



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL Unidad Oaxaca**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE  
RECURSOS NATURALES (INGENIERIA DE PROCESOS)**

**“Cambios estructurales durante el secado  
convectivo de hojuelas de ajo (*Allium sativum*, L.) y  
su relación con la retención de alicina”**

**Tesis que para obtener el grado de:  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA:  
David Reyes Vásquez**

**BAJO LA DIRECCIÓN**

**DRA. LILIA LETICIA MÉNDEZ LAGUNAS  
DRA. ANABEL LÓPEZ ORTIZ**



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 02 del mes de diciembre del 2015 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 grado titulada: "Cambios estructurales durante el secado convectivo de hojuelas de ajo (*Allium sativum*, L.) y su relación con la retención de alicina"

Presentado por el alumno:

**Reyes**

Apellido paterno

**Vásquez**

materno

**David**

nombre(s)

Con registro: 

B	1	3	1	0	7	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

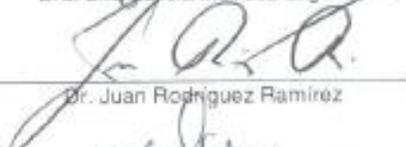
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

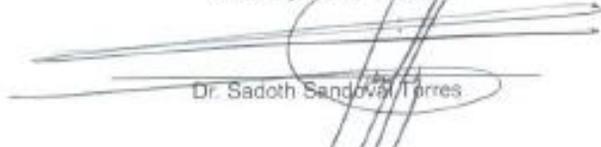
LA COMISIÓN REVISORA

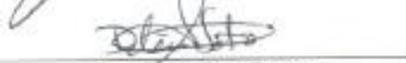
Directores de tesis

  
Dra. Lilia Uzcia Méndez Lagunas

  
Dra. Anabel López Ortiz

  
Dr. Juan Rodríguez Ramírez

  
Dr. Sadoth Sandoval Torres

  
Dra. Delia Soto Castro

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. José Rodolfo Martínez y Cárdenas





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

*CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 02 del mes de diciembre del año 2015, el (la) que suscribe Reyes Vásquez David, alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro B131076, 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 las Dras. Lilia Leticia Méndez Lagunas y Anabel López Ortiz y cede los derechos del trabajo titulado: "Cambios estructurales durante el secado convectivo de hojuelas de ajo (*Allium sativum*, L.) y su relación con la retención de alicina", 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: [posgradooax@ipn.mx](mailto:posgradooax@ipn.mx) ó [itbdrv@outlook.com](mailto:itbdrv@outlook.com) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



David Reyes Vásquez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.I.D.I.R.  
UNIDAD OAXACA  
1973

## Resumen

Los procesos de conservación como el secado, inducen cambios en las propiedades estructurales y en la formación de nuevos compuestos, lo que afecta directamente en la retención de compuestos que otorgan sabor, aroma, valor nutrimental y nutracéutico a los alimentos. En este trabajo se evaluó el efecto de los cambios en las propiedades estructurales: la densidad aparente ( $\rho_b$ ), la densidad real ( $\rho_p$ ), la porosidad ( $\mathcal{E}$ ), el encogimiento ( $S_b$ ) y el colapso ( $\delta$ ), sobre la capacidad de retención del precursor (aliina) y la enzima (alinasa) que forman la alicina (expresado como la capacidad de formación de alicina CFA) en ajo sometido a secado convectivo. Las cinéticas de concentración de alicina formada (CAF) fueron obtenidas a temperaturas de 50°C y 60°C y un flujo de aire de 1.5 m/s. El desplazamiento de  $C_6H_{14(l)}$  y de  $N_{2(g)}$  fue utilizado para determinar la  $\rho_b$  y la  $\rho_p$  respectivamente mientras que la CAF fue determinada por el método espectrofotométrico. La  $\mathcal{E}$ , el  $S_b$  y el  $\delta$  fueron calculados. Los datos fueron ajustados a modelos propuestos por Lozano *et al.* (1983) y López *et al.* (2013), el efecto de los tratamientos se analizaron usando un ANOVA. Para evaluar la relación entre las propiedades estructurales y la CAF se calculó coeficiente de correlación de Pearson. Los resultados mostraron una fuerte relación de la CAF con la  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , el  $S_b$  y el  $\delta$  y una débil relación con la  $\mathcal{E}$  para ambas temperaturas. La  $\rho_b$  y la  $\rho_p$  tuvieron un buen ajuste a los modelos mencionados. Los resultados sugieren que tanto la temperatura como los cambios de las propiedades estructurales afectaron la CFA.

## Abstract

The preservation processes such as drying, may undergo changes in the structural properties and the formation of new compounds, which directly affects the retention of compounds that provide flavor, aroma, nutritional and nutraceutical value in food. The aim of this study was to evaluate the effect of structural properties (the bulk density ( $\rho_b$ ), particle density ( $\rho_p$ ), porosity ( $\mathcal{E}$ ), shrinkage ( $S_b$ ) and collapse ( $\delta$ )) changes, on retention capacity of the precursor (alliin) and the enzyme (alliinase) that form allicin (expressed as the ability to form allicin, in spanish CFA) in garlic subjected to convective drying. The kinetics of concentration of formed allicin (CAF) were obtained from garlic dried at 50°C and 60°C and an air velocity of 1.5 m/s. The displacement of  $C_6H_{14(l)}$  and  $N_{2(g)}$  was used to determine the  $\rho_b$  and  $\rho_p$  respectively. The CAF was determined by the spectrophotometric method. The  $\mathcal{E}$ ,  $S_b$  and  $\delta$  were calculated. The data were fitted to models proposed by Lozano *et al.* (1983) and López *et al.* (2013), the effect of the treatments was analyzed using an ANOVA. The relation between the structural properties and CAF was assessed by Pearson's correlation coefficient. The result showed a strong relation between CAF and the  $\rho_b$ ,  $\rho_p$ ,  $S_b$  and  $\delta$  and a weak relation with the  $\mathcal{E}$  for both temperatures. The  $\rho_b$  and  $\rho_p$  had a good fit to the models mentioned. The results suggest that both the temperature and the changes of structural properties affected the CFA.

## **Agradecimientos**

Al CONACYT, por la beca de estudios brindada para la realización de los estudios de maestría con registro de 563463.

Al Instituto Politécnico Nacional, por su acogida y el apoyo brindado para la realización de la presente tesis.

Al CIIDIR IPN Unidad Oaxaca, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo en sus instalaciones.

A la Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas y la Dra. Anabel López Ortiz, directoras de tesis, por su atención, sugerencias e ideas en la realización del presente trabajo.

A los miembros del comité tutorial y comisión revisora: Dr. Juan Rodríguez Ramírez, Dr. Sadoth Sandoval Torres, Dra. Delia Soto Castro y Dr. Víctor Jiménez Quero por su colaboración en la revisión del presente trabajo y sugerencias para mejorarlo.

A lo maestros del CIIDIR IPN Unidad Oaxaca, que de alguna u otra forma compartieron sus conocimientos y experiencias para fortalecer mi formación profesional.

## DEDICATORIA

A mi Dios, porque es mi razón de vivir y con su infinito amor, me da la vida, la fuerza y la inteligencia; que me hacen ser lo que soy hoy.

A mi esposa, Patricia Marcial Poblete, por su gran amor, paciencia y motivación para luchar y seguir adelante.

A mis padres, Bonifacio Reyes Garcia y Paulina Vásquez Gaspar, por sus buenos consejos; por ser unos padres excepcionales y estar dispuestos, a pesar de todo, a caminar conmigo.

A mis hermanos, Joel Reyes Vásquez y Lizbeth Reyes Vásquez, por estar siempre allí apoyándome, dándome ánimo cuando más lo necesitaba y alegrándose con mis triunfos, gracias por su amor.

A mis amigos, por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos y porque sé que siempre estarán para mí.

## ÍNDICE

Lista de figuras.....	i
Lista de tablas.....	i
NOMENCLATURA.....	ii
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	3
1.2. Justificación.....	5
1.3. Antecedentes.....	6
1.4. Hipótesis general.....	9
1.4.1. Hipótesis específicas.....	9
1.5. Objetivo general.....	10
1.5.1. Objetivos específicos.....	10
II. MARCO REFERENCIAL.....	11
2.1. El ajo.....	11
2.1.1. Perspectiva económica del ajo.....	11
2.1.2. Características generales del ajo.....	12
2.1.3. Compuestos organosulfurados del ajo.....	13
2.1.4. Bioquímica de los compuestos organosulfurados del ajo.....	16
2.2. Las propiedades estructurales y la alicina.....	19
2.2.1. La densidad aparente.....	19
2.2.2. La densidad real.....	20
2.2.3. La porosidad.....	21
2.2.4. El encogimiento.....	22
2.2.5. La alicina (dialil tiosulfonato).....	23
2.3. Como afectan las variables de proceso a las propiedades estructurales y la alicina.....	24
2.4. Secado convectivo.....	26
2.4.1. Cambios en los alimentos sólidos durante el secado.....	28
2.4.1.1. La densidad aparente.....	28
2.4.1.2. La densidad real.....	28
2.4.1.3. La alicina, su precursor aliina y la enzima alinasa.....	29
2.5. Relación de propiedades estructurales con reacciones químicas.....	30

---

III.	MATERIALES Y MÉTODOS .....	32
3.1.	Diseño experimental .....	32
3.2.	Determinación de las propiedades estructurales y la alicina.....	33
3.2.1.	Selección de la muestra .....	33
3.2.2.	Preparación de la muestra .....	33
3.2.3.	Secado convectivo .....	34
3.3.	Pruebas de laboratorio .....	35
3.3.1.	Contenido de humedad .....	35
3.3.2.	Determinación de alicina .....	36
3.4.	Determinación de las propiedades estructurales .....	37
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	39
4.1.	Secado convectivo a temperatura constante de ajo .....	39
4.2.	Propiedades estructurales .....	40
4.3.	Concentración de alicina formada .....	45
4.4.	Propiedades estructurales y su relación con la alicina durante el secado convectivo .....	48
	CONCLUSIONES.....	54
	RECOMENDACIONES.....	55
	BIBLIOGRAFÍA.....	56
	ANEXOS .....	60
	Lista de anexos.....	60

## Lista de figuras

Figura 1. Biosíntesis de Precursores del ajo a tiosulfatos (modificado de López, 2011)	15
Figura 2. Principales transformaciones de los tiosulfatos (modificado de Lawson, 1993)	18
Figura 3. Reacción de la aliina y la alinasa	24
Figura 4. Cinéticas de secado de rebanadas de ajo a temperatura constante de 50°C y 60°C	39
Figura 5. Velocidad de secado de rebanadas de ajo a temperatura constante de 50°C y 60°C.	40
Figura 6. Densidad aparente en función del $X/X_0$ durante el secado convectivo.	41
Figura 7. Densidad real en función del $X/X_0$ durante el secado convectivo.	42
Figura 8. Porosidad en función del $X/X_0$ durante el secado convectivo.	43
Figura 9 % Encogimiento en función del $X/X_0$ durante el secado convectivo.	44
Figura 10 Colapso en función del $X/X_0$ durante el secado convectivo.	45
Figura 11. Evolución de la concentración de alicina durante el secado convectivo.	47
Figura 12. Concentración de alicina formada y densidad aparente vs $X/X_0$ durante el secado convectivo	49
Figura 13. Concentración de alicina formada y densidad real vs $X/X_0$ durante el secado convectivo	50
Figura 14. Concentración de alicina y porosidad vs $X/X_0$ durante el secado convectivo	51
Figura 15. Concentración de alicina y encogimiento vs $X/X_0$ durante el secado convectivo	52
Figura 16. Concentración de alicina y colapso vs $X/X_0$ durante el secado convectivo	53

## Lista de tablas

Tabla 1. Principales compuestos organosulfurados en el ajo entero y machacado	14
Tabla 2. Diseño experimental completamente al azar	32
Tabla 3. Métodos que se usaron para determinar las propiedades estructurales	38
Tabla 4. Capacidad de formación de alicina después del secado	47
Tabla 5. Valores de los coeficientes de correlación para las propiedades estructurales y la CAF durante el secado convectivo	48

## NOMENCLATURA

CAF	Concentración de alicina formada [mg alicina/g <sub>ss</sub> ]
CFA	Capacidad de formación de alicina
F	Factor de conversión de $\mu$ moles a mol ( $1 \times 10^{-6}$ )
F <sub>q</sub>	Factor de conversión química [1 mol alicina/2 mol P <sub>E</sub> ]
HR	Humedad relativa [%]
m	Masa de la muestra [kg]
MC	Contenido de humedad [kg <sub>w</sub> /kg <sub>ws</sub> ]
PM <sub>Alicina</sub>	Peso molecular de la alicina 162 [g/gmol]
P <sub>E1</sub>	Acido pirúvico enzimático en [ $\mu$ mol/mL]
P <sub>E2</sub>	Acido pirúvico enzimático en [ $\mu$ mol/g <sub>ss</sub> ]
S <sub>b</sub>	Encogimiento de volumen
t	Tiempo [h]
T	Temperatura del aire de secado [°C]
V <sub>SE</sub>	Volumen del disolvente de extracción [mL]
w <sub>a</sub>	Peso inicial de la muestra [kg]
w <sub>b</sub>	Peso final de la muestra [kg]
w <sub>s</sub>	Peso seco de la muestra [kg]
W <sub>A</sub>	Peso del ajo en el líquido de inmersión [kg]
W <sub>B</sub>	Peso del ajo en el aire [kg]
X <sub>bh</sub>	Contenido de humedad en base húmeda [kg <sub>w</sub> /kg <sub>ws</sub> ]
X <sub>bs</sub>	Contenido de humedad en base seca [kg <sub>w</sub> /kg <sub>ss</sub> ]
X <sub>f</sub>	Contenido de humedad final [kg <sub>w</sub> /kg <sub>ws</sub> ]
X <sub>0</sub>	Contenido de humedad inicial [kg <sub>w</sub> /kg <sub>ws</sub> ]
X/X <sub>0</sub>	Contenido de humedad adimensional
$\delta$	Colapso
$\rho_l$	Densidad en el líquido de inmersión [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_b$	Densidad aparente [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	Densidad real [kg/m <sup>3</sup> ]
$\varepsilon$	Porosidad

## I. INTRODUCCIÓN

El ajo (*Allium sativum. L.*), es uno de los productos de gran interés en la medicina tradicional, se ha usado en algunos tratamientos como; artritis, infecciones respiratorias, enfermedades de la piel, diarrea, dolor de cabeza, heridas, y recientemente se ha visto que el principio activo del ajo inhibe la proliferación de células que generan cáncer.

Las propiedades medicinales del ajo se deben principalmente a sus compuestos bioactivos, entre ellos la alicina, compuesto organosulfurado que se produce por reacción enzimática cuando se libera la enzima alinasa de las vacuolas para reaccionar con la aliina que se encuentra en el citoplasma. Pero, la alicina formada es inestable por lo que es importante saber cómo disminuir su pérdida.

El secado es un método de conservación de agroalimentos, empleado no solo para prolongar la vida útil sino también disminuir la degradación de compuestos bioactivos e incrementar su valor. La reducción del contenido de humedad (MC) del ajo provoca cambios en sus propiedades estructurales que proceden a afectar la capacidad de formación de alicina.

El conocimiento de los cambios en las propiedades estructurales durante el secado y su relación con la concentración de alicina formada (CAF), es importante para saber si los compuestos nutracéuticos que tienen efectos benéficos para la salud se conservan o se pierden debido al efecto de las propiedades estructurales.

El propósito del presente trabajo es el de conocer los cambios en las propiedades estructurales durante el secado convectivo del ajo y si estos afectan directamente a los compartimentos celulares que es donde se encuentra el precursor y la enzima que forman la alicina.

En el capítulo introductorio se presenta la importancia de conocer durante el secado del ajo, los cambios físicos, en particular, los cambios estructurales con relación a la pérdida de componentes volátiles importantes que dan las propiedades nutraceuticas al ajo.

En el apartado del marco referencial se dan a conocer específicamente cada uno de los fundamentos, conceptos de la investigación, la definición del ajo, el secado convectivo, el aminoácido no proteico aliina y la enzima alinasa que forman la alicina, y las propiedades físicas como los son; la densidad aparente ( $\rho_b$ ), la densidad real ( $\rho_p$ ), la porosidad ( $\mathcal{E}$ ), el encogimiento ( $S_b$ ) y el colapso ( $\delta$ ).

En la sección de materiales y métodos, se definieron los tratamientos (Factor y niveles), las variables respuesta, al igual que el método utilizado durante la experimentación, que dan pie a la relación existente entre la  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , la  $\mathcal{E}$ , el  $S_b$  y el  $\delta$ , con respecto a la CAF. Por último, se presentan las conclusiones.

## 1.1. Planteamiento del problema

Si bien se ha reportado que el ajo fresco tiene un periodo de vida útil de 60 días almacenado a temperatura ambiente (Vásquez *et al.*, 2006), se ha observado que la concentración de alicina formada (CAF) disminuye progresivamente desde el primer día hasta ser casi indetectable (Cañisares *et al.*, 2004). El secado es una alternativa para evitar mermas durante el almacenamiento y reduce el contenido de humedad (MC) deteniendo reacciones que contribuyen en su pérdida de calidad. Sin embargo, las actividades fisiológicas de una célula vegetal son alteradas cuando el alimento es sometido al secado (López, Rodríguez y Méndez, 2013). Esto indica que el proceso de secado de agroalimentos afecta no solo el MC del producto, sino también sus propiedades físicas.

El deterioro de la calidad, puede ser calificado como nutricional, físico o químico (Mc Minn y Magee, 1997). Las propiedades físicas, que caracterizan la calidad de alimentos secos y de humedad intermedia son, la densidad aparente ( $\rho_b$ ), la densidad real ( $\rho_p$ ), el encogimiento ( $S_b$ ) y la porosidad ( $\varepsilon$ ) (Zogzas, Maroulis y Marinos, 1994). En estudios previos Madamba, Driscoll y Buckle (1994) encontraron que el  $S_b$ , la  $\rho_b$  y la  $\varepsilon$  fueron afectadas significativamente por la interacción del espesor y del MC. Mientras que Boukouvalas *et al.* (2006) mencionaron que la temperatura del aire de secado (T) y el MC afectaron la  $\rho_p$ .

El ajo actualmente presenta un interés creciente en la industria nutracéutica por la capacidad de formar alicina (CFA), compuesto antioxidante. La alicina no está presente en dientes intactos, se produce por reacción química, cuando ocurre una lisis celular y la enzima alinasa almacenada en las vacuolas dentro de las células se libera entrando en contacto con el aminoácido no proteico aliina. No obstante, la conservación de la alicina es complicada por su naturaleza inestable y reactiva, una vez que se genera se transforma rápidamente en otros compuestos (Iberl *et al.*, 1990).

