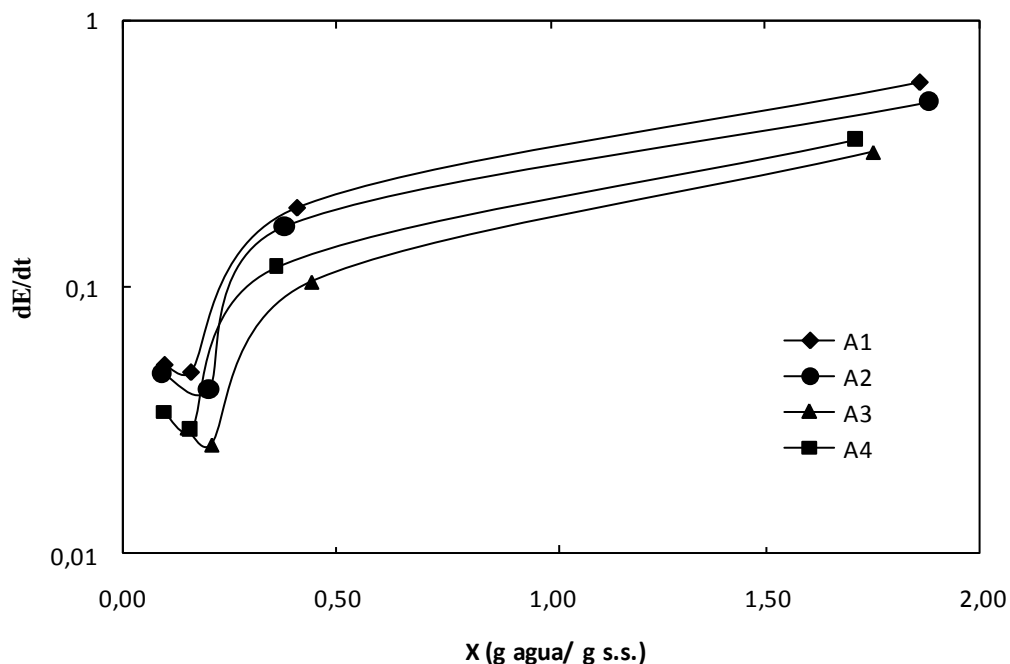


**Figura 39.** % de Encogimiento de las hojuelas de ajo en función de la humedad durante el secado a temperaturas variables (ciclo ascendente).

La pérdida de ácido pirúvico fue mayor en el ciclo de A4 y A3 durante el secado, disminuye rápidamente a un contenido de humedad de 0,18 g agua/g s.s., la pérdida de ácido pirúvico fue menor en el ciclo de A1; lo anterior nos confirma que hay una relación entre la pérdida de ácido pirúvico y el encogimiento de las hojuelas de ajo deshidratadas, debió a que el ciclo que presentó mayor pérdida es el mismo que presenta mayor encogimiento. En estos ciclos la pérdida de humedad y el encogimiento de la muestra de ajo deshidratado es proporcional, pero a una humedad promedio de 0.18 g agua/g sólido seco, este comportamiento cambia, el encogimiento aumenta más rápido.

Los tratamientos del ciclo ascendente presentan mayor encogimiento que el tratamiento C1, pero menor que el tratamiento C3.

En la figura 40, se muestra la velocidad de encogimiento durante el ciclo ascendente, se observa que la velocidad de encogimiento es más rápida en el ciclo A1 y el que presenta la velocidad de encogimiento más lenta es A4. La velocidad de encogimiento para este ciclo nos muestra que a mayor velocidad de encogimiento, mayor es el encogimiento producido en las hojuelas de ajo.



**Figura 40.** Velocidad de encogimiento de hojuelas de ajo durante el secado a temperaturas variables (ciclo ascendente).

En la figura 41 se muestra el encogimiento como función del contenido de humedad en el ciclo descendente, se observa un mayor encogimiento en el ciclo de D3 y en D1 durante el proceso de secado, sin embargo el ciclo D3 al llegar a un contenido de humedad de 0,25 (g agua/gss), el encogimiento empieza a aumentar. Los ciclos D1 y D3 muestran mayor encogimiento que el tratamiento C3. El ciclo D4 presenta menor encogimiento, en los tratamientos con temperatura cíclica descendente.