La CFA disminuye hasta un 50% en solo 15 días (Díaz y Jiménez, 2008) parte de la reducción se explica porque la alinasa reduce su actividad en un 10% al actuar con otros componentes distintos a la aliina como S-metilo-L-cisteína sulfóxido.

Las subunidades proteicas durante el secado son disociadas por hendiduras en los puentes sulfuros inactivando parcialmente la alinasa. Krest y Keusgen (1999) reportaron que la alinasa activa se encuentra principalmente en el ajo en polvo o seco.

El secado es uno de los métodos de conservación más adecuado para el ajo, porque la pérdida de CFA es menor que con otros métodos de conservación (Song y Milner, 2001; Cui, Xu y Sun, 2003). Esto es debido a que la alinasa reacciona bajo un MC y temperatura óptimas; lo que se busca con el secado es inactivar la enzima y alcanzar temperaturas de inactivación parcial.

Ratti *et al.* (2007) y Gómez (2008) mencionan que la retención de alicina en el ajo es afectada por el  $S_b$  y el  $\delta$  formado durante el secado. En contraste Harnkarnsujarit y Charoenrein (2011) reportaron que el  $\delta$  disminuye la degradación de compuestos bioactivos.

No se ha demostrado relación entre la  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , el  $S_b$ , el  $\delta$  y la  $\mathcal{E}$  con respecto a la CAF durante el secado convectivo de ajo. Es necesario comprender el comportamiento de la CFA con respecto a cambios en las propiedades estructurales bajo diferentes condiciones de secado, para conocer su efecto ante la estructura interna del ajo, que es en donde se encuentran el precursor aliina y la enzima alinasa que forman la alicina.

## 1.2. Justificación

En México se cosecharon 56,448.26 toneladas de ajo en el ciclo otoño-invierno 2013. Del total de la cosecha nacional en el estado de Oaxaca se recolectó 1218.2 toneladas del cual aproximadamente el 20% de la cosecha se perdió en almacenamiento (SIAP, 2013).

Desde un punto de vista tecnológico, el secado convectivo es un método de conservación que incrementa el tiempo de vida útil del ajo y disminuye la pérdida poscosecha, lo cual permite destinar al ajo hacia un uso industrial.

Para el rubro científico, es importante saber si existe relación entre las propiedades estructurales y la concentración de alicina formada (CAF) porque no existe en la literatura, siendo útil para describir el efecto de la densidad aparente ( $\rho_b$ ), la densidad real ( $\rho_p$ ), la porosidad ( $\epsilon$ ), el encogimiento ( $S_b$ ) y el colapso ( $\delta$ ) sobre la capacidad de formación de alicina (CFA) durante y después de ser sometido a un proceso de secado convectivo.

En cuanto a un enfoque social, tal información es importante no sólo para científicos de alimentos, sino también para quienes puedan encontrar nuevos usos, preservando atributos de calidad buscados en el ajo tanto en estado fresco como seco que proporcione beneficios a la salud.

Basado en el aspecto económico, conservar el ajo mediante el secado le agrega valor, además, conocer condiciones de secado para obtener productos con la calidad deseada y aceptable relacionada con las propiedades estructurales y el contenido de compuestos bioactivos, beneficiará a los productores de dicho recurso natural porque encontrarán nuevos mercados y usos.

### 1.3. Antecedentes

Durante el secado de agroalimentos se presentan cambios en sus propiedades estructurales, cuando el contenido de humedad (MC) disminuye. Debido a tal fenómeno, diferentes autores han estudiado la degradación de atributos de calidad de materiales secados. Cabe mencionar que la complejidad de los procesos de secado todavía depende principalmente en datos experimentales (Keey, 1980).

Se ha demostrado que la variable que tiene mayor influencia en la calidad del producto seco es la temperatura del aire de secado (T). Altas T y tiempos largos de secado pueden causar serios daños en el sabor, color y nutrientes de productos secos (Pezzutti y Crapiste 1997; Sharma y Prasad, 2001).

López *et al.* (2013) evaluaron tres T (40°C, 50°C y 60°C) durante el secado convectivo del ajo para medir la densidad real ( $\rho_p$ ) y la densidad aparente ( $\rho_b$ ), reportaron que tales propiedades presentan valores más bajos a mayor T, y la  $\rho_p$  tiene un comportamiento parabólico con respecto a la T mientras que la  $\rho_b$  aumenta en forma exponencial.

Las muestras de manzana, apio y papa al rebasar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura del punto de fusión ( $T_m$ ) resultaron en un colapso ( $\delta$ ) (Karathanos *et al.*, 1996).

Por otra parte, la mayoría de las investigaciones realizadas sobre cambios en las propiedades estructurales durante el secado son con respecto al MC.

A bajos valores de MC se detectó una pronunciada disminución de la  $\rho_b$ . Zogzas *et al.* (1994) explican este comportamiento por el incremento de la  $\varepsilon$  del producto a lo largo del secado, mientras que Wang y Brennan (1995) mencionan que la  $\rho_b$  disminuye en la etapa final de secado pero no explican porque.

Durante el secado de ajo, a medida que disminuye el MC, aumenta la  $\rho_p$ . Sin embargo, en manzanas y zanahorias, siguen un comportamiento peculiar que consiste en una tendencia invertida para valores más bajos de MC (Lozano *et al.*, 1980, 1983), porque después de un valor crítico de bajo MC la  $\rho_p$  muestra una disminución brusca, cuando el MC tiende a cero.

Lozano *et al.* (1983) correlacionaron la  $\varepsilon$  con el MC para manzana, papa, papa dulce y ajo. Las papas y manzana secadas por aire desarrollaron  $\varepsilon$  conforme disminuía el MC (Zogzas *et al.*, 1994) mientras que para el ajo rebanado cuando bajaba el MC también bajaba la  $\varepsilon$ .

Bajo este mismo esquema, Madamba *et al.* (1994) estudiaron el comportamiento de la  $\rho_b$ , el encogimiento ( $S_b$ ) y la  $\varepsilon$  a diferentes niveles de MC en ajo, reportando que la  $\rho_b$  incrementa al disminuir el MC, la  $\varepsilon$  presenta una relación no lineal con respecto al MC disminuyendo hasta un punto crítico en el cual incrementa rápidamente, y el  $S_b$  presenta valores decrecientes a mayor  $\rho_b$ .

De acuerdo con la literatura citada la mayoría de los estudios realizados para secar agroalimentos tienen como objetivo, obtener la mejor calidad, medida en función de las propiedades estructurales en el producto seco. Pero, es importante mencionar estudios previos sobre la alicina y su comportamiento durante el secado.

Estudios han demostrado que el ajo morado contiene cualitativa y cuantitativamente una mayor proporción de compuestos organosulfurados, de bajo peso molecular, muy volátiles y de gran reactividad, ricos en azufre, yodo y sílice, con interesante actividad farmacológica, en especial de alicina, responsable del olor y sabor del ajo (CONAJO, 2013).

Cavallito y Bailey (1944) encontraron que el responsable de las características antibacterianas y anti fúngicas del ajo es la alicina. Otros estudios

recientes han encontrado que la alicina posee efectos antitrombóticos y anticancerígenos (Miron *et al.*, 2002).

Ratti *et al.* (2007), demostraron que la T tuvo efectos importantes en la concentración de alicina del ajo durante el secado convectivo. A mayor T más pérdida de alicina tanto en el secado convectivo como en la liofilización. Las T de 40°C y 50°C, permitieron una mejor retención de alicina que a 60°C. Sin embargo, hubo mejor retención de alicina por liofilización a temperaturas de 20°C.

Determinar ácido pirúvico en el ajo da una medida indirecta de alicina. Gómez (2008) evaluó ácido pirúvico en rebanadas de ajo durante el secado convectivo a T constantes (40°C, 50°C y 60°C) y variables. Reportó que el  $S_b$  y el  $\delta$  formados a 60°C, cuando el MC es bajo al final del secado, causa la pérdida del precursor aliina y la enzima alinasa.

Dichas investigaciones muestran que reducir el MC, incluye pérdida de alicina durante el secado convectivo debido la formación del  $S_b$ . No obstante, estudios recientes han demostrado que el  $\delta$  formado por el secado previene reacciones químicas que disminuyen la pérdida de compuestos bioactivos (Selim *et al.*, 2000; Serris y Biliaderis., 2001; Harnkarnsujarit y Charoenrein, 2011).

Otro estudio para los diferentes isótopos del carbón, menciona que un cambio en la  $\rho_p$  refleja cambios en la estructura química del carbón. El análisis de la  $\rho_p$  se realizó en base al aumento de los átomos de hidrógeno, a mayor número de átomos de hidrógeno menor  $\rho_p$  (Franklin, 1948).

Se destaca que ya se ha evaluado de manera individual el efecto térmico en las propiedades estructurales y la concentración de alicina formada a partir del ajo durante el secado convectivo. No obstante, es útil estudiar el comportamiento de ambas variables respuesta a las mismas condiciones de secado para conocer si existe relación entre ellas.

## 1.4. Hipótesis general

- El secado convectivo en rebanadas de ajo (*Allium sativum*, L.) afecta sus propiedades estructurales incrementando la exposición aliina-alinasa debido a una transición en la matriz interna del sólido lo cual resulta en una rápida degradación de alicina.

### 1.4.1. Hipótesis específicas

- La temperatura del aire de secado es el principal factor involucrado en los cambios de comportamiento de las propiedades estructurales y de la concentración de alicina formada a partir del ajo durante el secado convectivo.
- La  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , el  $S_b$  y el  $\delta$  presentan una relación inversamente proporcional mientras que la  $\varepsilon$  tiene una relación directamente proporcional con respecto a la estabilidad de los precursores de alicina de ajo durante el secado convectivo.
- Una temperatura de 60°C es favorable para preservar los precursores de la alicina en hojuelas de ajo secadas por convección.

## 1.5. Objetivo general

- Conocer el efecto de las propiedades estructurales ( $\rho_b$ ,  $\rho_p$ ,  $S_b$ ,  $\delta$  y  $\mathcal{E}$ ) sobre la capacidad de formación de alicina en rebanadas de ajo (*Allium sativum*, L.) durante el secado convectivo, e identificar en que momento empiezan a ser importantes para minimizar la pérdida de alicina.

### 1.5.1. Objetivos específicos

- Realizar el secado convectivo del ajo a las temperaturas de aire de secado de 50°C y 60°C y espesor de 2 mm para evaluar sus propiedades estructurales así como su CAF antes, durante y después de cada tratamiento.
- Analizar el efecto de la T durante el secado para conocer el comportamiento de las propiedades estructurales y su relación con la CAF.
- Seleccionar las condiciones de secado que afectan el comportamiento de las propiedades estructurales y al mismo tiempo preservan la capacidad de formación de alicina en las hojuelas de ajo seco.

## II. MARCO REFERENCIAL

### 2.1. El ajo

El ajo (*Allium sativum*, L.) es una planta compuesta de bulbos individuales, comúnmente llamados dientes que ha sido usado como planta medicinal y culinaria desde hace 4000 años aproximadamente (Bhagyalakshmi *et al.*, 2005).

#### 2.1.1. Perspectiva económica del ajo

A nivel internacional, se pueden diferenciar cuatro grandes centros mundiales de producción. El centro asiático que produce el 86 % del ajo mundial, el centro europeo o mediterráneo, conformado por España, Francia e Italia, que aporta el 6 %, el centro norteamericano, que agrupa a México y Estados Unidos, aporta el 3 % y el centro sudamericano, conformado por Brasil, Argentina y Chile, que aporta el 4 % de la producción global (Gascón, 2011).

En cuanto al aspecto comercial, países como China, Argentina, España, Francia y México agrupan, aproximadamente, el 90 % del volumen del ajo comercializado en el mundo (Gascón, 2011).

Los tipos comerciales de ajo más difundidos son blancos, colorados y morados.

La demanda mundial de ajo para consumo en fresco se orienta hacia los de gran calidad (calibre, uniformidad, sanidad y nivel de agroquímicos residuales), empacados en envases pequeños y reciclables, preferentemente de cartón.

En cambio, el ajo para uso industrial no se considera una variedad o tipo en especial. Estos se sacan del descarte del sector empaque y se caracterizan por

tener calibre bajo, cabeza deformada, con dientes faltantes o sueltos, en otros aspectos (Gascón, 2011).

En México la oferta del ajo mexicano se mantiene en un periodo de 7 meses, los meses de abril a octubre, proveniente de los estados de Guanajuato, Querétaro y Michoacán, así como Zacatecas y Aguascalientes. En cuanto a los otros 5 meses, de noviembre a marzo, la oferta empieza a buscar el mercado de productos extranjeros, como lo son los ajos argentinos y chilenos (Prochile, 2011).

Mientras que en San Sebastián Abasco, Tlaxiaco, Oaxaca. El 50% del ajo que producen se pierde, debido a que los productores no cuentan con el apoyo de los gobiernos federal y estatal para comercializarlas, atribuyó el secretario de la Asociación de Productores de Ajo Alfonso Andrés Antonio. Más aun, no se puede vender porque su precio está por los suelos (CONAJA, 2013).

### **2.1.2. Características generales del ajo**

La composición promedio de 100 g de ajo fresco, está constituida por 23 g de carbohidratos, 4.4 g de proteínas y de 56 a 68 g de agua (Lawson *et al.*, 1993). Además, se encuentran altos niveles de fósforo (44 mg), calcio (5 mg) y hierro (0.4 mg), vitaminas como riboflavina (0.03 mg), tiamina (0.24 mg), ácido nicotínico (0.9 mg) y vitamina C (Bhagyalakshmi *et al.*, 2005). En cuanto a los compuestos medicinales son principalmente organosulfuros (11-35 mg/g de ajo fresco) (Lawson *et al.*, 1993).

Los carbohidratos del ajo reportados son: glucosa (1.2 %), fructosa (1.4 %) y sacarosa (7 %), además, contiene trisacáridos: 1- $\beta$ -fructofuranosilsacarosa (1-kestosa) y 6- $\beta$ -fructofuranosilsacarosa (neokestosa), éstos influyen en el oscurecimiento del ajo cuando es secado, la fructosa y la glucosa que pueden provocar las reacciones de maillard y la sacarosa por caramelización (López, 2011).

### 2.1.3. Compuestos organosulfurados del ajo

En la mayoría de las plantas, el 90 % del azufre se encuentra bajo la forma de cisteína y metionina, las cuales integran las proteínas, en cambio en *Allium*, se encuentra como aminoácidos no proteicos (Brewster, 1994). Dentro de las proteínas del ajo se encuentran aminoácidos cisteínas, localizados en el citoplasma, tales como: S-alkil cisteína sulfoxidos y  $\gamma$ -glutamyl-S-alkil cisteínas (Tabla 1).

El mecanismo que genera los compuestos derivados del azufre se considera enzimático directo. Cuando el fruto sufre un daño mecánico (golpe, mordida, corte, congelación, escaldado) que rompe su estructura celular, una enzima glucosidasa se pone en contacto con el precursor y lo hidroliza, liberando la fracción volátil odorífica. Los compuestos azufrados son sustancias orgánicas, de peso molecular bajo, tienen olor fuerte cuando están concentradas, pero agradable cuando se diluyen. Se conocen aproximadamente 420 moléculas que contienen azufre y que han sido identificadas en diversos alimentos; muchas están en forma natural en algunos productos, otras se sintetizan cuando se someten a un tratamiento térmico, y otras se generan como lo es el caso de productos del género *Allium*, los precursores son sulfóxidos de la L-cisteína, cuyo azufre está unido a diversos grupos. En la cebolla está el sulfóxido de S-1-propenil cisteína, mientras que en el ajo se encuentra el sulfóxido de S-2-propenil cisteína. La enzima llamada alinasa (S-alkil-L-cisteína sulfóxido liasa) es la que efectúa la ruptura de estas moléculas. La acción de la alinasa en la cebolla genera amoníaco, ácido pirúvico y ácido sulfénico; este último es muy inestable y se descompone sin intervención enzimática, en monosulfuros ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSH}$ ), disulfuros ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}-\text{SCH}=\text{CHCH}_3$ ) y trisulfuros ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}-\text{S}-\text{SCH}=\text{CHCH}_3$ ), así como en óxido de S-tiopropanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ , agente responsable del efecto lacrimatorio), en mercaptanos y en tiofenos. Además, en una segunda etapa, el óxido de S-tiopropanal reacciona con el piruvato y sintetiza propanol y 2-metil-pentanal-2. En el caso del ajo, el sulfóxido de S-2-propenil cisteína se convierte en amoníaco, ácido

pirúvico y tiosulfonato de dialilo; este último, también llamado alicina, también se convierte en diferentes sulfuros y disulfuros de metilo y de alilo, característicos de los volátiles del ajo (Badui, 2006).

Cuando el ajo es cortado, la enzima liberada de la vacuola actúa rápidamente con los S-alkil cisteína sulfóxidos (1a-1d, figura 1) formando ácidos sulfénicos, productos intermedios altamente reactivos que al condensarse producen tiosulfonatos (Lawson, 1993; Jones *et al*, 2004; Lanzotti, 2006). Estos también se forman cuando se hidrata el ajo seco (Krest y Keusgen, 1999; Ratti *et al.*, 2007).