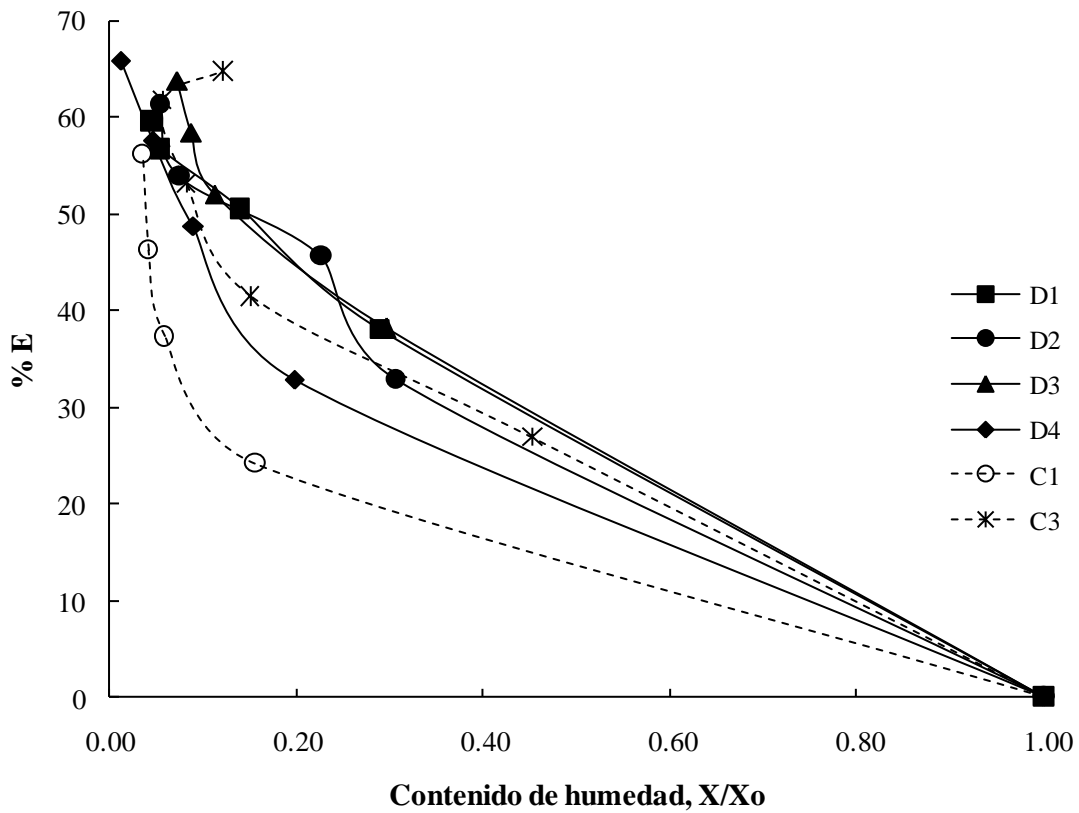


Figura 41. % Encogimiento de hojuelas de ajo en función de la humedad durante el secado a temperaturas variables (ciclo descendente).

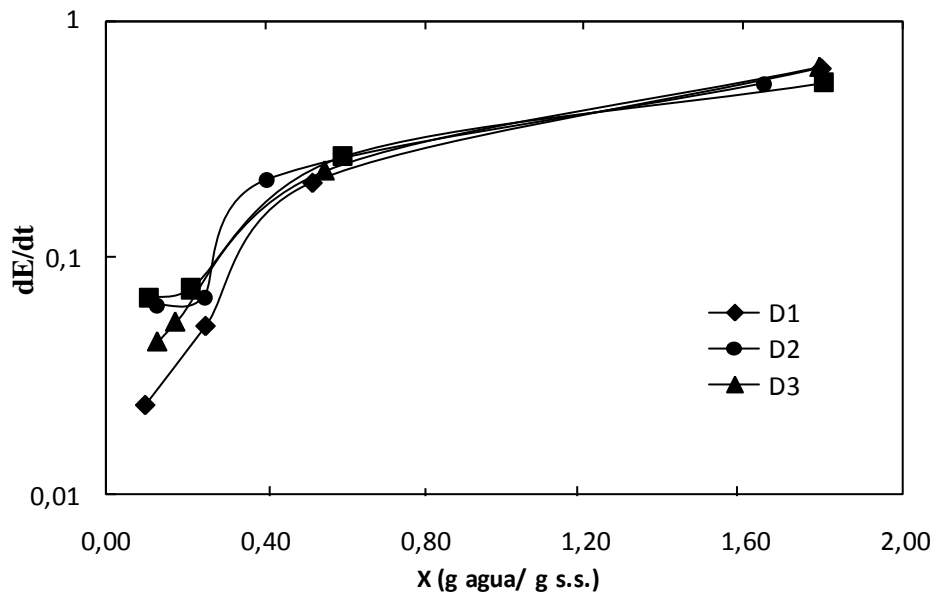


Figura 42. Velocidad de encogimiento de hojuelas de ajo durante el secado a temperaturas variables (ciclo descendente).



En la figura 42, se puede observar la velocidad de encogimiento, el ciclo D4 presenta la velocidad de encogimiento mas lenta al inicio del secado, pero a partir de una humedad de 1.00 g agua/g s.s., la velocidad empieza a aumentar. Sucede lo contrario con el ciclo D3 el cual empieza con una velocidad muy rápida al inicio del secado pero aproximadamente al mismo contenido de humedad empieza a disminuir. Para el ciclo de secado descendente no se presenta la relación de que a una velocidad de encogimiento rápida, habrá menor encogimiento en el material.

Las variaciones que se presentan cuando el producto alcanza contenidos de humedad bajos, se debe a que la estructura celular pierde funcionalidad, la pared celular se daña y el bajo peso molecular permite la aglomeración cerca de la superficie del alimento, produciendo una resistencia al transporte de agua, y el producto deshidratado colapsa al final del secado (Crapiste y col., 1988)

De acuerdo al análisis estadístico, se comprobó que el contenido de humedad si tiene efecto significativo ( $\alpha=0.05$ ) sobre el encogimiento, confirmando que el encogimiento es una función del contenido de agua de las muestras deshidratadas (Ramos y Col.,2003). El efecto de los tratamientos no es significativo sobre el encogimiento en las condiciones variables, solo es significativo en las condiciones constantes.

El encogimiento es mayor en las condiciones de secado constantes, debido a que C2 y C3 son los tratamientos que presentan la mayor pérdida de ácido pirúvico y por lo tanto mayor encogimiento en comparación con las condiciones variables. Esto nos indica que las condiciones de secado con variación de temperatura del aire, conservan mejor la capacidad de formación de ácido pirúvico.

## Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

- El efecto del secado con condiciones de temperatura de aire variable, presenta mayor capacidad de formación de ácido pirúvico, principalmente el ciclo descendente, debido a que el tiempo de secado es más corto y se reduce la pérdida de la actividad de los precursores de ácido pirúvico y alicina.
- El secado cíclico descendente 60-40°C (20-60 min) reduce un 33.3% el tiempo de secado en comparación con el secado a temperaturas constantes y es el que cumple con las condiciones más favorables para conservar la capacidad de formación de ácido pirúvico.
- Se encontró una relación directa entre pérdida de ácido pirúvico y encogimiento, en los resultados obtenidos durante el secado con condiciones de temperatura de aire constante, pero en los resultados obtenidos durante el secado con condiciones de temperatura de aire variable, no se presentó esta relación en todos los ciclos, debido a que el encogimiento es un fenómeno complejo, a pesar de que es causado principalmente por tensiones desarrolladas por gradientes de humedad, también se ve afectado por la composición y tamaño (espesor o diámetro) del ajo, el tipo de secado, y de las condiciones de secado (temperatura, humedad relativa y velocidad de aire).
- La velocidad de secado, durante el secado con condiciones constantes fue más lenta que en las condiciones de secado variables, lo que indica que el encogimiento de las hojuelas de ajo deshidratadas no fue uniforme durante el secado con condiciones variables.

## 5.2 Recomendaciones

- Se recomienda realizar futuras pruebas con las condiciones de secado variables y constantes de secado, donde se mida el ácido pirúvico y/o alicina, a los 15 min, 30, 45 min de secado, por que durante la primera hora de secado el producto sufre importantes cambios.
- Modelar el comportamiento del ácido pirúvico y/o alicina, para diferentes condiciones de secado con temperatura de aire variable, donde se incluya los perfiles de calentamiento en forma de onda cuadrada, pseudo-cuadrada, sinusoidal y rampa escalonada.
- Analizar el efecto del espesor durante es secado con condiciones variables.
- Evaluar el coeficiente de difusión de muestras de ajo durante el secado con condiciones variables.

## Bibliografía

AOAC (1990). Official Method of Analysis. Association of Official Analytical Chemists (No. 934.06), Washington, DC.

Baghalian, K., Ali Ziai, S., Reza, Naghdi, H., Khalighia, A., (2005). Evaluation of allicin content and botanical traits in Iranian garlic (*Allium sativum* L.) ecotypes, *Scientia Horticulturae*, 103, 155–166.

Bhagyalakshmi, N., Thimmaraju, R., Venkatachalam, L., Chidambara, K.N. y Sreedhar, R.V. (2005), Nutraceutical Applications of Garlic and the Intervention of Biotechnology, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45:607-621.

Block E., 1985, The chemistry of garlic and onion. *Scientific American*, 252, 114-119.

Block, E., Naganathan, S., Putman, D. y Zhao, S.H. (1992), *Allium* Chemistry: HPLC Analysis of Thiosulfinates from Onion, Garlic, Wild Garlic (Ramsoms), Leek, Scallion, Shallot, Elephant (Great-Headed) Garlic, Chive, and Chinese Chive. Uniquely High Allyl to Methyl Ratios in Some Garlic Samples, *Journal Agric. Food Chem*, 40 (12), 2418-2430.

Crapiste, G.H., Whitaker, S., y Rostein, E. (1988). Drying of cellular material-I, A Mass transfer Theory, *Chemical Engineering*, 43(11), 2919-2928.