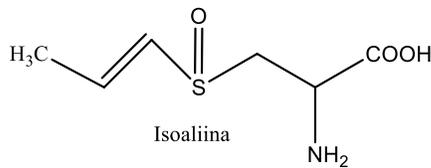
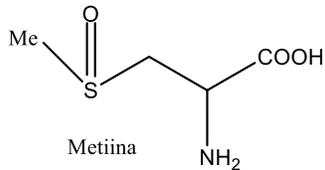
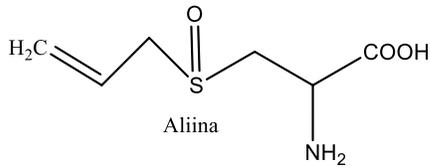
**Tabla 1. Principales compuestos organosulfurados en el ajo entero y machacado**

Componente	Ajo entero (mg/g)	Ajo machacado (mg/g)
<u>S- Alkil cisteína sulfóxido:</u>		
Alilcisteínas sulfóxido (aliina) (1a)	7-14	nd
S-metil cisteína sulfóxido (metiina) (1b)	0.5-2	nd
trans-S-1-propenil cisteína sulfóxido (isoaliina) (1c)	0.1-2	nd
<u><math>\gamma</math>-glutamyl-S-alkil cisteínas:</u>		
$\gamma$ -glutamyl-S-trans-1-propenilcisteína (1d)	3.9	3.9
$\gamma$ -glutamyl-S-alilcisteína (1e)	2.6	2.6
$\gamma$ -glutamyl-S-metilcisteína (1f)	0.1-0.4	0.1-0.4
<u>Alkil alkanotiosulfonatos:</u>		
Alil 2-propenotiosulfonato (alicina) (3a)	nd	2.5-4.5
Alil metil tiosulfonato (2 isómeros) (3c, 3d)	nd	0.3-1.2
Alil trans-1-propenil tiosulfonatos (2 isómeros) (3e,3f)	nd	0.05-1.0
Metil trans-1-propenil tiosulfonatos (2 isómeros) (3g,3h)	nd	0.02-0.2
Metil metano tiosulfonato (3i)	nd	0.05-0.15

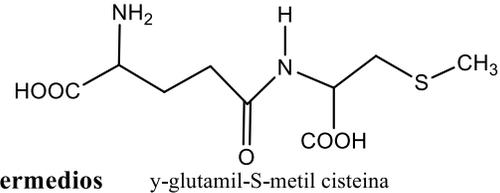
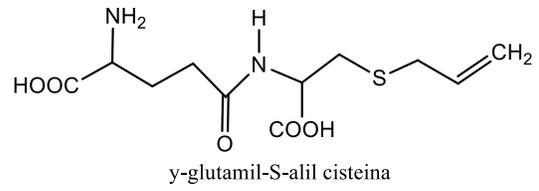
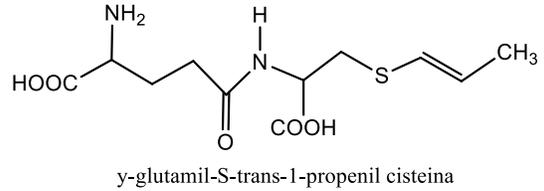
Fuente: Lawson (1993)

**Precusores**

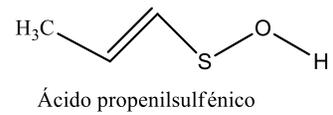
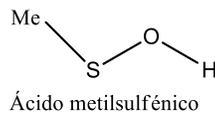
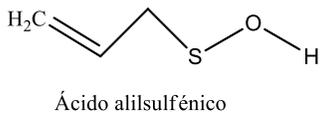
***S-(+)-Alkil-L-cisteína sulf oxidos:***



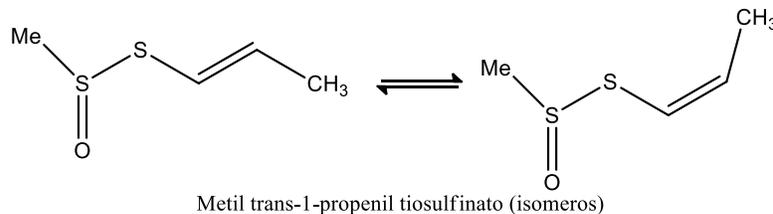
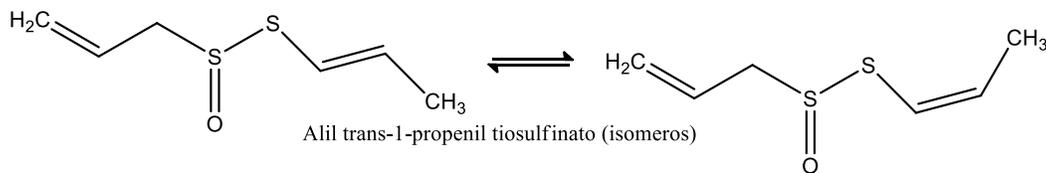
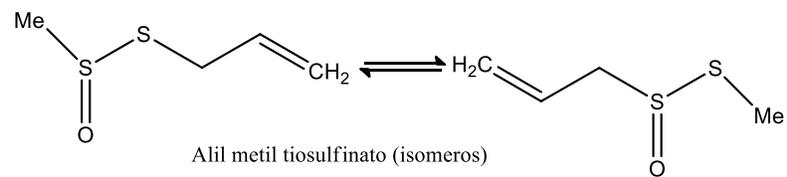
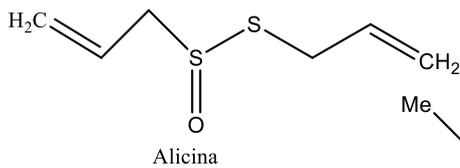
***γ-glutamil-S-alkil cisteínas:***



**Ácidos Sulfénicos intermedios**



**Tiosulfínatos**



**Figura 1. Biosíntesis de Precusores del ajo a tiosulfínatos (modificado de López, 2011)**

## 2.1.4. Bioquímica de los compuestos organosulfurados del ajo

### 2.1.4.1. La aliina (S-alilcisteína sulfóxido) como precursor de la alicina y la enzima alinasa (aliin liasa)

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

El contenido de isoaliina y aliina incrementa con el tiempo de almacenamiento, cuando se almacena en frío, porque los  $\gamma$ -glutamyl-cisteínas reaccionan con la enzima  $\gamma$ -glutamyl-transpeptidasa para formar las cisteínas y por oxidación se forma la aliina. La alicina no incrementa con el tiempo de almacenamiento porque la aliina y la isoaliina formadas son usadas para formar el alil trans-propenil tiosulfonato, que se produce más rápido que la alicina.

La alinasa, 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 alinasa comprende del 10-12% de material proteico soluble en los dientes de ajo y se encuentra en las vacuolas separándose físicamente de su substrato natural, la aliina, que se encuentra en el citoplasma de las células del ajo (Kuettnner *et al.*, 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).

#### 2.1.4.2. Inestabilidad de la alicina

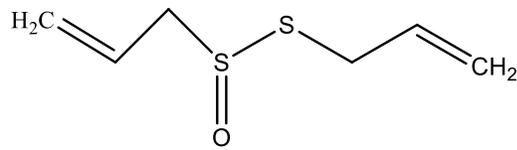
La alicina es el principal tiosulfonato, representa el 70-80% del total de tiosulfonatos formados (Lanzotti, 2006), seguido por los tiosulfonatos: alil SS(O)-metil (6-16%), metil-SS(O)-alil (3-9%), trans-1-propenil-SS(O)-alil (1-7%), alil-SS(O)-trans-1 propenil (0.2-4%), trans-1-propenil-SS(O)-metil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

La formación de la alicina, se completa en 0.2-0.5 min a temperatura ambiente, mientras que la formación del metil tiosulfonato se forma de 1.5-5 min. Los alil tiosulfonatos representan el 95 al 98% del total de los tiosulfonatos, los metil tiosulfonatos representan del 10 al 30 % del total de los tiosulfonatos (Lawson, 1993).

La alicina es el principal compuesto biológicamente activo presente en el homogenato de ajo, pero en presencia de calor y solventes orgánicos forma una variedad de compuestos de degradación cuando el ajo es procesado (Flores, 2011) (Figura 2).

Los alil S-tiosulfonatos (alicina, alil-SS(O)-metil y alil-SS(O)-trans-1-propenil) son los menos estables de todos los tiosulfonatos del ajo, porque forman tioacroleína ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{S}$ ) y alilmercaptano (alil-SH) como intermediarios para reacciones subsecuentes. Por otra parte, los alil-S(O) tiosulfonatos (metil-SS(O)-alil y trans-1 propenil-SS(O)-alil), no pueden formar tioacroleína, por lo cual son muy estables. En éter, el alil-SS(O)-metil tiene vida promedio igual a la alicina (3 horas), mientras que el metil-SS(O)-alil no muestra una pérdida significativa después de 6 días.

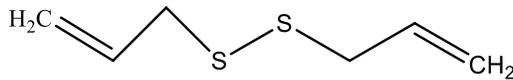
Los tiosulfonatos son más estables en disolventes polares. La vida promedio de la alicina (0.1-0.4 mg/mL) a temperatura ambiente es de 10 días en 1mM de ácido cítrico (pH=3), 4 días en agua, 48 horas en metanol o cloroformo, 30 horas en diclorometano, 24 horas en etanol o acetonitrilo, 3 horas en éter, 2 horas en hexano, y 16 horas en la ausencia de disolventes (Lawson, 1993).



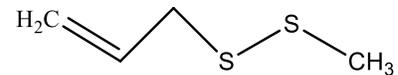
Alicina

Dependiendo del medio y condiciones en que se encuentre:

pH $\geq$ 10, agua (lenta) y alcoholes transforman a disulfuros

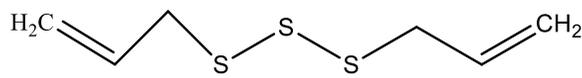


Disulfuro de dialilo

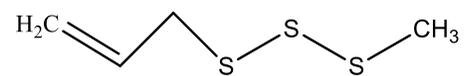


Alil metil disulfuro

Agua (lenta), vapor (rapida), solvente de polaridad media y alcoholes transforman a polisulfuros

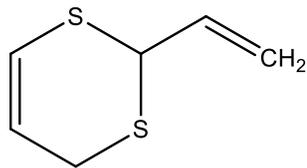


Trisulfuro de dialilo

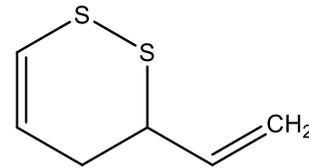


Alil metil trisulfuro

Vapor (rapida), solvente de polaridad media y alcoholes transforman a vinilditiinas



2-vinil-[4H]-1,3-ditiina

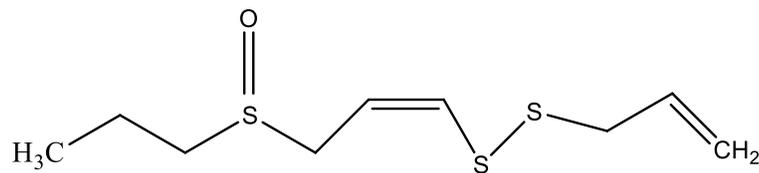


3-vinil-[4H]-1,2-ditiina

Solvente de polaridad media y alcoholes transforman a ajoenos



[E]-Ajoeno



[Z]-Ajoeno

Figura 2. Principales transformaciones de los tiosulfatos (modificado de Lawson, 1993)

## 2.2. Las propiedades estructurales y la alicina

Los cambios en las características micro estructurales indican cambios en las características macro estructurales, como: densidad, porosidad, encogimiento y agrietamiento (Aguilera y Stanley, 1992). Las características del material dependen de la densidad. Conocer la variación de densidad con relación al contenido de humedad es útil para caracterizar el comportamiento del material (Talla *et al.*, 2004).

### 2.2.1. La densidad aparente

La densidad aparente ( $\rho_b$ ) se define como la masa de la partícula dividida por el volumen de la partícula, incluyendo el volumen de todos los poros. Durante el secado el alimento reduce su contenido de humedad (MC) y aumenta la  $\rho_b$  (el valor de la  $\rho_b$  varía entre la densidad del agua pura y la densidad de masa de sólido seco aproximadamente).

La  $\rho_b$  de un alimento seco está relacionada directamente con el grado de encogimiento del producto comparado con el inicial, así como con la porosidad del producto seco, además, determina en alto grado la capacidad y velocidad de rehidratación del alimento seco (Colina, 2010).

Uno de los métodos más utilizados para medir la  $\rho_b$  es el de fuerza boyante debido a que la técnica de medida es fácil, además, hay una precisión real en el desarrollo de los datos (Rao *et al.*, 2005). En este procedimiento, la fuerza boyante puede ser determinada pesando la muestra en el aire y en el líquido de inmersión a partir de una balanza de carga superior y una balanza analítica (Rao *et al.*, 2005).

Se sugiere por Moshenin (1980) que la densidad aparente se determine midiendo el peso en el aire y la fuerza boyante correspondiente al líquido de inmersión a partir de la relación:

$$\rho_b = \rho_l \left( \frac{W_B}{W_A} \right) \quad (1)$$

Donde,  $\rho_l$ , es la densidad del líquido de inmersión en la misma temperatura,  $W_B$  es el peso de la muestra en aire y  $W_A$  es la fuerza boyante.

Frecuentemente pueden ocurrir dos errores con este método. El primero es debido a la transferencia de masa desde la muestra al líquido de inmersión. Esto es evitado envolviendo la muestra en celofán, polietileno o revistiendo con una capa delgada de barniz de poliuretano o cera. La muestra se une con una delgada fibra y sumergida en cera un par de veces y solidificado antes de medir (Rao *et al.*, 2005).

Lozano *et al.* (1980) midieron muestras frescas cubiertas con película de plástico y sin recubrimiento, encontraron que la densidad no fue significativa cuando las muestras no recubiertas fueron usadas. Los autores notaron que esto fue debido al breve tiempo requerido para medir.

El segundo error es cuando la muestra flota. En este caso, un líquido con una densidad más baja que la de la muestra se debe usar. Moshenin (1986) describió una técnica usando una balanza de carga superior aplicado a frutos y vegetales. La muestra primero se pesa en la escala en aire y después es forzado dentro del agua por medio de una varilla de plomo, tomando lectura con la muestra sumergida.

### 2.2.2. La densidad real

La densidad real ( $\rho_p$ ) se define, la masa de la partícula dividida por el volumen de la partícula, sin tener en cuenta el volumen de todos los poros (Lewis, 1987).

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \quad (2)$$

De esta manera, la  $\rho_p$  es la densidad media de las partículas sólidas, es decir, una medida de la porosidad del producto. Se espera que, como el alimento pierde agua, el valor de la densidad de la partícula oscile entre la densidad del agua y la densidad del material secó.

La  $\rho_b$  es relativamente fácil de determinar, en contraste con la  $\rho_p$ , que no es directamente medible pero estimado a partir de desplazamiento de volumen usando un equipo especializado, tal como un picnómetro de gas o porosímetro de mercurio.

El volumen de sólidos en materiales con forma irregular es determinado por desplazamiento de gas en el picnómetro (Karathanos *et al.*, 1993). Los gases más utilizados son helio y nitrógeno. El picnómetro consta de dos cámaras herméticas de volúmenes casi iguales, que están conectados con tubos de pequeño diámetro. Estas técnicas no permiten evaluar en tiempo real la porosidad (Martynenko, 2008).

### 2.2.3. La porosidad

La porosidad ( $\varepsilon$ ) es la relación entre el volumen de poros y el volumen total del producto (Lewis, 1987). Un alimento poroso presenta mejores propiedades de reconstitución, pero tiene vida útil más corta debido al aumento de la superficie de exposición (Potter y Hotchkiss, 1998). La  $\varepsilon$  no es una variable medida directamente. Por lo general se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_b}{\rho_p} \right) \quad (3)$$

Hussain *et al.* (2001) concluyeron que la temperatura, el contenido de humedad, la  $\varepsilon$  inicial y el tipo de producto son parámetros importantes para ser considerados en la obtención del mejor modelo genérico para la estimación de la  $\varepsilon$  en diferentes alimentos incluyendo al ajo.

#### 2.2.4. El encogimiento

Madiouli *et al.* (2007) describen que el encogimiento de un material se expresa en términos del volumen específico, el colapso ( $\delta$ ) y el coeficiente de encogimiento volumétrico ( $S_b$ ).

En cuanto al  $S_b$  Madiouli *et al.* (2007) suponen que este puede determinarse considerando el volumen inicial ( $V_0$ ) como referencia mediante la siguiente ecuación:

$$S_b = \left( \frac{100 \cdot (V_0 - V)}{V_0} \right) \quad (4)$$

Donde;  $V$  es el volumen del alimento durante el proceso de secado.

Susuki *et al.* (1976) mencionan tres alternativas para ecuaciones que describan el comportamiento del  $S_b$  durante el secado;

1. Modelo de secado uniforme, asume que el agua evaporada equivale a la reducción de volumen de la muestra.
2. Modelo de secado de núcleo, asume que la variación del volumen total de la muestra durante el secado consiste en dos partes: parte interna, en la cual la densidad es igual al valor inicial; parte externa, en la cual el valor numérico de densidad ha alcanzado el equilibrio de acuerdo a las condiciones específicas del secado.
3. Modelo de secado de seminúcleo, es una alternativa del modelo dos, asume que la densidad de la parte externa del material es una medida ponderada entre el valor inicial y el de equilibrio.

Levi y Karel (1995) sugieren que puede ocurrir un colapso (pérdida de estructura, reducción de tamaño de poros y encogimiento) de los alimentos durante el secado convectivo. Para identificar el colapso ( $\delta$ ), propusieron la siguiente ecuación:

$$\delta = \left( \frac{V - V_e}{V_0 - V_e} \right) \quad (5)$$

Donde;  $V_e$  es el volumen de equilibrio.

Khalloufi *et al.* (2009) considera tres casos para el  $\delta$  lo cual garantiza que la función de  $\delta$  siempre empiece en uno y termine en cero;

1.  $\delta = 1$ . Esta situación corresponde a un caso ideal donde los poros del material fresco se mantienen intactos, con el volumen del aire constante sin importar las condiciones del proceso de secado.  $V_a(X) = V_{a0}$ . No hay encogimiento.
2.  $\delta = 0$ . Esta situación corresponde a un  $\delta$  total, el cual, resulta de la eliminación completa del volumen inicial del aire.  $V_a(X) = 0$ . Encogimiento total.
3.  $0 < \delta < 1$ . En esta situación el  $\delta$  depende del contenido de humedad del producto y este valor no debe ser menor de cero ni mayor de uno. Encogimiento parcial.

Los métodos para determinar  $(\rho_b, \rho_p, S_b, \delta$  y  $\mathcal{E})$ , mencionados por los diferentes autores en el presente apartado son los más comunes utilizados en la literatura.

### 2.2.5. La alicina (dialil tiosulfinato)

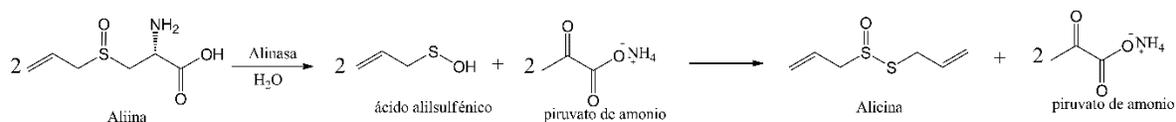
Muchos de los beneficios a la salud se han relacionado al consumo de productos de ajo y se han atribuido a los compuestos de azufre, particularmente a los tiosulfatos generados cuando el ajo fresco se corta o machaca. Entre los compuestos organosulfurados del ajo, la alicina ha ocupado el lugar más destacado por considerarse la sustancia con mayor actividad biológica.

Los estudios han mostrado que la alicina es un arma natural contra las infecciones y muy útil en la prevención de enfermedades del corazón y otros desordenes (Ankri y Mirelman, 1999).

La alicina no está presente en dientes de ajo intactos, es producido en ajo crudo cuando sus células se rompen por la acción de corte o triturado, permitiendo una reacción química durante la interacción de la alinasa la cual cataliza la conversión de aliina en alicina, en contacto con aire y pH superior a 3 (Lawson *et al.*, 1993). La reacción se completa de 12-30 s después de haber iniciado.

En ajo en polvo o seco la alicina tampoco existe como tal, pero se produce rápidamente cuando se le agrega agua, debido a que su precursor la aliina, se convierte rápidamente por la acción de la alinasa en alicina, piruvato y amoníaco (Krest y Keusgen, 1999; Bhagyalakshmi *et al.*, 2005).