Carson, J.F., Wong, F.F. (1961), The volatile flavor compounds of onion, *Journal Agric. Food Chem*, 9, 140-143

Cavallito C.J. y Bailey J.H.. (1944), Allicin, the antibacterial principle of *allium sativum*. I. Isolation, physical properties and antibacterial action. *Journal of the American Chemical Society*, 66 (11), 1950-1951

Chua K.J., Mujumar A.S., Chou, S.K., Hawlader, M.N., y Ho J.C. (2002). On the study of Time Varying Temperatura Drying –Effect on Drying Kinetics and Product Quality, *Jornal Drying Tech.*, 18(5), 1559-1577.

Chua, K., Mujumdar, A. y Chou, S. (2003), Intermittent drying of bioproducts—an overview, *Journal Bioresource Technology*, 90, 285–295.

Chua, K.J., Chou, S.K., Ho, J.C., Mujumdar, A.S. y Hawlader, M.N.A. (2000a) Cyclic air temperature drying of guava pieces: effects on moisture and ascorbic acid contents, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 78 (Part C), 72-78.

Chua, K., Mujumdar, A.K., Chou, S., Hawlader, M., y Ho, J. (2000b), Convective drying of banana, guava and potato pieces: Effect of cyclical variations of air temperature on drying kinetics and color change, *J. Drying Technology*, 18(4,5),907-936.

Cui, Z., Xu, S. y Sunz, D. (2003), Dehydration of Garlic Slices by Combined Microwave-Vacuum and Air Drying, *J. Drying Technology*, 21(7), 1173–1184.

De Michelis, A., Pirone, B.N., Vullioud, M.B., Ochoa, M.R., Kessler, A.G. y Márquez, C.A. (2008). Cambios de volumen, área superficial y factor de forma de Heywood durante la deshidratación de cerezas (*Prunus avium*), *Ciencia y Tecnología de alimentos*, 28(2), 317-321.

Genakoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitaria* (3ª. Ed.). México, D.F: Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V.

Hacıseferoğulları, H., Özcan M., y Calisir, S. (2005). Some nutritional and technological properties of garlic (*Allium sativum* L.), *Journal of Food Engineering*, 68,463–469.

Ho, J.C., Chou, S.K., Chua, K.J., Mujumdar, A.S. y Hawlader, M.N.A. (2002), Analytical study of cyclic temperature drying: effect on drying kinetics and product quality, *Journal of Food Engineering*, 51, 65-75.

Jäger, H., (1955). Quantitative determination of allicin in fresh garlic, *Arch. Pharm.*, 228 (3), 145-148.

Jones, M., Hughes, J., Tregova, A., Milne, J., Tomsett, B. y Collin, A.(2004), Biosynthesis of the flavour precursors of onion and garlic, *Journal Experimental Botany*, 55(404), 1903-1918.

Karathanos, V.T., Kanellopoulos, N.K. y Belessiotis, V.G. (1996). Development of porous Structure during air drying of agricultural plant products, *Journal of Food Engineering*, 29, 167-183.

Kaye, A.D., Kaye, A.M., Hegazi, A., Sabar, R., Deaton, B., Powell, J. y Hofbauer, R. (2002). Nutraceuticals: Potential roles and potential risks for pain management, *World Institute of Pain*, 2(2), 122-128.

Krest I. y Keusgen M. (1999), Quality of Herbal Remedies from *Allium sativum*: Differences between Allinasa from Garlic Powder and Fresh Garlic. *Planta Medica*, 65, 139-143.

Krokida, M.K. y Kouris, M.D. (2003), Rehydration kinetics of dehydrated products.

*Journal of Food Engineering*, 57 (1-7).

Krokida, M.K., Maroulis, Z.B. (1997), Effect of drying method on shrinkage and porosity, *Drying Technology*, 15(10), 2441-2458.

Kuettner, B., Hilgenfeld, R. y Weiss, M. (2002), Purification, characterization, and crystallization of alliinase from garlic, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 402,192–200.

Lawson, L.D. (1993), Bioactive organosulfur compounds of garlic and garlic products: role in reducing blood lipids. In: Human medicinal agents from plants, *American Chemical Society*, Washington, D.C., 303-330.

Lawson, L. y Wang, J. (2005), Allicin and Allicin-Derived Garlic Compounds Increase Breath Acetone through Allyl Methyl Sulfide: Use in Measuring Allicin Bioavailability, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1974-1983.

Levi, G. y Karel, M. (1995), Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature, *Food Research International*, 28(2), 145-151.

Lewicki, P.P. y Pawlak, G. (2003), Effect of drying on microstructure of plant tissue, *Drying Technology*, 21(4), 657-683.

López Toledo, M.J.(2008), “Algoritmo para el control de condiciones variables en un secador”. Tesis de Maestría, CIIDIR-IPN Oaxaca.

López, O.A. (2008) “Secado convectivo de ajo (*Allium sativum*, L.) con condiciones variables de operación. Tesis de doctorado, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, México.