La alicina es reactiva y poco soluble en agua, por eso muchos autores utilizan como referencia la cantidad de ácido pirúvico, por dos moléculas de ácido pirúvico, se produce una molécula de alicina (Figura 3). La cantidad de ácido pirúvico es una medida indirecta de la cantidad de alicina producida (Méndez y Castaigne, 2008).



**Figura 3. Reacción de la aliina y la alinasa**

### 2.3. Como afectan las variables de proceso a las propiedades estructurales y la alicina

El aspecto principal, por lo que se refiere a las propiedades estructurales y la alicina, es observar el cambio de la densidad, la porosidad, el encogimiento y la capacidad de formación de alicina durante el secado convectivo del producto con el fin de producir diferentes estructuras físicas para varios usos, la elección de un método adecuado y condición. Estas propiedades dependen de diversos factores.

Algunos de estos factores de acuerdo con (Krokida y Maroulis, 2000) son:

- Pre-tratamiento
- Contenido de humedad
- Método de transformación
- Condiciones de proceso (presión, temperatura.)

En cuanto a los factores que afectan las propiedades estructurales y la alicina en este trabajo solo se referirá a las condiciones del proceso considerando la temperatura del aire de secado.

Se ha demostrado que la variable que tiene mayor influencia en la calidad del alimento es la temperatura del aire de secado (T). Altas T y tiempos largos de secado causan serios daños en el sabor, color, nutrientes reduciendo la  $\rho_b$  y la capacidad de rehidratación de productos secos (Sharma y Prasad, 2001, Krokida y Philippopoulos, 2005).

Sacilik y Unal (2005) encontraron que las características de las rebanadas de ajo (color, difusividad efectiva, rehidratación) secas son afectadas por la T y el espesor de las rebanadas.

La aliina se cristaliza en diluciones de etanol o acetona y es estable en soluciones acuosas y a altas temperaturas (Stoll y Seebeck, 1951). Mochizuki *et al.* (1998), reportaron que la aliina es estable al hervir el ajo en agua; se degrada de acuerdo al tiempo de exposición al calentamiento, conservándose 94.7% después de 20 min, 88.3 % después de 40 min y 79.4% a los 60 min.

El principal factor responsable de la inactivación de la alinasa es la T. Krest y Keusgen en 2000, determinaron que la actividad enzimática decrece rápidamente a 42 °C, indicando que la temperatura óptima de activación de la alinasa, se encuentra entre 35 °C a 37 °C y la inactivación se da entre 42-60°C, a temperaturas mayores de 60 °C la actividad enzimática se destruye.

Se demuestra que la T afecta la capacidad de formación de alicina (CFA). A T altas, la desnaturalización de la alinasa así como el  $\delta$  del producto puede causar una reducción clara en la CFA (Ratti *et al.*, 2007). Así, parte de la alinasa se inactiva, o la alicina formada durante el proceso se descompone en disulfuros o vinilditiinas con una pérdida subsecuente a través de la evaporación (Pezzutti y Crapiste, 1997).

#### 2.4. Secado convectivo

El secado convectivo es aquel en donde el alimento por secar se pone en íntimo contacto con una corriente de aire caliente no saturado, el cual calienta el alimento hasta la temperatura de vaporización del agua y la remueve de la superficie del alimento (Colina, 2010).

Cuando el secado convectivo se efectúa a presión atmosférica, el mismo aire caliente es el que arrastra el agua del producto. Al inicio el producto en contacto con aire caliente incrementará su temperatura superficial, pero en el momento en que el agua del producto empieza a ser evaporada, su superficie sufre un enfriamiento hasta la temperatura de saturación adiabática del aire y esta temperatura se mantiene constante hasta que se elimine el agua libre del producto (Colina, 2010).

Según Colina (2010) los procesos de secado por aire pueden clasificarse en:

- a) Secado en cama o banda. Se emplea para secar productos sólidos y, en menor proporción, fluidos con alta viscosidad o con sólidos en suspensión. En este caso el aire fluye sobre o a través de la superficie por secar. Debido al espesor del producto, la evaporación está controlada por el transporte del MC a la superficie del mismo.
- b) Secado de partículas. Se lleva a cabo cuando el producto que se va a secar, ya sea sólido o fluido, se encuentra dividido en finas partículas y el aire se mueve a través de ellas.

De acuerdo al estado físico del ajo, así como de la susceptibilidad a daños térmicos y mecánicos, al igual que la teoría consultada se utilizara un secador convectivo de túnel clasificado en el método de secado en cama o banda. Además, el secado convectivo es un proceso común usado para el secado de ajo (Sharma y Prasad 2001; Cui *et al.*, 2003).

El secado convectivo mantiene la T constante durante todo el proceso. Estudios realizados en el ajo muestran que la pérdida de MC aumenta con el incremento de la T (Sharma y Prasad, 2001).

Las condiciones externas de secado son importantes durante la primera etapa del proceso cuando la superficie está húmeda y el MC del material es removida fácil y rápidamente (Mujumdar, 2006). Posteriormente, el gradiente de humedad entre la superficie y el interior del sólido se incrementa, esto puede generar condiciones de deterioro de calidad como deformaciones del material, agrietamiento y colapso de células, consecuentemente mayor pérdida de sustancias volátiles bioactivas.

Al mismo tiempo, la T alta puede acelerar o retardar reacciones entre componentes (Alonzo-Macías *et al.*, 2013). No obstante, al incrementar la T se reduce el costo energético.

El secado es uno de los métodos de conservación más adecuado para el ajo, porque la pérdida de CFA es menor que con otros métodos de conservación (Cui *et al.*, 2003). Esto es debido a que la alinasa reacciona en presencia de agua entonces lo que se busca con el secado es inactivar la enzima periódicamente al remover el MC.

### 2.4.1. Cambios en los alimentos sólidos durante el secado

Durante el secado los alimentos sólidos pueden sufrir cambios en sus propiedades estructurales y en su composición química, los cuales tienen influencia en la calidad del producto seco (Colina, 2010). En estado seco las estructuras moleculares (proteínas) y los ensamblajes moleculares (membranas) con pequeñas moléculas (azúcares) proveen una cubierta vítrea al material (López, 2011).

Ramos *et al.* (2003) mencionan algo similar refiriéndose a los compuestos no volátiles migran con la difusión del agua y se precipitan en la superficie del producto formando una costra que conserva las dimensiones del producto.

#### 2.4.1.1. La densidad aparente

Lozano *et al.* (1983) encontraron que la  $\rho_b$  del ajo secado por convección aumenta con respecto a la reducción del MC. Algunos autores explican que una baja  $\rho_b$  indica un gran volumen de poros formados durante el secado (Rahman, 2001).

La variación de  $\rho_b$  también puede ser causada por las condiciones de secado, que conllevan  $S_b$  y pérdida de agua característicos de cada tipo de proceso. Si es mayor el % $S_b$  que el % pérdida de agua, la tendencia será ascendente, si el % $S_b$  es menor que el % pérdida de agua, la tendencia será descendente (Lopez, 2008).

#### 2.4.1.2. La densidad real

De acuerdo con Madamba *et al.* (1993) la  $\rho_p$  del ajo disminuye con respecto al aumento del MC; incluso, Rodríguez *et al.*, (2006) observaron que la T afecta directamente la  $\rho_p$  de las muestras secas, por lo cual, es necesario identificar si la  $\rho_p$  es un parámetro lo suficientemente confiable para evaluar el efecto de las condiciones de secado en el material seco y explicar la tendencia encontrada.

Existe incertidumbre en la tendencia de la  $\rho_p$  con respecto a la T cíclica o constante y con respecto al MC, ya que algunos autores mencionan que la  $\rho_p$  aumenta para MC altos y disminuye para MC bajos (Lozano y *et al.*, 1983; Boukouvalas *et al.*, 2006; López *et al.*, 2013), otros autores señalan que ésta varía linealmente con respecto al MC (Madamba *et al.*, 1993).

Independientemente de la tendencia, el secado afecta tanto a las propiedades estructurales como la concentración de compuestos bioactivos al exponerse a T altas por tiempos largos, y su estructura interna se modifica durante el proceso.

#### **2.4.1.3. La alicina, su precursor aliina y la enzima alinasa**

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 la enzima alinasa durante el secado, es esencial para que los productos del ajo puedan comercializarse (Bhagyalakshmi *et al.*, 2005).

La 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 aun en polvo o seco, el ajo contiene alinasa activa.

La alinasa es más estable en un entorno intracelular del tejido intacto, debido a los efectos protectores de otros compuestos presentes, tales como las proteínas y carbohidratos. La CFA decrece por la destrucción mecánica y por la contracción de los compartimentos celulares porque la reacción aliina-alinasa llega a ser posible si hay cierto MC. El peso molecular de la alinasa es de 10300 Da, que hace a la alinasa resistente a las altas T. Sin embargo, la alinasa puede inactivarse parcialmente durante el secado, si experimenta cambios en su estructura terciaria y secundaria, por hendiduras de puentes de azufre (Krest y Keusgen, 1999). La

pérdida de actividad enzimática durante el secado puede ser reversible o irreversible, dependiendo de si experimenta o no cambios en su estructura terciaria y secundaria.

Está claro que la CFA disminuye con un incremento en la T. Trabajos previos que hablan sobre la pérdida de ácido pirúvico en ajo durante el secado convectivo, Pezzutti y Crapiste (1997) reportan que la inactivación parcial de la alinasa y la destrucción de aliina podrían ser la causa de la pérdida de su pungencia.

#### *Efecto del secado en la alicina*

De acuerdo a la farmacopea Británica (1998), la concentración mínima de alicina para asegurar la viabilidad farmacéutica y económica de los productos de ajo en polvo debe ser de 4.5 mg/g.

Aunque el secado convectivo reduce la concentración de alicina (5.28 mg/g<sub>ss</sub>) por la exposición prolongada a altas T provocando daño en su estructura interna (Ratti *et al.*, 2007). Es el método más utilizado y accesible a T constantes.

A diferencia del método de liofilización que conserva mejor la alicina (9.5 mg/g<sub>ss</sub>), pero que no se utiliza en el sector alimenticio debido a su alto costo de operación, y gran consumo energético, el método de microondas al vacío permite obtener valores de alicina que aseguran la viabilidad farmacéutica 8.66 mg/g<sub>ss</sub> (Cui *et al.*, 2003), pero existe poca información sobre este método.

### **2.5. Relación de propiedades estructurales con reacciones químicas**

Karathanos *et al.* (1996) muestran que la pérdida de MC y compuestos volátiles, ocurren durante el secado debido a cambios estructurales en los materiales, ocasionados por el  $S_b$  y el  $\delta$ .

La pérdida de MC y de componentes ocurre durante el secado, produciendo una rigidez en la pared celular. Estos cambios son asociados con la reducción de volumen del producto. Durante el proceso de secado rápido, la superficie del producto se seca más rápidamente que en el interior, originando tensiones internas que da como resultado un producto muy poroso en su interior y muy agrietado.

Los cambios estructurales en matrices de materiales durante el secado pueden favorecer o no reacciones químicas o propiedades del mismo material (Alonzo-Macías *et al.*, 2013).

El  $\delta$  se produce al disminuir la  $\varepsilon$  y aumentar el  $S_b$  de las hojuelas de ajo (White y Bell, 1999), provocando que se rompan los compartimentos celulares y reaccione la aliina-alinasa cuando las muestras alcanzan MC de 0.18 a 0.20 g<sub>w</sub>/g<sub>ss</sub>. La alicina formada se pierde por ser inestable como lo observado por Ratti *et al.* (2007) en estructuras colapsadas de ajos rebanados y enteros.

En contraste ha sido demostrado que el  $\delta$  disminuye la velocidad de degradación del  $\beta$ -caroteno en mango, azafrán (Selim *et al.*, 2000; Harnkarnsujarit y Charoenrein, 2011) y de pigmentos en remolacha (Serris y Biliaderis, 2001) durante el secado.

Existe un número limitado de estudios que relacionan la degradación de compuestos bioactivos y la estructura de alimentos. En el presente trabajo se estudió el efecto de las propiedades estructurales sobre la capacidad de formación de alicina durante el secado convectivo en rebanadas de ajo.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Diseño experimental

Se utilizó un diseño experimental completamente al azar con dos repeticiones por cada tratamiento (Tabla 2) y muestras por triplicado para cada variable respuesta. El efecto de los tratamientos sobre las variables respuesta se evaluó con un ANOVA de una sola vía con un  $\alpha = 0.05$  utilizando el paquete estadístico NCSS 2007. El promedio de los datos y las desviación estándar fueron reportados.

**Tabla 2. Diseño experimental completamente al azar**

Factores	Niveles	
Temperatura (°C)	50	60
Velocidad de aire (m/s)	1.5	1.5
Tiempo de secado (h)	3	3

Las variables respuesta fueron la densidad aparente ( $\rho_b$ ), la densidad real ( $\rho_p$ ), el colapso ( $\delta$ ), el encogimiento ( $S_b$ ), la porosidad ( $\varepsilon$ ) y la concentración de alicina formada (CAF). La relación significativa entre las propiedades estructurales y la alicina se determinó calculando el coeficiente de correlación lineal de Pearson.

La  $\rho_b$ , la  $\rho_p$  y la  $\varepsilon$  obtenidas fueron ajustadas a la Ec. 6 propuesta por Lozano *et al.* (1983) y la Ec. 7 por López *et al.* (2013).

$$\rho_b \text{ y } \rho_p = h + l \frac{X}{X_0} + p \exp\left(-q \frac{X}{X_0}\right) \quad (6)$$

$$\rho_b, \rho_p \text{ y } \varepsilon = A * \exp\left(-B * \frac{X}{X_0}\right) - C * \exp\left(-D * \frac{X}{X_0}\right) + E * \exp\left(-F * \frac{X}{X_0}\right) \quad (7)$$

Donde:

h, l, p, q, A, B, C, D, E, F                      Constantes correspondientes a las Ec. 6 y Ec. 7

X<sub>0</sub> y X    Contenido de humedad inicial y en el tiempo t.

Nota: El valor que corresponde a las constantes de la Ec. 6 y Ec. 7 es diferente dependiendo de la propiedad estructural y temperatura que se trate.

### **3.2. Determinación de las propiedades estructurales y la alicina**

#### **3.2.1. Selección de la muestra**

Debido a que el tiempo de almacenamiento afecta los compuestos bioactivos en ajo (Gonzalez *et al.*, 2013), se usó ajo morado en estado de madurez fisiológica obtenida de San Sebastián Tecomaxtlahuaca, Oaxaca, México (98°02' longitud oeste, 17°21' latitud norte y 1680 msnm de altitud). Se seleccionaron cabezas de tamaño mediano (calibre 6; diámetro 56/65 mm) (Farmache, 2013) del ciclo otoño-invierno 2014.

El ajo morado se comienza a sembrar a finales de diciembre y los primeros días de enero, coincidiendo con los días de mayor frío, ya que el ajo necesita frío para germinar, recolectándose durante los meses de junio, julio y agosto, otra de las razones para trabajar con el ajo morado ya que la etapa de experimentación se desarrolló en el periodo de Agosto-Diciembre del 2014.

#### **3.2.2. Preparación de la muestra**

Los dientes fueron separados, pelados y seleccionados por tamaño, eliminando los que presentan signos de pudrición y manchado. Rebanadas de  $2 \pm 0.2$  mm en forma longitudinal respecto a su parte angosta fueron cortadas con un cortador de acero inoxidable. El corte longitudinal disminuye el daño de las células y reduce la pérdida de alicina, aumentando el área de transferencia.

Las precauciones consideradas en esta etapa fueron; que la misma persona rebanó el ajo con guantes de látex para evitar transferencia de grasa de las manos

hacia las hojuelas, porque la grasa puede formar una capa que impida la transferencia de agua del ajo hacia el exterior, dicha operación se realizó en el mismo punto de la rebanadora, obteniendo muestras lo más homogéneas posibles.

También, se evitó la pérdida del contenido de humedad (MC) de las muestras al contacto con el ambiente, las rebanadas de ajo recién cortadas se colocaron en mallas portamuestras (25 x 25 cm) a las que se les colocó una manta húmeda.

Para la determinación de las propiedades estructurales y la concentración de alicina formada, se colocaron hojuelas de ajo en una charola extra la cual no influye en la pérdida de peso de las muestras, al colocar las hojuelas sobre la charola se cuidó la distribución en cuanto al espacio entre cada hojuela sobre el área de la charola, ya que este, funciona como área total de transferencia de masa y calor.

### 3.2.3. Secado convectivo

Un secador convectivo de túnel (Rodríguez *et al.*, 2001) con control de temperatura PID controller (Love Controls 16A3030, Dwyer Instruments, Michigan, IN, USA) y flujo de aire controlado con un variador de frecuencia (SAMI MINISTAR SNKU-501A, ABB, Wickliff, OH, USA) fueron usados. Una velocidad de aire de  $1.5 \pm 0.1$  m/s y dos niveles de temperatura constante (50°C y 60°C) fueron evaluados.

La pérdida de peso, la temperatura, la humedad relativa y la velocidad del aire de secado fueron monitoreados en tiempo real con un sistema de adquisición de datos FieldPOINT®.

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

El MC final de las hojuelas se obtuvo a una HR en equilibrio con las T utilizadas, las charolas con muestra se colocaron en el soporte de carga, cuidando que la posición y la orientación en cada corrida fuese la misma, se verificó que no rocen con las paredes del secador, para evitar un error en las mediciones de peso que prolonguen el tiempo de secado, reflejado en la calidad del producto final.

### 3.3. Pruebas de laboratorio

#### 3.3.1. Contenido de humedad

Para verificar la eficacia del secado, se determinó el MC, mediante el método AOAC 934.06 (2005) por triplicado. Este es un método directo que consiste en el cálculo del porcentaje en agua por la pérdida en peso debida al calentamiento de la muestra hasta peso constante y bajo condiciones normalizadas.

Se pesó en la balanza analítica marca Sartorius modelo BP 211 D (con precisión de 0,01 mg), una cantidad de muestra de 2 g ( $w_a$ ) en un pesa-filtros; luego se llevó a una estufa a temperatura de 55°C durante 24 h en presencia de vacío 1.41 kg/cm<sup>2</sup>. Por último, los pesa-filtros se enfriaron en desecadores para acondicionar las muestras hasta peso constante, y se midió el peso final ( $w_b$ ).

El MC se determinó al inicio, durante el proceso (cada 15 min) y al final del secado. Se calculó el MC base húmeda (Ec. 8) y base seca (Ec. 9).

$$X_{bh} = \frac{w_a - w_b}{w_a} \quad (8)$$

$$X_{bs} = \frac{w_a - w_b}{w_b} \quad (9)$$

Donde:

$w_a$                       peso inicial de la muestra [kg]

$w_b$                       peso final de la muestra [kg]

Para fines de comparación se adimensionalizó el  $X_{bs}$  dividiendo el  $X_{bs}$  en el tiempo  $t$  sobre el  $X_{bs}$  inicial.