Madiouli, J., Lecomte, D., Nganya, T., Chavez, S., Sghaier, J. y Sammouda, H. (2007), A method for determination of porosity change from shrinkage curves of deformable materials, *Drying Technology*, 25, 621-628.

Mayor, L. y Sereno, A.M. (2004), Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review, *Journal of Food Engineering*, 61, 373-386.

Méndez, L.L y Castaigne, F. (2008). Effect of temperature cycling on allinase activity in garlic, *Journal of Food Chemistry*, 111, 56-60.

Miron, T., Rabinkov, A., Mirelman, D., Weiner, L. y Wilchek, M. (1998), A spectrophotometric assay for allicin and allinase (*alliin lyase*) activity: Reaction of 2-nitro-5-thiobenzoate with thiosulfinates, *Analytical Biochemistry*, 265, 317-325.

Miron, T., Shin, I., Feigenblat, G., Weiner, L., Mirelman, D., Wilchek, M. y Rabinkov, A. (2002), A spectrophotometric assay for allicin, alliin, and alliinase (alliin lyase) with a

chromogenic thiol: reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfates, *Analytical Biochemistry*, 307, 76–83.

Mochizuki, E., Nakayama, A., Kidata, Y., Saito, K., Nakazawa, H., Susuki, S. y Fujita, M. (1998), Liquid Chromatographic determination of allicin in Garlic and Garlic Products, *Journal of Chromatography*, 455, 211-277.

Montgomery, D. (2005). *Diseño y análisis de Experimentos* (2ª. Ed.). México, D.F: Limusa, S.A. de C.V.

Münchberg, U., Anwar, A., Mecklenburg, S. y Jacob, C. (2007), Polysulfides as biologically active ingredients of garlic, *Journal Organic & Biomolecular Chemistry*, 5, 1505-1518.

Pezzuti, A. y Crapiste, G. (1997), Sorptional Equilibrium and Drying Characteristics of Garlic, *Journal of Food Engineering*, 31, 113-123.

Prachayawarakorn S., Sawangduanpen, S., Saynampheung, S. (2004), Kinetics of color change during storage of dried garlic slices as affected by relative humidity and temperature. *Journal of Food Engineering*, 62, 1–7.

Ramos, I.N., Brandão, T.R.S. y Silva, C.L.M. (2003), Structural Changes During Air Drying of Fruits and Vegetable, *Food Sci Tech Int.*, 9(3), 201–206.

Ratti, C., Araya-Farias, M., Mendez-Lagunas, L. Y Makhoulf, J. (2007), Drying of garlic and its effect on allicin retention, *Drying Technology*, 25(2), 349-356.

Rodriguez R.J, Méndez L. L, Martínez A.C, Diego N.F., 2001. A closed loop tunnel for drying kinetics research, Inter-American Drying Conference, Boca del Río Veracruz, México., 499-504.

Sacilik, K., Unal, G. (2005), Dehydration Characteristics of Kastamonu Garlic Slices, *Journal Biosystems Engineering*, 92 (2), 207–215.

Savant, (1999), Sloane Audio Visuals for Analysis and Training. Perkin Elmer Instruments.

Schwimmer, S., Weston, W.J. (1961). Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measurement of pungency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 9(4),301-304.

Schwimmer, S. y Guadagni, D.G. (1962), Relationship between olfactory threshold concentration and pyruvic acid content of onion juice. *Journa of Food Sci.* 27, 94-97.

SIAP, (2006), Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, con la Información de las Delegaciones de la SAGARPA en los Estados. Obtenida de <http://www.sagarpa.gob.mx/subagri/info/da/pa/boletin/bolinfo.swf>

Sharma, G.P., Prasad, S. (2001), Drying of garlic (*Allium sativum*) cloves by microwave-hot air combination, *Journal of Food Engineering*, 50, 99-105.

Sharma, G.P., Prasad, S. (2006), Optimization of process parameters for microwave drying of garlic cloves, *Journal of Food Engineering*, 75 (2006) 441-446

Song, K. y Milner, J. (2001), Recent Advances on the Nutritional Effects Associated with the Use of Garlic as a Supplement The Influence of Heating on the Anticancer Properties of Garlic, *Journal of Nutrition*, 131, 1054S-1057S.

Stoll, A. y Seebeck E. (1951), Chemical investigations on aliin, the specific principle of garlic, *Advances in enzymology*, (Nord, F.F., Ed.), Interscience, New York, 11, 377-400.

Vázquez, B.M.E., López, E.E., Mercado, S.E., Castaño, T.E. y León, G.F. (2006). Study and prediction of quality changes in garlic cv. Perla (*Allium sativum* L.) stored at different temperatures. *Scientia Horticulturae*, 108, 127-132.

White, K.L. y Bell, L.N. (1999). Glucose Loss and Maillard Browning in Solids as Affected by Porosity and Collapse, *Journal of Food Science*, 64 (6), 1010-1014.

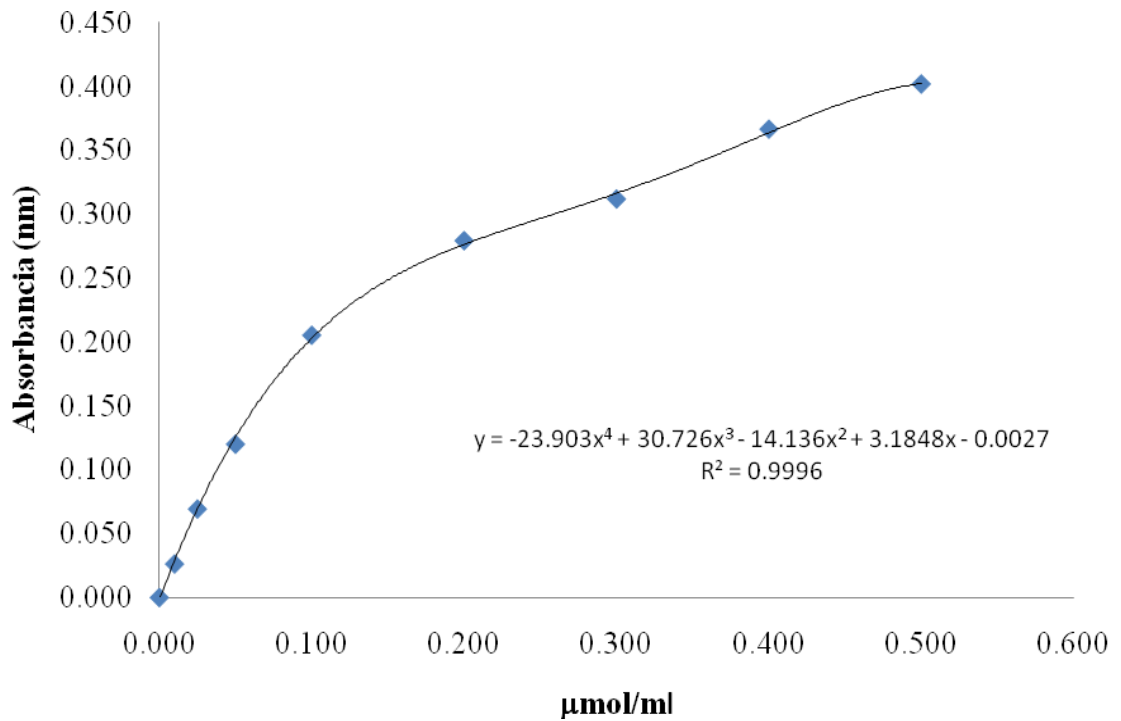


# ANEXOS

## ANEXO A. Curva de calibración para el ácido pirúvico

**Tabla A1.** Datos para elaborar la curva de calibración.

concentración $\mu\text{mol/ml}$	A1	A2	A3	PROMEDIO
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.010	0.024	0.027	0.028	0.026
0.025	0.072	0.070	0.066	0.069
0.050	0.122	0.117	0.121	0.120
0.100	0.216	0.190	0.210	0.205
0.200	0.264	0.287	0.287	0.279
0.300	0.309	0.318	0.309	0.312
0.400	0.369	0.376	0.355	0.367
0.500	0.402	0.402	0.402	0.402



**Figura A1.** Curva de calibración del ácido pirúvico.

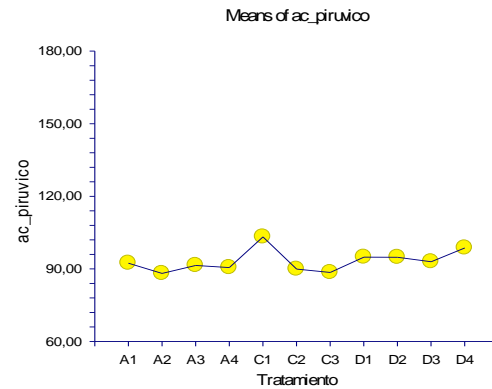
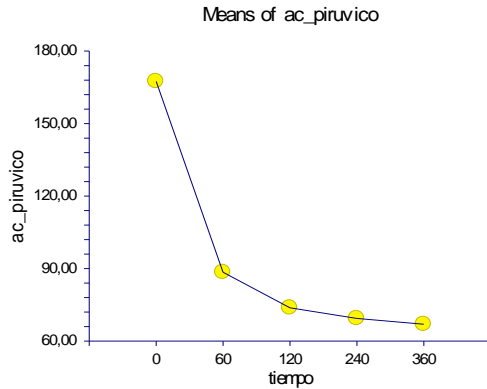
## ANEXO B. Reporte de análisis anova (acido pirúvico)