### 3.3.2. Determinación de alicina

Se preparó una curva de calibración usando piruvato de sodio como estándar en un rango de diluciones de concentración conocida (0.010-0.250  $\mu\text{mol/mL}$ ). El método espectrofotométrico de Schwimmer y Weston (1961) fue usado para medir la concentración de ácido pirúvico no enzimático y ácido pirúvico total necesario para calcular la concentración de piruvato producido enzimáticamente ( $P_E$ ), usando un espectrofotómetro (Cintra 4040, GBC Scientific Equipment, Australia).

Los niveles de  $P_E$  en ajo, expresado en  $\mu\text{mol/mL}$ , fueron corregidas tomando en cuenta el factor de dilución. Con la ecuación 10 se determinó el contenido de solidos secos y las unidades de concentración fueron convertidas a  $\mu\text{mol}$  ácido pirúvico/ $\text{g}_{\text{SS}}$  con la ecuación 11.

$$w_s = -X_{bh} * m + m \quad (10)$$

$$P_{E2} = \frac{V_{SE} * P_{E1}}{w_s} \quad (11)$$

Donde:

$w_s$	Peso seco de la muestra [kg]
$m$	Masa de la muestra [kg]
$P_{E1}, P_{E2}$	Ácido pirúvico enzimático en [ $\mu\text{mol/mL}$ ] y [ $\mu\text{mol/g}_{\text{SS}}$ ]
$V_{SE}$	Volumen del disolvente de extracción [mL]

Usando la ecuación estequiometrica de la reacción de formación de alicina donde 1 molécula de alicina y 2 moléculas de ácido pirúvico son formadas cuando reaccionan 2 moléculas de aliina y 1 molécula de la alinasa (Miron *et al.*, 2002) se calculó la concentración de alicina con la ecuación 12.

$$CAF = [P_{E2} \times F] \times (F_q) \times (PM_{Alicina}) \quad (12)$$

Donde:

CAF	Concentración de alicina formada [mg alicina/g <sub>ss</sub> ]
P <sub>E2</sub>	Concentración de ácido pirúvico enzimático [μmol/g <sub>ss</sub> ]
F	Factor de conversión de μmol a mol (1 x 10 <sup>-6</sup> )
F <sub>q</sub>	Factor de conversión química [1 mol alicina/2 mol P <sub>E</sub> ]
PM <sub>Alicina</sub>	Peso molecular de la alicina 162,000 [mg/mol]

La CAF determinada de manera indirecta con la ecuación 12 es una medida de la CFA antes, durante y después del tratamiento térmico.

### 3.4. Determinación de las propiedades estructurales

Se determinaron la fuerza boyante y el volumen real ( $V_p$ ) de la muestra usando un kit para determinación de densidad (YDK 01-OD, Denver Instrument, Alemania) y un estereopícnometro (SPY – 5DC Quantachrome, U.S.A.) por desplazamiento de n-Hexano y N<sub>2(g)</sub>, para calcular la  $\rho_b$  (Ec. 13) y la  $\rho_p$  (Ec. 14) respectivamente.

Los datos de  $\rho_b$  y  $\rho_p$  obtenidos sirvieron para calcular la  $\varepsilon$  (Ec. 15), mientras que a partir de los datos experimentales de  $\rho_b$  y la pérdida de peso se determinó el volumen de la muestra para calcular el  $S_b$  (Ec.16) y el  $\delta$  (Ec.17) presentadas en la tabla 3.

**Tabla 3. Métodos que se usaron para determinar las propiedades estructurales**

Propiedades	Formulas	No. de ecuación
a) Densidad aparente	$\rho_b = \left( \frac{W_B * \rho_l}{W_B - W_A} \right)$	13
b) Densidad real	$\rho_p = \left( \frac{m_p}{V_p} \right)$	14
c) Porosidad	$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_b}{\rho_p} \right)$	15
d) Encogimiento	$S_b = \left( \frac{(V_0 - V)}{V_0} * 100 \right)$	16
e) Colapso	$\delta = \left( \frac{V - V_e}{V_0 - V_e} \right)$	17

Fuente: Moshenin (1980), Lozano *et al.* (1983), Lewis (1987), Zogzas *et al.* (1994) y Madiouli *et al.* (2007).

Para calcular el  $V_p$  se usó la Ec. 18 y el  $V$  para calcular el  $S_b$  y el  $\delta$  la Ec. 19:

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - P_a / P_b} \quad (18)$$

$$V = \left( \frac{m}{\rho_b} \right) \quad (19)$$

Donde:

$m_p$	masa de la muestra [kg]
$P_a$	Presión antes de presurizar la celda [kg/cm <sup>2</sup> ]
$P_b$	Presión después de añadir $V_A$ [kg/cm <sup>2</sup> ]
$V_A$	Volumen agregado de gas (N, P = 0.050 kg/cm <sup>2</sup> ) [m <sup>3</sup> ]
$V_c$	Volumen de la celda contenedora de la muestra [m <sup>3</sup> ]
$V_p$	Volumen de la muestra [m <sup>3</sup> ]
$W_B, W_A$	Masa de ajo en el aire y el líquido de inmersión respectivamente [kg].
$\rho_b, \rho_l$	Densidad aparente del ajo y del líquido de inmersión respectivamente [kg/m <sup>3</sup> ].

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Secado convectivo a temperatura constante de ajo

El contenido de humedad final ( $X_f$ ) fue de 0.12  $g_w/g_{ws}$  para el ajo secado a 60°C y 0.15  $g_w/g_{ws}$  a 50°C (Figura 4). El  $X_f$  alcanzó el equilibrio con la HR del aire de secado para aprovechar el potencial de secado, disminuir el estrés interno (FAO, 2013) y el tiempo de exposición. El  $X_f$  alcanzado asegura estabilidad microbiológica y enzimática (SISIB, 2015).

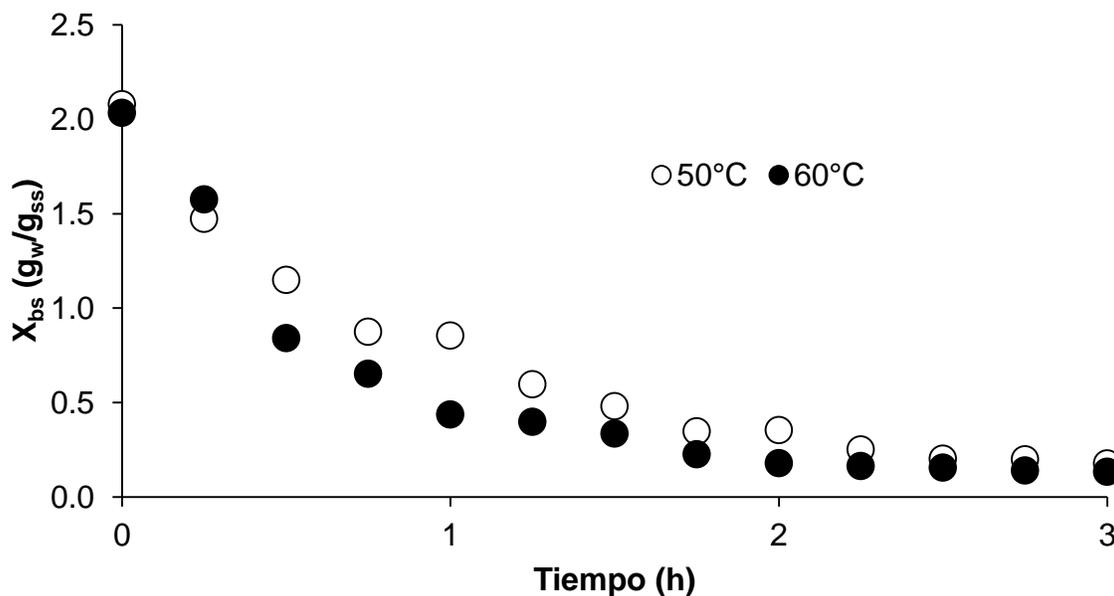


Figura 4. Cinéticas de secado de rebanadas de ajo a temperatura constante de 50°C y 60°C

La rapidez de secado disminuyó continuamente con la remoción del contenido de humedad (MC) y el proceso ocurrió en el periodo de velocidad decreciente (Figura 5). Los resultados son similares con lo reportado por Ratti *et al.* (2007). Este periodo de velocidad encontrado es debido al bajo MC del ajo fresco (<67%) que evita mantener una película continua al remover el agua (Geankoplis, 1998).

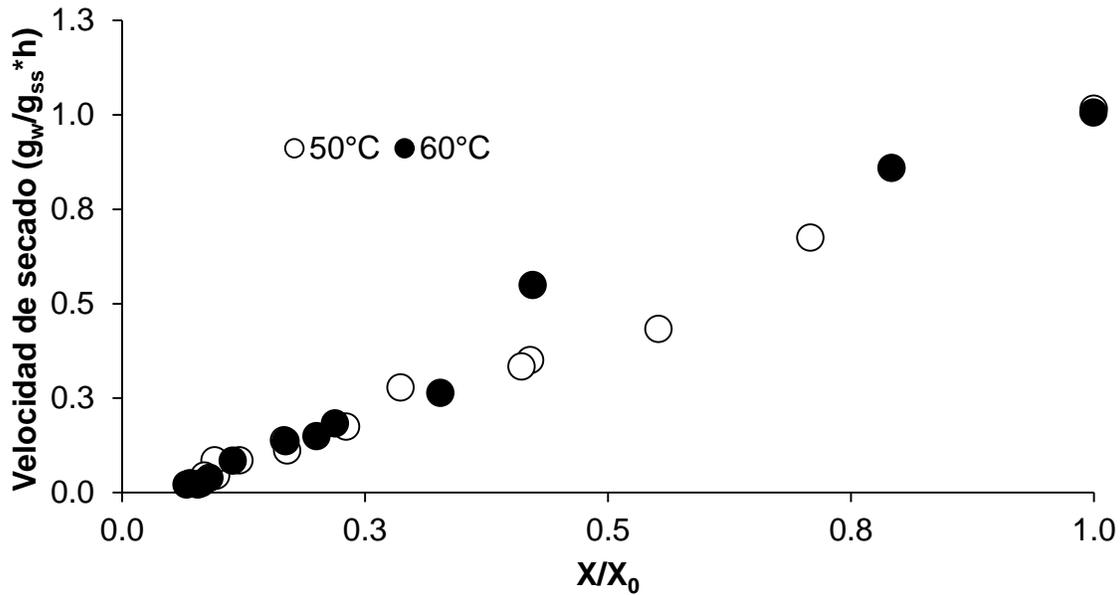


Figura 5. Velocidad de secado de rebanadas de ajo a temperatura constante de 50°C y 60°C.

## 4.2. Propiedades estructurales

La remoción del MC aumentó la densidad aparente ( $\rho_b$ ) (Figura 6). La  $\rho_b$  alcanzó valores de 1400 y 1380  $kg/m^3$  para muestras sometidas a 60°C y 50°C respectivamente. No hubo diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) entre los tratamientos evaluados (Tabla A.2).

Estos resultados concuerdan con lo encontrado por Boukouvalas *et al.* (2006) y por López *et al.* (2013) quienes explicaron este comportamiento debido a la mayor pérdida de volumen (encogimiento) que de masa (pérdida de agua) para la etapa final de secado.

Sin embargo, este comportamiento se observa desde la etapa inicial de secado cuando el MC en el centro del material no es mucho mayor que la superficie y la tensión interna es mínima formando un centro sólido y compacto ocasionando que se contraiga el producto (Colina, 2010).

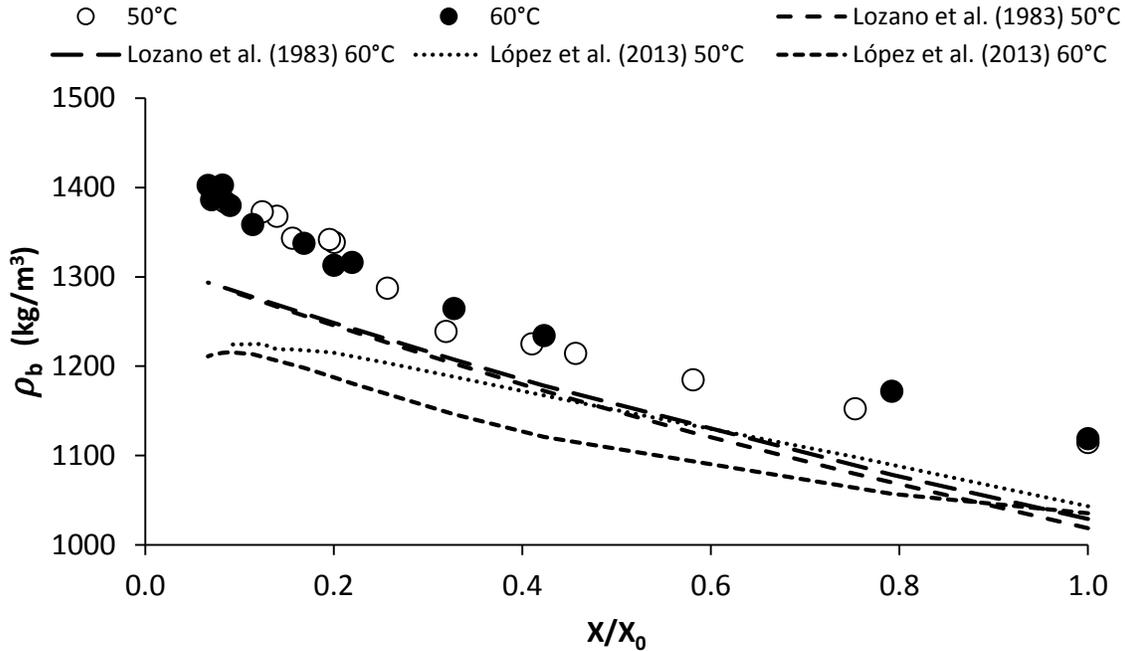


Figura 6. Densidad aparente en función del  $X/X_0$  durante el secado convectivo.

La densidad real ( $\rho_p$ ) incrementa a medida que disminuye el MC (Figura 7). La  $\rho_p$  alcanzo valores de 1481 y 1459 kg/m<sup>3</sup> a 50°C y 60°C respectivamente. No hubo diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) entre los tratamientos evaluados (Tabla A.3).

Resultados similares fueron reportados por Boukouvalas *et al.* (2006) y por López *et al.* (2013) quienes atribuyeron el aumento de  $\rho_p$  únicamente a la pérdida de agua durante el secado, debido a que no se considera el volumen de aire aunque no lo expresan.

Se encontró un buen ajuste en  $\rho_b$  y  $\rho_p$  (RMSD<10%) con el modelo empírico propuesto por Lozano *et al.* (1983) para ambas temperaturas; y por López *et al.* (2013) para  $\rho_b$  a 50°C y para  $\rho_p$  a 60°C (Tabla B.1).

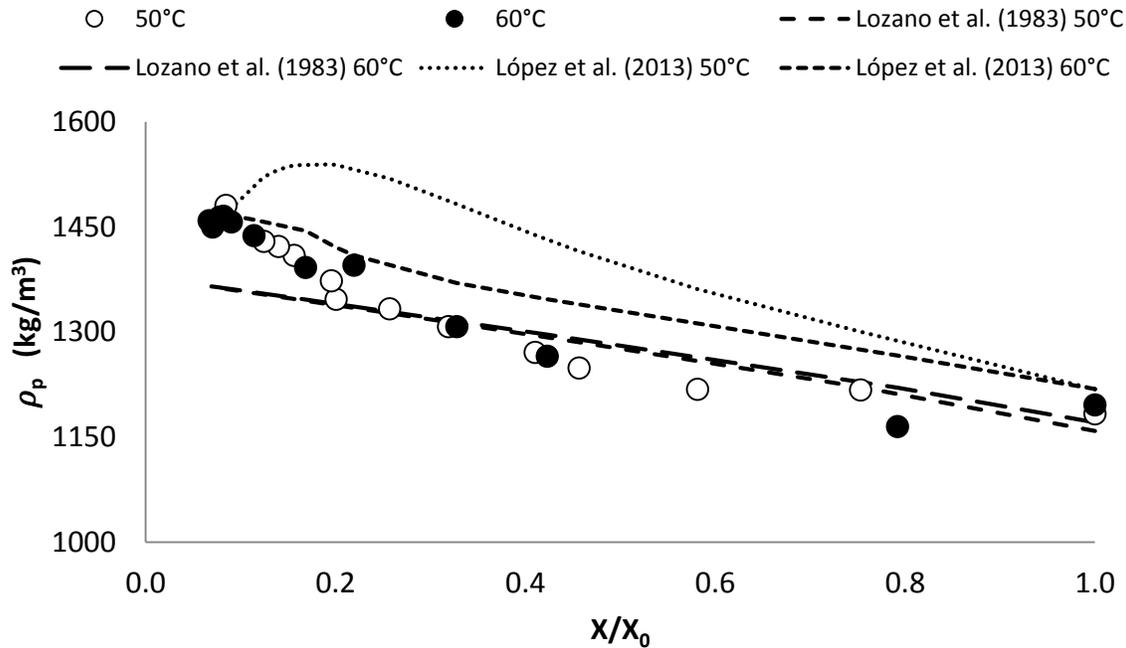


Figura 7. Densidad real en función del  $X/X_0$  durante el secado convectivo.

La porosidad ( $\epsilon$ ) presenta valores  $<10\%$  (Figura 8), de acuerdo a Zogzas *et al.* (1994) el orden de magnitud encontrado es insignificante. No hubo diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) entre los tratamientos evaluados (Tabla A.4).

El comportamiento de la  $\epsilon$  es similar a una de las 4 tendencias descritas por Rahman *et al.* (2001) sugiriendo que los poros se colapsan conforme disminuye el MC causado por la formación del endurecimiento superficial durante el secado. La  $\epsilon$  es dependiente de otras variables como el contenido inicial de agua, la composición y el volumen (Krokida y Maroulis, 1997).

Los datos no se ajustaron a los modelos empíricos propuestos por Lozano *et al.* (1983) y López *et al.* (2013).