**Tabla B1.** Tabla de análisis de varianza

Var. respuesta: ac\_piruvico

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	RELACION F	NIVEL DE PROBABILIDAD	PODER (alfa=0.05)
A: tiempo	4	236487	59121,75	1555,25	0,000000*	1,000000
B: Tratamiento	10	3066,999	306,6999	8,07	0,000000*	1,000000
AB	40	1113,972	27,84929	0,73	0,867951	0,706564
S	110	4181,563	38,01421			
Total (Adjusted)	164	244849,5				
Total	165					

\* Términos significativos para un alfa = 0,05



**Tabla B2.** Tabla de análisis de varianza

Var. respuesta: ac\_piruvico

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	RELACION F	NIVEL DE PROBABILIDAD	PODER (alfa=0.05)
A: Xbs	4	236487	59121,75	1555,25	0,000000*	1,000000
B: Tratamiento	10	3066,999	306,6999	8,07	0,000000*	1,000000
AB	40	1113,972	27,84929	0,73	0,867951	0,706564
S	110	4181,563	38,01421			
Total (Adjusted)	164	244849,5				
Total	165					

\* Términos significativos para un alfa = 0,05

Tabla B3. Resultados del análisis de normalidad para los datos de ácido pirúvico

Nombre de la prueba	Valor de prob.	10% nivel crítico	5 % nivel crítico	valor	Decisión (5%)
Martinez-Iglewicz	1,053207		1,136248	1,207987	Can't reject normality
Kolmogorov-Smirnov	0,1301307		0,139	0,152	Can't reject normality
D'Agostino Skewness	1,553412	0,1203248	1,645	1,960	Can't reject normality
D'Agostino Kurtosis	-0,1261	0,89962	1,645	1,960	Can't reject normality
D'Agostino Omnibus	2,429	0,296858	4,605	5,991	Can't reject normality

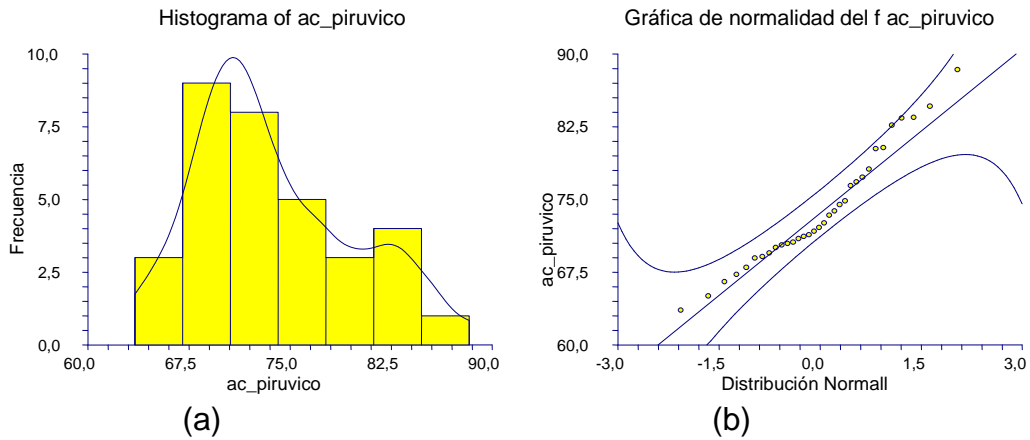


Figura B3. a) Histograma y b) distribución normal de los datos de ácido pirúvico.

## ANEXO C. Reporte de análisis anova (encogimiento)

**Tabla C1.** Tabla de análisis de varianza

Var. respuesta: encogimiento

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	RELACION F	NIVEL DE PROB.	PODER (alfa=0.05)
A: Tratamiento	10	4390,026	439,0026	19,48	0,000000*	1,000000
B: Xbs	4	79885,55	19971,39	886,28	0,000000*	1,000000
AB	40	2292,792	57,31979	2,54	0,000068*	0,999953
S	110	2478,736	22,53397			
Total (Adjusted)	164	89047,11				
Total	165					