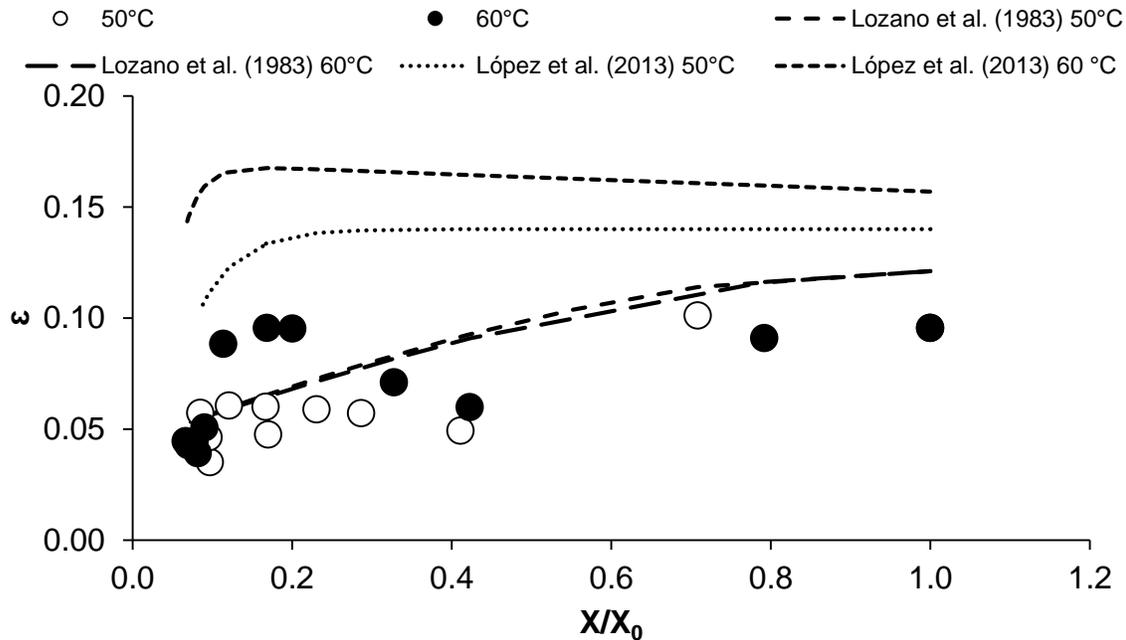


Figura 8. Porosidad en función del  $X/X_0$  durante el secado convectivo.

El cambio de las propiedades estructurales durante el secado convectivo están en el rango reportado por Boukouvalas *et al.* (2007):

- Densidad aparente 200-1600 kg/m<sup>3</sup> (promedio 1200)
- Densidad real 500-2000 kg/m<sup>3</sup> (promedio 850)
- Porosidad 0.00-0.98 (promedio 0.35)

En la figura 9 se observa el encogimiento ( $S_b$ ) de rebanadas de ajo mostrando que depende del MC debido a que conforme disminuye el MC el % $S_b$  incrementa. No hubo diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) entre los tratamientos evaluados (Tabla A.5). El comportamiento mostrado es similar a lo reportado por Tong y Lund (1990) debiéndose al endurecimiento de la superficie del material, ya que la pérdida de agua es acompañada por pérdida de presión interna, el tejido celular pierde volumen y se transforma más suave, esta presión es conocida como presión de turgor.

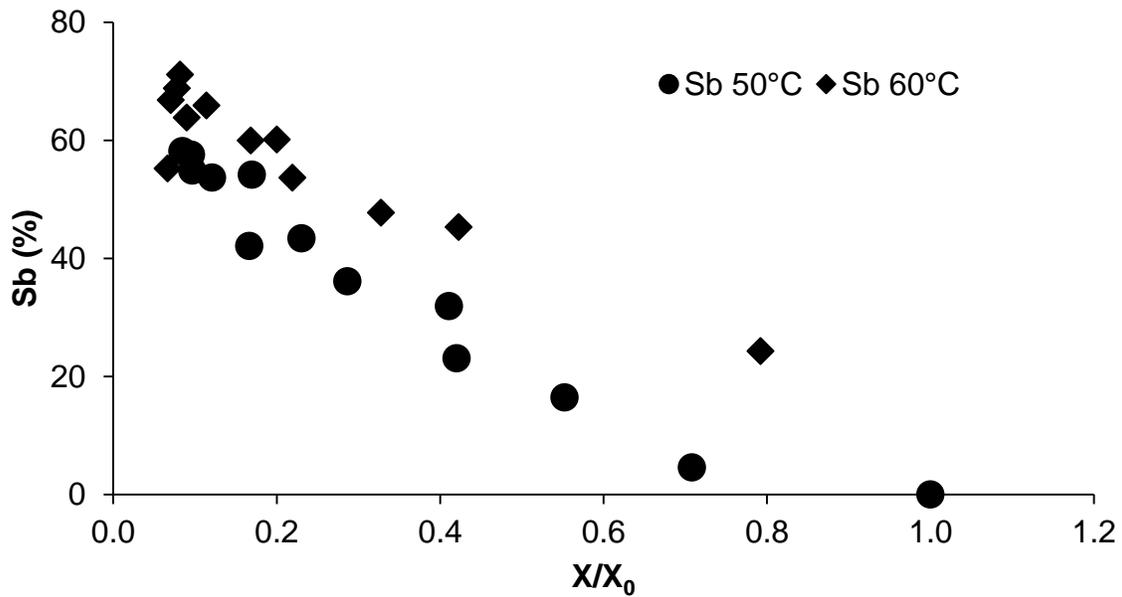


Figura 9 % Encogimiento en función del  $X/X_0$  durante el secado convectivo.

En la figura 10 se muestra el colapso ( $\delta$ ) de rebanadas de ajo y con los tres casos que considera Khalloufi *et al.* (2009), se observó la situación de un  $S_b$  parcial con el que se demuestra que el  $\delta$  depende del MC. No hubo diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) entre los tratamientos evaluados (Tabla A.6).

El comportamiento encontrado se debe a lo propuesto por Rahman *et al.* (2002) que la fuerza capilar es la principal fuerza responsable para colapsar y que el contrapeso de esta fuerza causa la formación de poros.

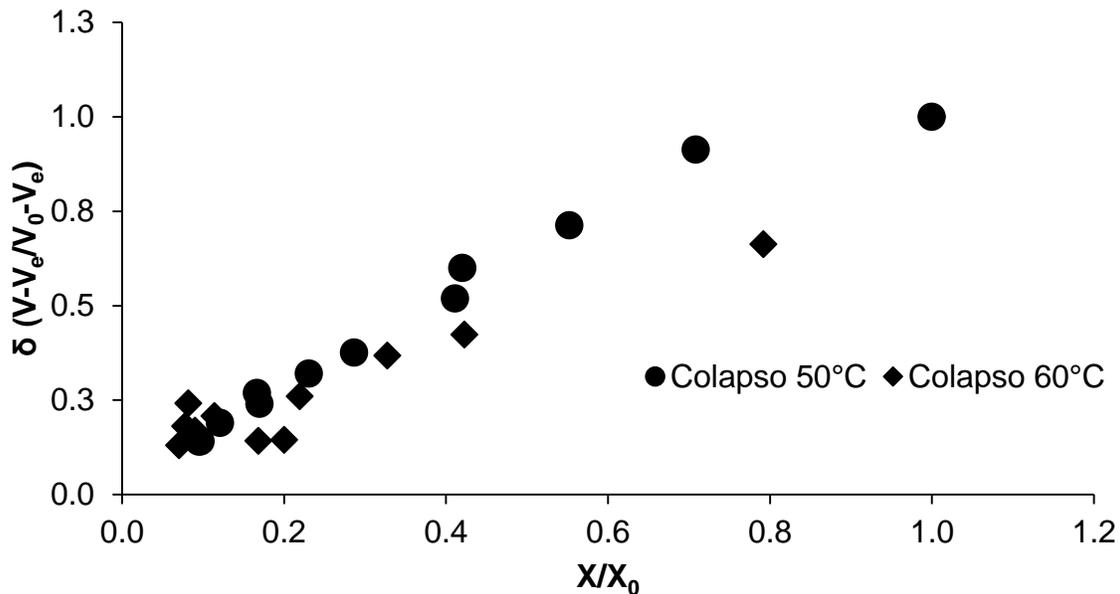


Figura 10 Colapso en función del  $X/X_0$  durante el secado convectivo.

En general, los productos de secado convectivo tienen baja  $\epsilon$  con una estructura final compacta y alteración celular. La remoción de agua es acompañada por encogimiento ( $S_b$ ) del material, resultando en un incremento de la  $\rho_b$  durante el secado (Sablani *et al.*, 2007). Por su parte, Wang y Brennan (1995) encontraron que el  $S_b$  afecta las propiedades físicas del material, tal como la densidad y la  $\epsilon$ .

#### 4.3. Concentración de alicina formada

En la figura 11 se observa la concentración de alicina formada (CAF) con respecto al  $X/X_0$ . En la etapa inicial del secado la CAF disminuye de manera pronunciada hasta un  $X/X_0 \approx 0.42$  para 50°C, seguido de un periodo estable donde se observa una mínima variación para ambas T. Se encontró diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) entre los tratamientos evaluados (Tabla A.1).

La alicina no se encuentra en el ajo intacto, pero su precursor aliina y la enzima alinasa sí, ubicándose en el citoplasma y la vacuola respectivamente. La formación de la alicina se lleva a cabo siempre y cuando se libere la alinasa y existan

condiciones óptimas de la reacción aliina-alinasa. Sin embargo, se perdería en el momento por la inestabilidad que esta presenta.

En las primeras etapas del proceso de secado el MC es alto favoreciendo las reacciones entre el precursor y la enzima que han sido expuestos en la superficie por efecto del corte. La formación de la alicina es resultado de la reacción de la aliina y la alinasa cuando se encuentran en condiciones apropiadas de MC, presencia de aire y temperatura (37-42°C) (Lawson, 1993).

La temperatura del material en esta primera etapa incrementa gradualmente ante el efecto de la T favoreciendo la temperatura óptima de la reacción.

Al final del proceso (t=3 h) el MC ya no es suficiente para actuar como medio de transporte de las moléculas del precursor y la enzima ni para participar en la reacción de formación de alicina. La estructura intacta del material mantiene a la aliina y la alinasa separados en el citoplasma y vacuola respectivamente lo que podría explicar la menor pérdida de CFA en esta etapa ( $X_{bh} \leq 0.42$ ) en comparación con la inicial ( $0.67 \geq X_{bh} \geq 0.42$ ).

La CFA es mayor a 60°C que a 50°C porque el aumento de la T, la pérdida del MC y la reducción de la presencia de aire logran disminuir la reacción aliina-alinasa que forman la alicina, ya que esta última es inestable y reactiva. A continuación se explicara el efecto de la T y del MC.

Durante el secado a 60°C hay mayor CAF porque al incrementar la T se reduce el tiempo de exposición de la alinasa durante el intervalo de temperatura óptima, reteniendo el mayor número de alinasa que da lugar a la formación de la alicina. También, altas T desactivan esta enzima evitando la pérdida de compuestos inestables (Chang *et al.*, 2006) lo cual se encontró en la segunda etapa para 60°C.

El secado disminuye el MC dependiendo principalmente de la T, de esta manera, a 60°C de T aumenta la velocidad de pérdida del MC, por lo cual una vez rebanado el ajo expone por menor tiempo la reacción aliina-alinasa a las condiciones apropiadas de MC para la formación de alicina. En efecto Albitar *et al.* (2011) demostraron que la disponibilidad de compuestos bioactivos es dependiente del contenido inicial de agua.

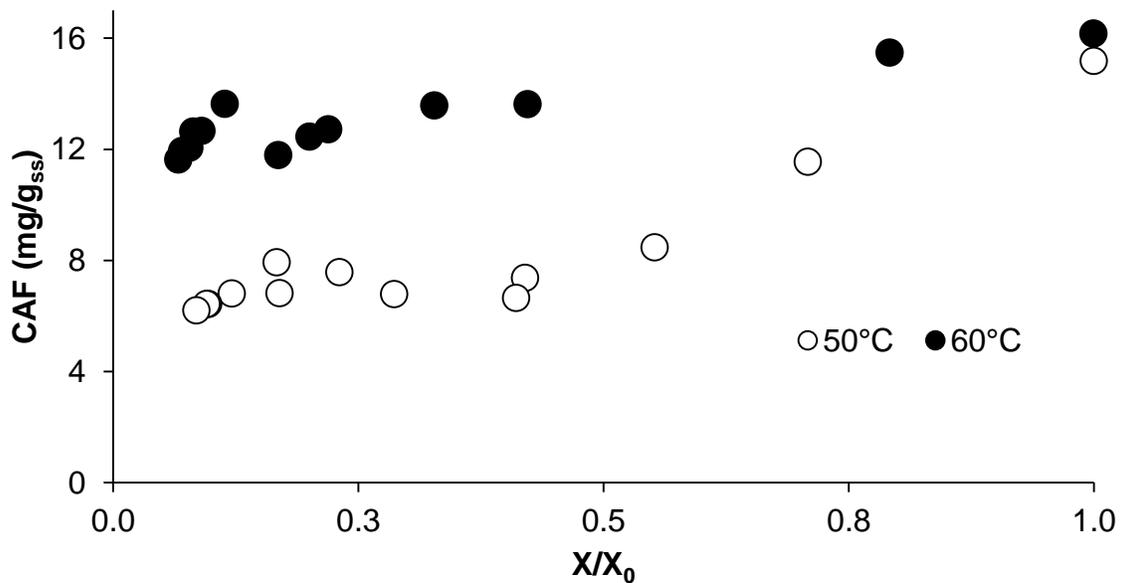


Figura 11. Evolución de la concentración de alicina durante el secado convectivo.

Por lo anterior, disminuir el tiempo de exposición de la alinasa y aumentar la velocidad de secado implicó mayor CFA a 60°C que a 50°C (Tabla 4). Lo cual coincide con lo encontrado por Lawson (1993) aunque no lo explica.

Tabla 4. Capacidad de formación de alicina después del secado

Temperatura (°C)	Alicina inicial (mg/g <sub>ss</sub> )	Alicina final (mg/g <sub>ss</sub> )	CFA (%)
50	15.183	6.197	<b>40.815</b>
60	16.167	11.634	<b>71.961</b>

#### 4.4. Propiedades estructurales y su relación con la alicina durante el secado convectivo

El trabajo aquí descrito involucró analizar la influencia de diferentes variables sobre la CFA. Las variables estudiadas fueron la T, el MC que se explicaron anteriormente y las propiedades estructurales. Alonzo-Macias *et al.* (2013) sugieren que ante un cambio en las propiedades estructurales pueden ser esperados cambios en los compuestos bioactivos del material. En la literatura revisada no hay trabajos disponibles sobre la relación entre las propiedades estructurales y la alicina.

Se encontró una fuerte relación inversa para la  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , el  $S_b$  y el  $\delta$ , y una débil relación de  $\varepsilon$  con respecto a la CFA (Tabla 5). Estos resultados son similares a los obtenidos por Franklin (1948) quien reporto una relación inversa entre la  $\rho_p$  y el número de átomos de hidrogeno en carbón; ninguna relación entre la  $\varepsilon$  y la reactividad de la carbonización.

**Tabla 5. Valores de los coeficientes de correlación para las propiedades estructurales y la CAF durante el secado convectivo**

Temperatura (°C)	$\rho_b$	$\rho_p$	$\varepsilon$	$S_b$	$\Delta$
	Coeficiente de correlación (r)				
50	-0.8	-0.7	0.3	-0.9	-0.9
60	-0.9	-0.9	0.1	-0.9	-0.9

Estudios recientes han demostrado que propiedades físicas como el colapso disminuyen la degradación de compuestos bioactivos al evitar la exposición del oxígeno en las reacciones de deterioro. Lawson (1993) menciona que la presencia de oxígeno es necesaria para la formación de alicina, por lo que a continuación se explicara el efecto de las propiedades estructurales

Se presentan dos etapas de comportamiento para la  $\rho_b$  (Figura 12), la  $\rho_p$  (Figura 13) y la CFA, que se distinguieron con un cambio de pendiente, la primera

etapa se encontró antes de que el material alcanzara una  $X/X_0 = 0.219$  y  $X/X_0 = 0.42$  a  $60^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$  respectivamente y la segunda etapa a partir de este  $X/X_0$  y hasta finalizar el secado.

En la primera etapa cuando la  $\rho_b$  incrementa la CAF disminuye. El decremento de la CAF es más lento a  $60^\circ\text{C}$  que a  $50^\circ\text{C}$ , acorde a la pendiente. Para ambas T en la segunda etapa aumenta rápidamente la  $\rho_b$  con una reducción mínima de la CFA. La estructura densa formada disminuye la penetración de oxígeno a través del sólido reduciendo la degradación de compuestos bioactivos (Harnkarnsujarit y Charoenrein, 2011) incrementando la estabilidad de la CFA. Estos resultados confirman que hay un efecto de la temperatura en la CFA.

El mismo comportamiento de  $\rho_b$  fue encontrado para  $\rho_p$ . Franklin (1949) sugiere que los cambios en densidad son relacionados a cambios en la composición química en materiales puros como el carbón. La matriz interna densa incrementa la estabilidad de la CFA.

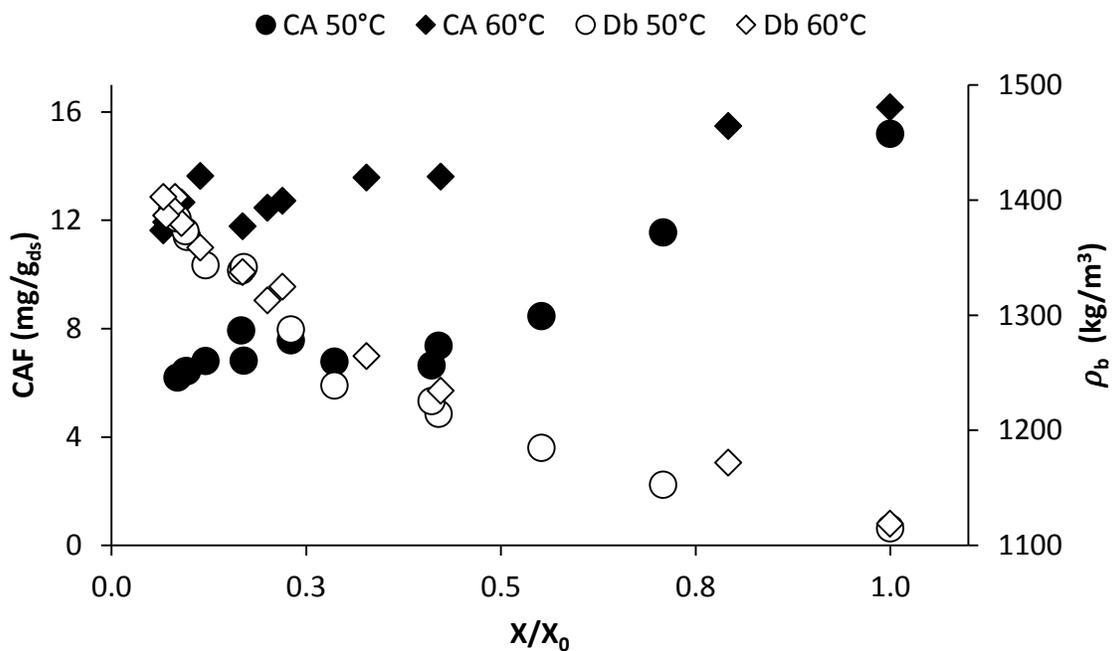


Figura 12. Concentración de alicina formada y densidad aparente vs  $X/X_0$  durante el secado convectivo

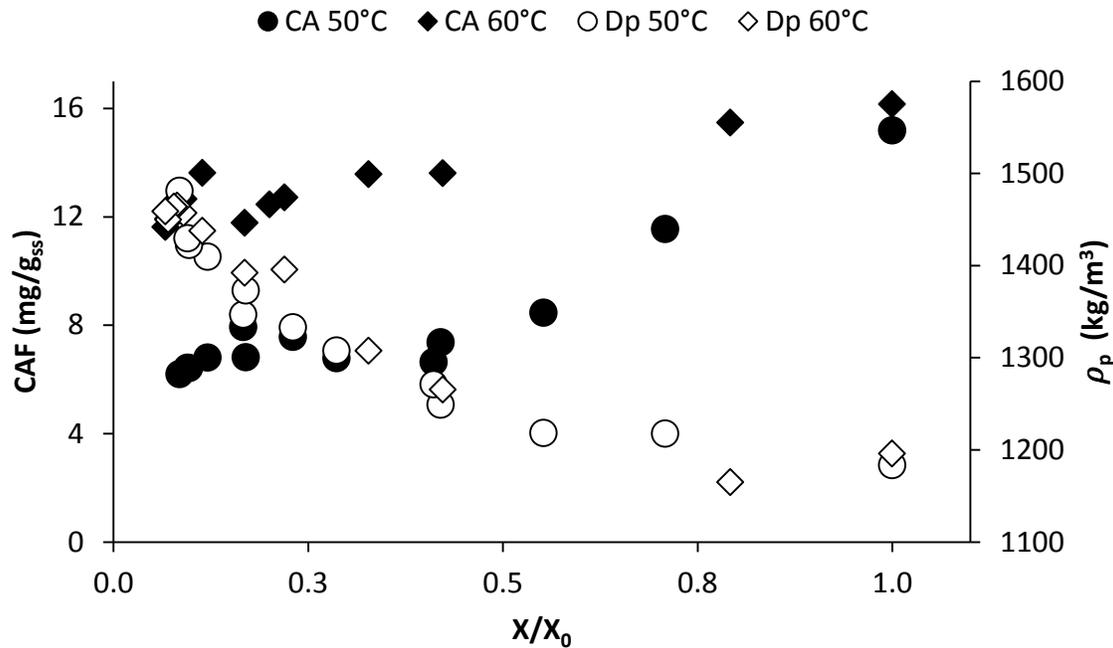


Figura 13. Concentración de alicina formada y densidad real vs  $X/X_0$  durante el secado convectivo

La pérdida de MC disminuye la  $\varepsilon$  y la CAF presentándose dos etapas de comportamiento para la CAF y no muy claros para la  $\varepsilon$ , la primera etapa alcanzó un  $X/X_0=0.219$  y  $X/X_0=0.42$  a  $60^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$  respectivamente y la segunda etapa hasta finalizar el secado (Figura 14).

En la primera etapa a  $60^\circ\text{C}$  la disminución de la  $\varepsilon$  es muy drástica y comienza a aumentar lentamente disminuyendo la CAF paulatinamente, mientras que a  $50^\circ\text{C}$  tanto la  $\varepsilon$  como la CAF disminuyen de la misma forma y más rápido que a  $60^\circ\text{C}$ . En la segunda etapa para ambas T la  $\varepsilon$  aumenta y disminuye con una reducción mínima de la CAF.

A  $60^\circ\text{C}$  la disminución de la CAF es menor cuando la  $\varepsilon$  es baja ya que hay menor superficie de exposición mientras que a  $50^\circ\text{C}$  cuando la  $\varepsilon$  es más alta se presenta mayor reducción de CAF porque la superficie de exposición también lo es. Por último, es importante mencionar que en la etapa final de secado aun cuando la  $\varepsilon$  aumenta y disminuye no afecta la CAF lo cual se debe a la alteración de las condiciones óptimas de la reacción aliina-alinasa.

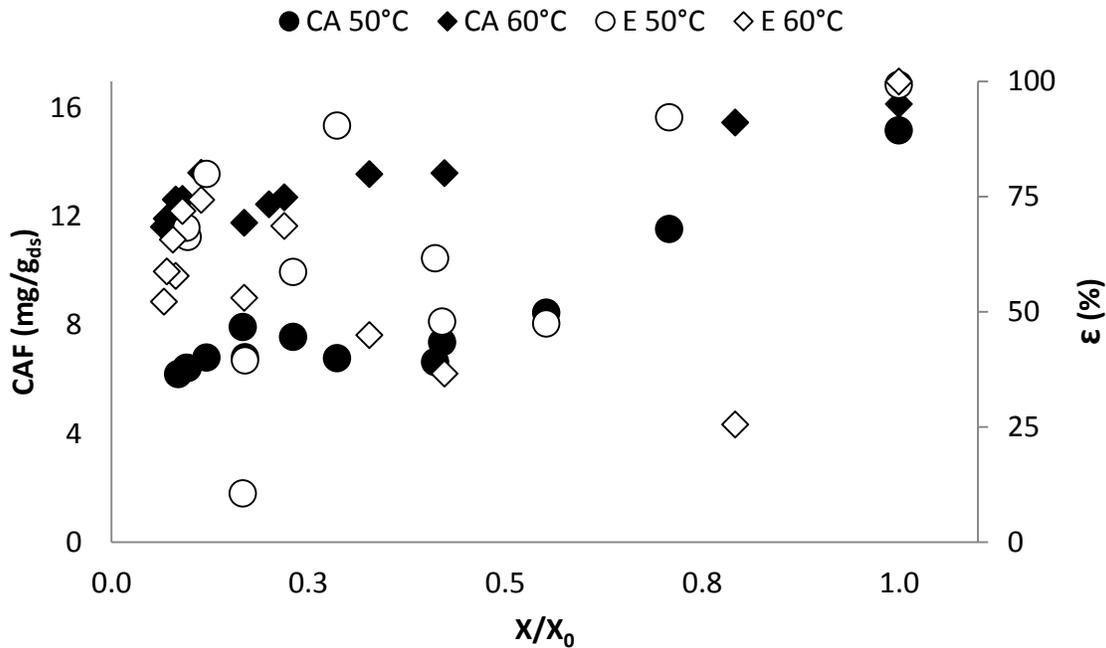


Figura 14. Concentración de alicina y porosidad vs  $X/X_0$  durante el secado convectivo

Al principio del secado hay mayor pérdida de agua que presencia de  $S_b$  (Figura 15), al aumentar el  $\delta$  rápidamente la CAF disminuye hasta alcanzar un  $X/X_0$  de 0.42 a 50°C observando un cambio de comportamiento después, mientras que a 60°C el  $\delta$  es mayor al principio del secado y la reducción de CAF menor que a 50°C hasta un  $X/X_0 = 0.219$  observando el mismo cambio de comportamiento (Figura 16).

Para la segunda etapa que es después del  $X/X_0$  mencionado el  $\delta$  para ambas T aumenta más lento que en la primera etapa siendo más alta a 60°C y no afecta la pérdida de CFA. El  $\delta$  a 60°C logra disminuir la velocidad de reacción aliina-alinasa cuando todavía existe suficiente MC para que se lleve a cabo la reacción, ya que crea una barrera contra la penetración de oxígeno necesaria para formar la alicina.

El mismo comportamiento del  $\delta$  fue encontrado para el  $S_b$  debido a que ambos consideran la reducción de volumen.

En este mismo esquema, el proceso de alimentos acelera la liberación de compuestos fenólicos constituyentes del  $\delta$  (Chang *et al.*, 2006). Un ejemplo de ello fue reportado por Harnkarnsujarit y Charoenrein (2011) en mango, donde el  $\delta$  disminuye la degradación de  $\beta$ -caroteno evitando el paso del oxígeno. Similar a lo encontrado en el presente trabajo ya que el oxígeno también actúa en la reacción aliina-alinasa y debido a que existe mayor  $\delta$  (expresa el encogimiento) a  $60^{\circ}\text{C}$  se preserva más la alicina.

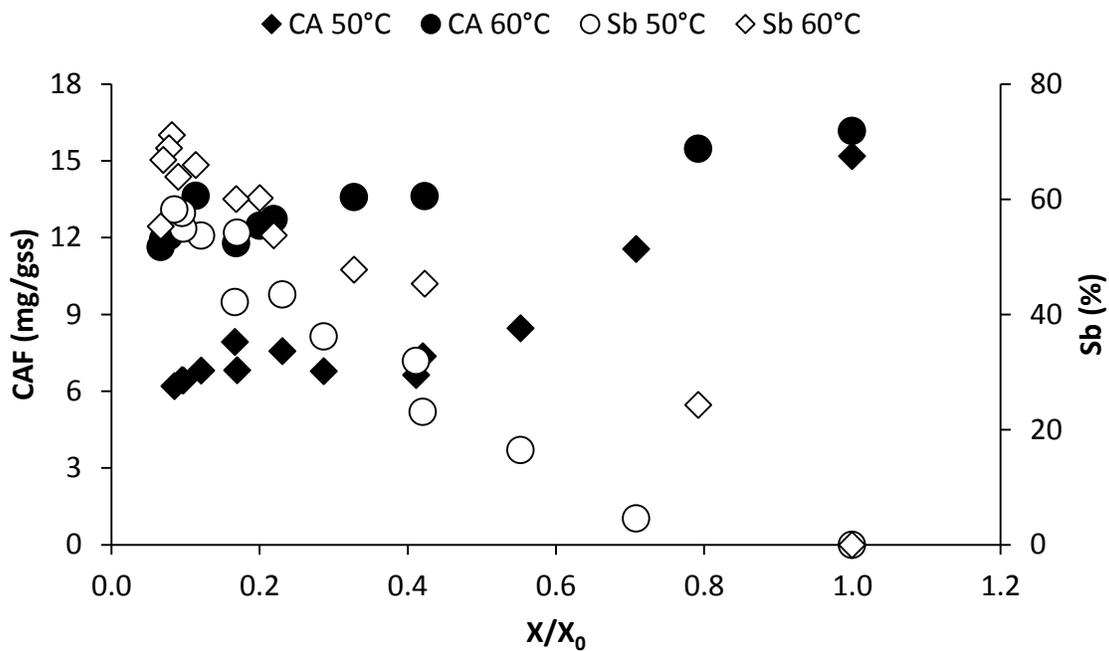


Figura 15. Concentración de alicina y encogimiento vs  $X/X_0$  durante el secado convectivo

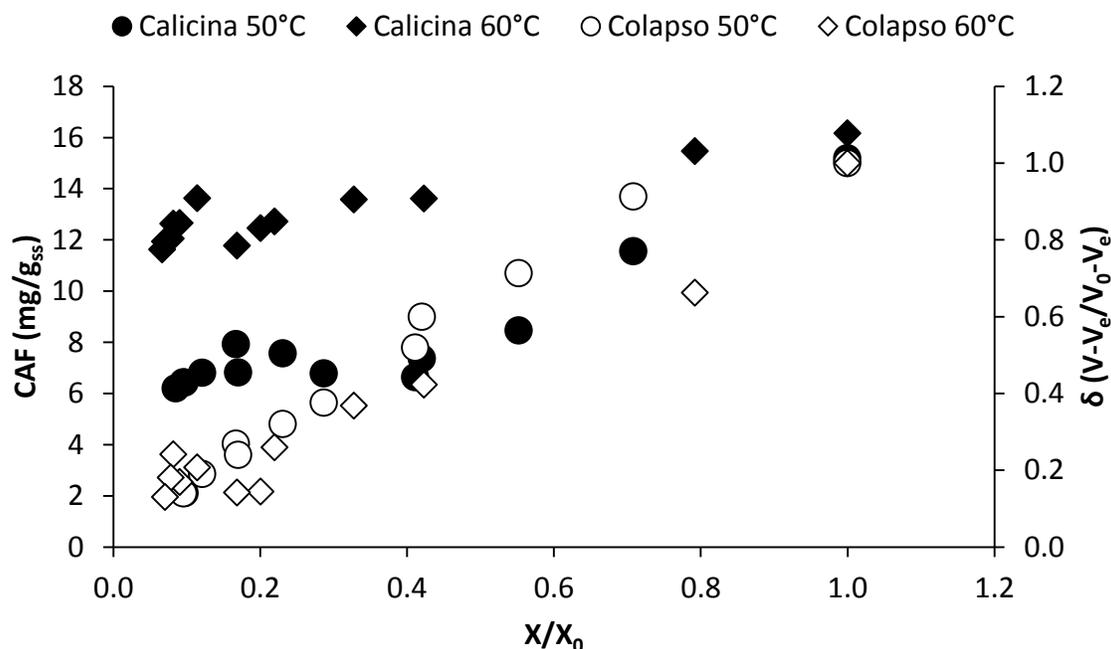


Figura 16. Concentración de alicina y colapso vs  $X/X_0$  durante el secado convectivo

Estos resultados indican que el contenido de compuestos bioactivos, la estructura y el arreglo celular de muestras al final del proceso de secado fueron diferentes que la muestra fresca. Se encontró que el cambio de las propiedades estructurales influye en la estabilidad del precursor y la enzima que contribuyen en la formación de la alicina, aunque previamente el efecto principal de la T actuó.

Esto es conforme a la opinión que las frutas procesadas tienen valor nutricional más bajo que los frutos frescos. Sin embargo, como se encontró la T de 60°C que afectan directamente las propiedades estructurales evitan la menor degradación posible del valor nutricional.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los cuatro tratamientos desarrollados en el CIIDIR IPN Unidad Oaxaca, para la determinación de las propiedades estructurales y la producción de alicina del ajo (*Allium sativum*. L.) proporcionaron datos básicos e importantes que para obtener la relación propiedades estructurales y concentración de alicina formada, y de esta manera mejor calidad del ajo seco, se concluye lo siguiente:

- Se encontró una buena correlación para la  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , el  $S_b$  y el  $\delta$ , mientras que para la  $\varepsilon$  una débil relación con respecto a la CAF de rebanadas de ajo durante el secado convectivo, de acuerdo a la correlación de Pearson.
- La temperatura de aire de secado de 60°C resulta favorable para preservar la alicina en hojuelas de ajo.
- Un punto crítico de MC fue encontrado donde la CAF se mantuvo constante aun cuando las propiedades estructurales sufrieron cambios importantes.
- La temperatura de 60°C y el aumento de la  $\rho_b$ , la  $\rho_p$ , el  $S_b$  y el  $\delta$ , así como la disminución de la  $\varepsilon$  reducen la pérdida de alicina.
- La  $\rho_p$  y la  $\rho_b$  presentaron un buen ajuste (RMSE<10%) para ambas T al modelo exponencial propuesto por Lozano *et al.* (1983) y al propuesto por López *et al.* (2013).

## RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuros trabajos realizar una comparación entre el secado convectivo y el secado al vacío para demostrar el efecto del oxígeno al formar alicina mediante la reacción aliina-alinasa.

Se sugiere que la relación entre las propiedades estructurales y la concentración de alicina se determinen a muestras de ajo de otras variedades o estados de madurez diferente al fisiológico para establecer una relación más adecuada.

Se recomienda comparar la concentración de alicina de ajo secado por convección forzada y ajo secado de manera natural.

Se recomienda medir la temperatura interna y de la superficie durante el secado convectivo de rebanadas de ajo para demostrar la inactivación de la enzima alinasa.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aguilera, J. M., & Stanley, D. W. (1999). Simultaneous heat and mass transfer: dehydration. *Microstructural principles of food processing and engineering*, 373-407.
- Albitar, N., Mounir, S., Besombes, C., & Allaf, K. (2011). Improving the drying of onion using the instant controlled pressure drop technology. *Drying Technology*, 29(9), 993-1001.
- Alonzo-Macías, M., Cardador-Martínez, A., Mounir, S., Montejano-Gaitán, G., & Allaf, K. (2013). Comparative study of the effects of drying methods on antioxidant activity of dried strawberry (Fragaria var. Camarosa). *Journal of Food Research*, 2(2), p92.
- Ankri, S., & Mirelman, D. (1999). Antimicrobial properties of allicin from garlic. *Microbes and infection*, 1(2), 125-129.
- AOAC International. (2005). *Official methods of analysis of AOAC International*. AOAC International.
- Badui Dergal, S. (2006). Química de los alimentos. 4ta. Edición. Editorial Pearson.
- Banga, J. R., & Singh, R. P. (1994). Optimization of air drying of foods. *Journal of Food Engineering*, 23(2), 189-211.
- Bellows, R. J., & King, C. J. (1973). Product collapse during freeze drying of liquid foods. In *AIChE Symp. Ser* (Vol. 69, No. 132, pp. 33-41).
- Bhagyalakshmi, N., Thimmaraju, R., Venkatachalam, L., Murthy, K. C., & Sreedhar, R. V. (2005). Nutraceutical applications of garlic and the intervention of biotechnology. *Critical reviews in food science and nutrition*, 45(7-8), 607-621.
- Boukouvalas, C. J., Krokida, M. K., Maroulis, Z. B., & Marinos-Kouris, D. (2006). Effect of material moisture content and temperature on the true density of foods. *International Journal of Food Properties*, 9(1), 109-125.
- Boukouvalas, C. J., Krokida, M. K., Maroulis, Z. B., & Marinos-Kouris, D. (2006). Density and porosity: Literature data compilation for foodstuffs. *International journal of food properties*, 9(4), 715-746.
- Cañizares, P., Gracia, I., Gómez, L. A., García, A., de Argila, C. M., Boixeda, D., & de Rafael, L. (2004). Thermal Degradation of Allicin in Garlic Extracts and Its Implication on the Inhibition of the in-Vitro Growth of Helicobacter pylori. *Biotechnology progress*, 20(1), 32-37.
- Cavallito, C. J., & 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.
- Chang, C. H., Lin, H. Y., Chang, C. Y., & Liu, Y. C. (2006). Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 478-485.
- Colina, M. L. I., (2010). *Deshidratacion de alimentos*. México: Trillas.
- Comité Nacional Sistema Producto Ajo, (2013). *Noticias Abril 2013*. Available at: <http://www.conajo.com.mx/.cm4all/iproc.php/Conajo%20Files/2013/abril%202013.2.pdf?cdp=a>.