\* Términos significativos para un alfa = 0,05

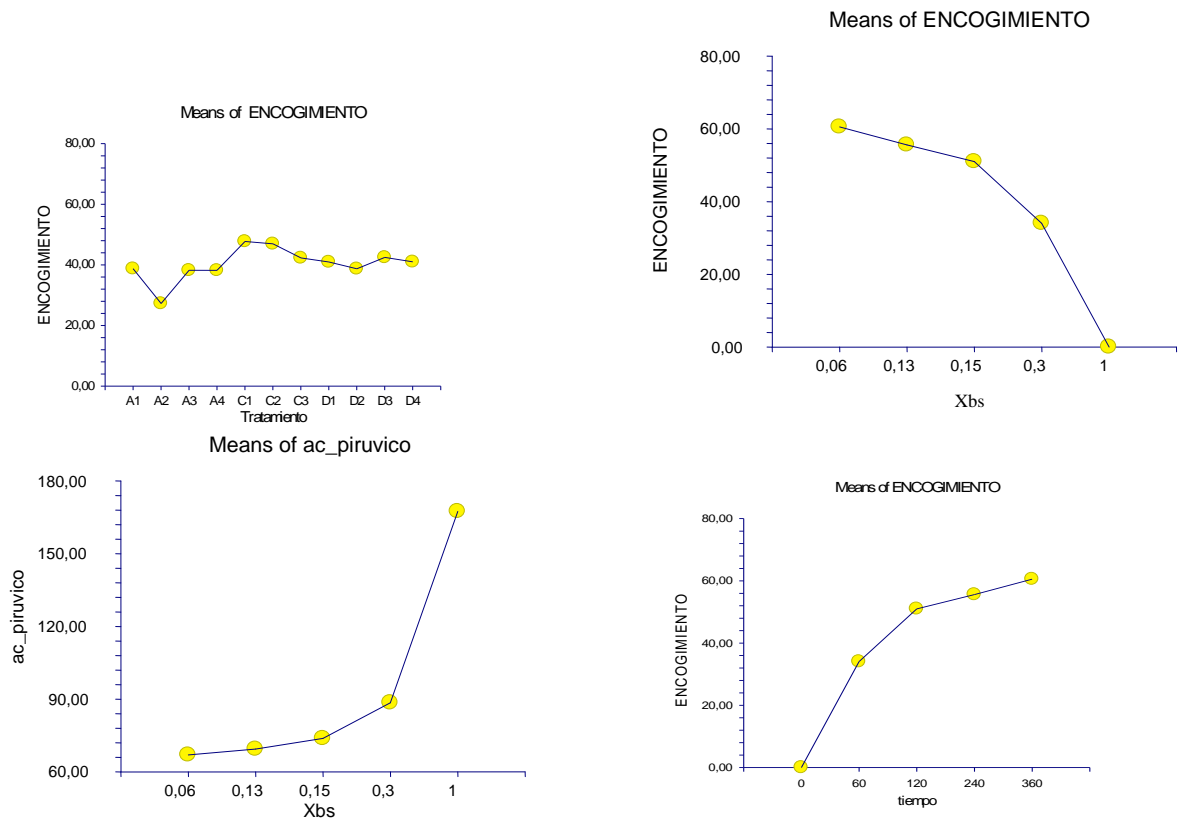


Tabla C2. Resultados del análisis de normalidad para los datos de ácido pirúvico

Nombre de la prueba	Valor de prob.	10% nivel crítico	5 % nivel crítico	valor	Decisión -5%
Martinez-Iglewicz	1,556547		1,136248	1,207987	Reject normality
Kolmogorov-Smirnov	0,1976486		0,139	0,152	Reject normality
D'Agostino Skewness	-1,826639	6,78E-02	1.645	1.960	Can't reject normality
D'Agostino Kurtosis	1,7246	0,084595	1.645	1.960	Can't reject normality
D'Agostino Omnibus	6,3109	0,042618	4.605	5.991	Reject normality

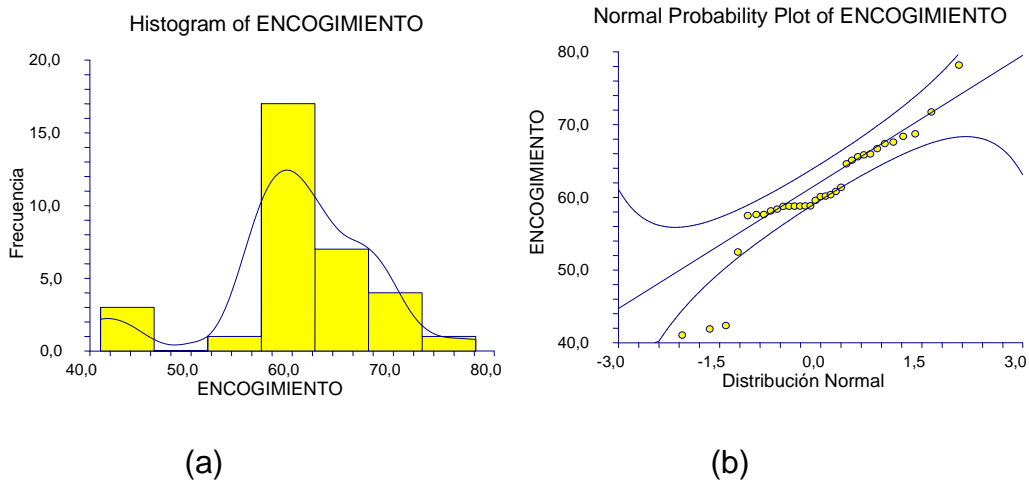


Figura B3. a) Histograma y b) distribución normal de los datos de encogimiento.