- Cui, Z. W., Xu, S. Y., & Sun, D. W. (2003). Dehydration of garlic slices by combined microwave-vacuum and air drying. *Drying Technology*, 21(7), 1173-1184.
- FAO, (2013). *Secado de granos: natural, solar y a bajas temperaturas*. Available at: <http://www.fao.org/docrep/x5058S/x5058S05.htm>
- Gascón, A. A., (2011). Estudio de procesos de deshidratación industrial de ajo con la finalidad de preservar alicina como principio bioactivo. *Tesis de Grado Licenciatura*. Mendoza.
- Franklin, R. E. (1948). A note on the true density, chemical composition and structure of coals and carbonized coals. *Fuel*, 27(2), 46-49.
- Freeman, B. L., Eggett, D. L., & Parker, T. L. (2010). Synergistic and antagonistic interactions of phenolic compounds found in navel oranges. *Journal of food science*, 75(6), C570-C576.
- Gómez, N. G., (2008). *Cinéticas de Acido Piruvico durante el proceso de secado constante y variable del Ajo*. IPN, Oaxaca, México, 11-16.
- Gonzalez, R. E., Burba, J. L., & Camargo, A. B. (2013). A physiological indicator to estimate allicin content in garlic during storage. *Journal of Food Biochemistry*, 37(4), 449-455.
- Harnkarnsujarit, N., & Charoenrein, S. (2011). Influence of collapsed structure on stability of  $\beta$ -carotene in freeze-dried mangoes. *Food Research International*, 44(10), 3188-3194.
- Hussain, M. A., Rahman, M. S., & Ng, C. W. (2002). Prediction of pores formation (porosity) in foods during drying: generic models by the use of hybrid neural network. *Journal of Food Engineering*, 51(3), 239-248.
- Iberl, B., Winkler, G., Müller, B., & Knobloch, K. (1990). Quantitative Determination of Allicin and Alliin from Garlic by HPLC\*. *Planta Medica*, 56(3), 320-326.
- Jones, M. G., Hughes, J., Tregova, A., Milne, J., Tomsett, A. B., & Collin, H. A. (2004). Biosynthesis of the flavour precursors of onion and garlic. *Journal of Experimental Botany*, 55(404), 1903-1918.
- Karathanos, V. T., & Saravacos, G. D. (1993). Porosity and pore size distribution of starch materials. *Journal of food engineering*, 18(3), 259-280.
- Karel, M. (1988). Optimizing the heat sensitive materials in concentration and drying. In *Preconcentration and drying of food materials: Thijssen Memorial Symposium: proc of the International Symposium on Preconcentration and Drying of Foods, Eindhoven, The Netherlands, Nov 5-6, 1987/edited by S. Bruin*. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- Krest, I., & Keusgen, M. (1999). Quality of herbal remedies from *Allium sativum*: differences between alliinase from garlic powder and fresh garlic. *Planta medica*, 65(2), 139-143.
- Krokida, M. K., Zogzas, N. P., & Maroulis, Z. B. (1997). Modelling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. *International journal of food science & technology*, 32(6), 445-458.
- Krokida, M. K., & Maroulis, Z. B. (1997). Effect of drying method on shrinkage and porosity. *Drying technology*, 15(10), 2441-2458.

- Krokida, M., & Maroulis, Z. (2000). Quality changes during drying of food materials. *Drying technology in agriculture and food sciences*, 61-106.
- Lanzotti, V. (2006). The analysis of onion and garlic. *Journal of Chromatography A*, 1112(1), 3-22.
- Lawson, L. D. (1993). Bioactive organosulfur compounds of garlic and garlic products: role in reducing blood lipids. In *ACS symposium series (USA)*.
- Lawson, L. D., Wood, S. G., & Hughes, B. G. (1991). HPLC analysis of allicin and other thiosulfinates in garlic clove homogenates. *Planta medica*, 57(3), 263-270.
- Leitao, C., Marchioni, E., Bergaentzlé, M., Zhao, M., Didierjean, L., Taidi, B., & Ennahar, S. (2011). Effects of processing steps on the phenolic content and antioxidant activity of beer. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(4), 1249-1255.
- Lopez, O. A., (2011). *Secado convectivo de ajo (Allium Sativum L.) con condiciones variables de operacion.*, Oaxaca, México. Tesis Doctoral.
- López-Ortiz, A., Rodríguez-Ramírez, J., & Méndez-Lagunas, L. L. (2013). Effects of Drying Air Temperature on the Structural Properties of Garlic Evaluated During Drying. *International Journal of Food Properties*, 16(7), 1516-1529.
- Lozano, J. E., Rotstein, E., & Urbicain, M. J. (1983). Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. *Journal of Food Science*, 48(5), 1497-1502.
- Lozano, J. E., Rotstein, E., & Urbicain, M. J. (1980). Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. *Journal of Food Science*, 45(5), 1403-1407.
- Madamba, P. S., Driscoll, R. H., & Buckle, K. A. (1994). Shrinkage, density and porosity of garlic during drying. *Journal of Food Engineering*, 23(3), 309-319.
- Martynenko, A. (2008). The system of correlations between moisture, shrinkage, density, and porosity. *Drying technology*, 26(12), 1497-1500.
- Miron, T., Shin, I., Feigenblat, G., Weiner, L., Mirelman, D., Wilchek, M., & Rabinkov, A. (2002). A spectrophotometric assay for allicin, alliin, and alliinase (alliin lyase) with a chromogenic thiol: reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfinates. *Analytical biochemistry*, 307(1), 76-83.
- Mohsenin, N. N. (1980). Thermal properties of foods and agricultural materials. *New York. USA*.
- Pezzutti, A., & Crapiste, G. H. (1997). Sorptional equilibrium and drying characteristics of garlic. *Journal of food Engineering*, 31(1), 113-123.
- Potter, N. N., & Hotchkiss, J. H. (1995). Food dehydration and concentration. In *Food science* (pp. 200-244). Springer US.
- Prochile, (2011). *Información Comercial*. Available at: [www.prochile.cil](http://www.prochile.cil)
- Rabinkov, A., Zhu, X. Z., Grafi, G., Galili, G., & Mirelman, D. (1994). Alliin lyase (Alliinase) from garlic (*Allium sativum*). Biochemical characterization and cDNA cloning. *Applied biochemistry and biotechnology*, 48(3), 149-171.

- Ratti, C., Araya-Farias, M., Mendez-Lagunas, L., & Makhlof, J. (2007). Drying of garlic (*Allium sativum*) and its effect on allacin retention. *Drying technology*, 25(2), 349-356.
- Rodríguez, R. J., Méndez, L. L., Martínez, A. C., & Diego, N. F. (2001). A closed loop tunnel for drying kinetics research. In *Inter-American Drying Conference, Boca del Río Veracruz, México* (pp. 499-504).
- Sacilik, K., & Unal, G. (2005). Dehydration characteristics of Kastamonu garlic slices. *Biosystems engineering*, 92(2), 207-215.
- Schwimmer, S., & Weston, W. J. (1961). Onion flavor and odor, enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 9(4), 301-304.
- Selim, K., Tsimidou, M., & Biliaderis, C. G. (2000). Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. *Food Chemistry*, 71(2), 199-206.
- Sereno, A. M., & Medeiros, G. L. (1990). A simplified model for the prediction of drying rates for foods. *Journal of food engineering*, 12(1), 1-11.
- Serris, G. S., & Biliaderis, C. G. (2001). Degradation kinetics of beetroot pigment encapsulated in polymeric matrices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(8), 691-700.
- Sharma, G. P., & Prasad, S. (2001). Drying of garlic (*Allium sativum*) cloves by microwave-hot air combination. *Journal of Food Engineering*, 50(2), 99-105.
- SIAP, (2006). *Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, con la Información de las Delegaciones de la SAGARPA en los Estados*. Available at: <http://www.sagarpa.gob.mx/subagri/info/da/pa/boletin/bolinfo.swf>
- Song, K., & Milner, J. A. (2001). The influence of heating on the anticancer properties of garlic. *The Journal of nutrition*, 131(3), 1054S-1057S.
- Talla, A., Puiggali, J. R., Jomaa, W., & Jannot, Y. (2004). Shrinkage and density evolution during drying of tropical fruits: application to banana. *Journal of Food Engineering*, 64(1), 103-109.
- Vázquez-Barrios, M. E., López-Echevarría, G., Mercado-Silva, E., Castaño-Tostado, E., & León-González, F. (2006). Study and prediction of quality changes in garlic cv. Perla (*Allium sativum* L.) stored at different temperatures. *Scientia horticulturae*, 108(2), 127-132.
- Wojdyło, A., Figiel, A., & Oszmiański, J. (2009). Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1337-1343.
- Zogzas, N. P., Maroulis, Z. B., & Marinou-Kouris, D. (1994). Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. *Drying technology*, 12(7), 1653-1666.

## ANEXOS

### Lista de anexos

Anexo A.	Análisis de varianza de la temperatura sobre las propiedades evaluadas.....	60
Anexo B.	Coefficientes RMSD y $R^2$ entre las propiedades estructurales y las ecuaciones propuestas por Lozano <i>et al.</i> (1983) y López <i>et al.</i> (2013).....	62
Anexo C.	Curva de calibración para el ácido pirúvico.....	62
Anexo D.	Promedio y desviación estándar de las variables respuesta.....	63

#### A. Análisis de varianza de la temperatura sobre las propiedades evaluadas

Tabla A.1 Análisis de varianza de la concentración de alicina formada de rebanadas de ajo secado a temperatura constante de 50°C y 60°C.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	408.700	1.000	408.700	35.182	0.000*	4.034
Error	580.842	50.000	11.617			
Total	989.541	51.000				

Tabla A.2 Análisis de varianza de la densidad aparente de rebanadas de ajo secado a temperatura constante de 50°C y 60°C.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	20987.853	1.000	20987.853	2.530	0.118	4.034
Error	414827.343	50.000	8296.547			
Total	435815.196	51.000				

Tabla A.3 Análisis de varianza de la densidad real de rebanadas de ajo secado a temperatura constante de 50°C y 60°C.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	27737.402	1.000	27737.402	2.575	0.115	4.043
Error	517065.552	48.000	10772.199			
Total	544802.954	49.000				

Tabla A.4 Análisis de varianza de la porosidad de rebanadas de ajo secado a temperatura constante de 50°C y 60°C.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	0.001	1.000	0.001	2.030	0.162	4.098
Error	0.011	38.000	0.000			
Total	0.012	39.000				

Tabla A.5 Análisis de varianza del encogimiento de rebanadas de ajo secado a temperatura constante de 50°C y 60°C.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	1963.787	1.000	1963.787	4.012	0.051	4.034
Error	24472.01	50.000	489.44			
Total	26435.796	51.000				

Tabla A.6 Análisis de varianza del colapso de rebanadas de ajo secado a temperatura constante de 50°C y 60°C.

<i>Fuente de variación</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Temperatura	0.007	1.000	0.007	0.077	0.782	4.057
Error	3.924	45.000	0.087			
Total	3.931	46.000				

## B. Coeficientes RMSD y R<sup>2</sup> de ajuste

Tabla B.1 Propiedades estructurales evaluadas con %RMSD y R<sup>2</sup> con respecto a modelos bibliográficos.

T (°C)	Propiedades estructurales	RMSD (%)		R <sup>2</sup>	
		Lozano <i>et al.</i> (1983)	López <i>et al.</i> (2013)	Lozano <i>et al.</i> (1983)	López <i>et al.</i> (2013)
50	Densidad aparente	5.5	9.7	0.94	0.40
	Densidad real	3.6	10.6	0.80	0.60
	Porosidad	300	636	0.002	0.10
60	Densidad aparente	6.6	11	0.96	0.96
	Densidad real	4.9	3.9	0.89	0.96
	Porosidad	165	335	0.005	0.003

## C. Curva de calibración para el ácido pirúvico

Tabla C.1 Datos para elaborar la curva de calibración

Concentración μmol/mL	Promedio de absorbancia	Desviación estándar
0.010	0.005	0.011
0.025	0.019	0.024
0.050	0.048	0.017
0.075	0.074	0.033
0.100	0.096	0.078
0.150	0.134	0.009
0.200	0.196	0.027
0.250	0.254	0.002

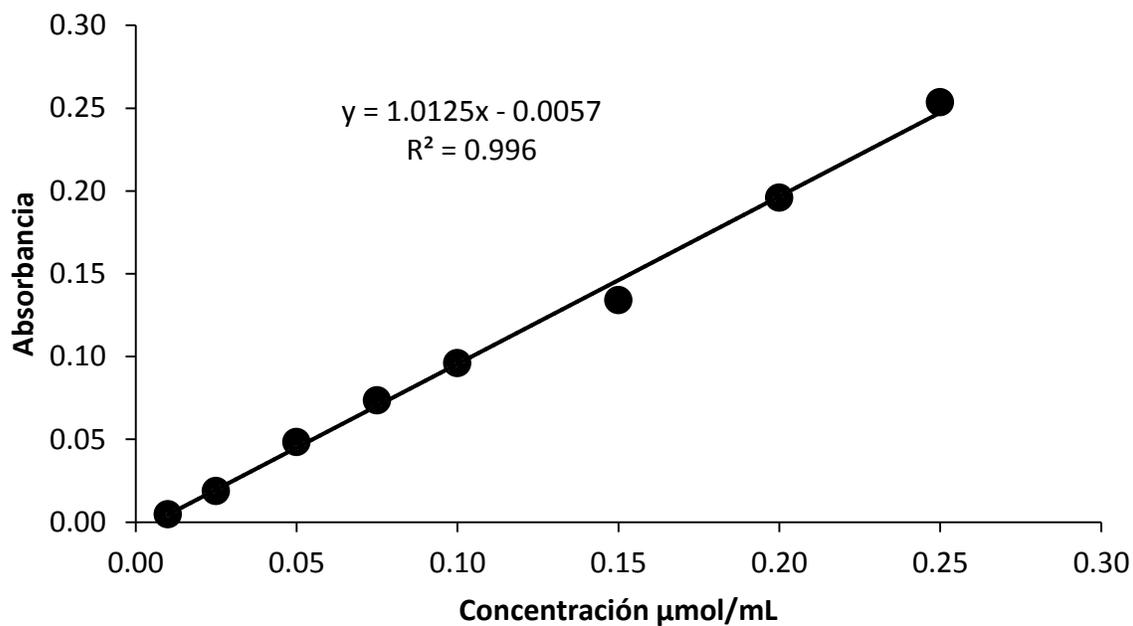


Figura 17. Curva de calibración del ácido pirúvico

#### D. Promedio y desviación estándar de las variables respuesta

Tabla D.1 Promedio de los valores obtenidos a 50°C

t	CAF	$\rho_b$	$\rho_p$	$\varepsilon$	$S_b$	$\Delta$
(min)	(mg alicina/g <sub>ss</sub> )	(kg/m <sup>3</sup> )	(kg/m <sup>3</sup> )	Adimensional		
0	15.183	1114.769	1183.402	0.058	0	1.000
15	11.552	1152.541	1217.614	0.053	4.585	0.913
30	8.461	1184.773	1218.315	0.028	16.456	0.713
45	7.371	1214.209	1248.901	0.028	23.099	0.600
60	6.640	1225.186	1271.004	0.036	31.935	0.519
75	6.778	1238.803	1307.771	0.052	36.143	0.376
90	7.567	1287.305	1333.023	0.034	43.433	0.320
105	7.926	1338.577	1346.797	0.006	42.115	0.269
120	6.820	1341.678	1373.099	0.046	54.171	0.240
135	6.809	1343.356	1409.471	0.046	53.684	0.190
150	6.423	1367.841	1422.466	0.038	54.903	0.140
165	6.431	1372.891	1429.525	0.040	57.607	0.140
180	6.197	1383.732	1481.077	0.066	58.205	0

Tabla D.2 Desviación estándar de los valores obtenidos a 50°C

t	CAF	$\rho_b$	$\rho_p$	$\varepsilon$	$S_b$	$\delta$
(min)	(mg alicina/g <sub>ss</sub> )	(kg/m <sup>3</sup> )	(kg/m <sup>3</sup> )	Adimensional		
0	1.759	16.663	29.422	0.038	0	0
15	5.206	15.035	0.519	0.013	28.563	0.494
30	2.945	1.419	6.799	0.004	13.657	0.244
45	2.514	9.002	15.544	0.005	10.068	0.186
60	1.675	2.404	34.228	0.024	4.643	0.098
75	0.283	36.889	58.728	0.014	9.812	0.190
90	1.447	6.591	37.135	0.022	11.250	0.168
105	2.581	18.633	19.254	0	24.830	0.451
120	0.018	18.249	27.385	0.032	12.572	0.248
135	1.084	1.911	50.715	0.033	0.055	0.030
150	1.067	6.856	6.530	0.001	13.986	0.272
165	1.002	9.738	8.946	0.013	2.391	0.075
180	1.259	3.908	28.719	0.015	1.967	0

Tabla D.3 Promedio de los valores obtenidos a 60°C

t	CAF	$\rho_b$	$\rho_p$	$\varepsilon$	$S_b$	$\delta$
(min)	(mg alicina/g <sub>ss</sub> )	(kg/m <sup>3</sup> )	(kg/m <sup>3</sup> )	Adimensional		
0	16.167	1118.992	1196.271	0.074	0	1
15	15.477	1171.837	1165.251	0.038	24.308	0.663
30	13.617	1234.334	1265.693	0.054	45.346	0.424
45	13.578	1264.576	1307.873	0.033	47.796	0.369
60	12.720	1316.123	1395.658	0.051	53.720	0.260
75	12.459	1312.871	1411.941	0.048	60.177	0.145
90	11.786	1337.535	1392.391	0.039	60.020	0.143
105	13.631	1358.682	1437.856	0.055	65.920	0.208
120	12.659	1379.886	1457.233	0.053	63.879	0.169
135	12.635	1402.663	1465.372	0.043	71.147	0.242
150	12.052	1392.995	1464.203	0.049	68.857	0.181
165	11.939	1386.486	1450.127	0.043	66.854	0.130
180	11.634	1402.559	1459.009	0.039	55.270	0

Tabla D.4 Desviación estándar de los valores obtenidos a 60°C

t	CAF	$\rho_b$	$\rho_p$	$\varepsilon$	$S_b$	$\Delta$
(min)	(mg alicina/g <sub>SS</sub> )	(kg/m <sup>3</sup> )	(kg/m <sup>3</sup> )	Adimensional		
0	1.047	15.966	0	0	0	0
15	1.099	25.882	101.193	0.027	10.362	0.133
30	4.211	34.561	92.125	0.038	15.083	0.378
45	3.864	42.969	23.032	0.016	13.868	0.362
60	5.825	38.043	43.015	0.009	8.444	0.031
75	4.087	43.939	143.804	0.096	3.518	0.073
90	3.130	25.041	42.804	0.012	3.473	0.074
105	3.442	19.760	32.110	0.007	5.258	0.246
120	4.574	39.307	13.390	0.018	4.035	0.219
135	4.898	3.822	7.262	0.007	5.027	0.071
150	6.704	12.847	6.911	0.013	3.108	0.100
165	3.309	29.498	28.857	0.039	1.634	0.123
180	2.727	2.319	17.004	0.013	6.915	0