

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1 El agua y la estabilidad de los alimentos

Un alimento nunca se considera aislado pues siempre hay algo que lo rodea, como el aire o un líquido de gobierno. La relación alimento-entorno es lo que hace precisamente que consideremos a un alimento como un sistema, mismo que no permanece fijo sino que va cambiando con el tiempo, pues el alimento evoluciona con el ambiente que tiene alrededor. Como el componente mayoritario de los alimentos es agua, habrá una transferencia de este compuesto del alimento al entorno o viceversa, pudiendo afectar la seguridad del mismo, la estabilidad, la calidad y las propiedades físicas (Martínez *et al.*, 2000).

4.1.1 Estructura del agua

La mayoría de las reacciones que ocurren durante el almacenamiento de alimentos, como oxidación de lípidos, degradación enzimática y la reacción de Maillard tienen una explicación relacionada con la estructura del agua. El estado del agua en alimentos resulta de la estructura de la molécula de agua y sus interacciones con los demás constituyentes del alimento. La configuración espacial de la molécula de agua es bien conocida y tiene la forma de un tetraedro regular. Dentro del sólido está un átomo de oxígeno y en las esquinas hay cargas parciales. Los átomos de hidrógeno están en esquinas con carga positiva y en la esquina restante hay dos órbitas de electrones pares. Las cargas parciales dan lugar a interacciones entre las moléculas vecinas.

Las interacciones entre moléculas de agua y solutos se conocen como hidratación. La hidratación de pequeños no electrolitos y biopolímeros se considera generalmente como hidrofílica. Compuestos no polares y compuestos polares que contienen grupos apolares interactúan con el agua y reducen su grado de libertad, lo que resulta en una cierta estabilización de las moléculas del agua en el espacio y el líquido adquiere una estructura similar a la de un sólido. Este fenómeno se llama hidratación hidrofóbica. Las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas dan lugar a la formación de estructuras donde las partículas del agua son diferentes a las del agua suelta pues las propiedades físicas cambian. Estas interacciones pueden ayudar a entender el comportamiento de los

alimentos hacia el vapor de agua durante su conservación, ya que la sorción de dicho vapor por los alimentos depende de la organización de las moléculas de agua cercanas a las interfases de sólido, siendo más organizadas las moléculas cercanas a los sitios de adsorción en la superficie del sólido.

Para prolongar la vida de anaquel de los alimentos es entonces necesario reforzar los puentes de hidrógeno del agua y reducir su movilidad, lo que puede ser alcanzado a través de la formulación del producto y control del tipo de hidratación, estableciendo curvas de sorción de agua. También resulta útil conocer el historial térmico del producto para poder interpretar el cambio en la movilidad del agua (Lewicki, 2004; Mathlouthi, 2001).

4.1.2 Contenido de agua

El contenido de agua de un alimento o humedad se refiere, en general, a toda el agua de manera global. Sin embargo, en los tejidos animal y vegetal el agua no está uniformemente distribuida debido a complejos hidratados que se establecen con proteínas, hidratos de carbono y otros constituyentes. Esta situación de distribución heterogénea de agua también se presenta en alimentos procesados debido a que sus componentes se encuentran en diferentes formas de dispersión. Lo anterior lleva a que el agua en los alimentos se encuentre en diferentes estados energéticos, lo que significa que no toda el agua tiene las mismas propiedades fisicoquímicas.

El término “contenido de agua” no informa por sí solo de la naturaleza de esta agua, ya que el agua puede ser “agua libre” o “agua ligada”. Aunque no hay una definición exacta para estas dos fracciones, se considera que el agua ligada es aquella proporción que está fuertemente unida al alimento por medio de puentes de hidrógeno y no congela a -20°C, por lo que también se llama “agua no congelable”, mientras que el agua libre o “agua congelable” es el agua que tiene movilidad y está disponible para participar en reacciones de deterioro de los alimentos. El contenido de agua de los alimentos es uno de los factores individuales que más influye en su alterabilidad, aunque alimentos con el mismo contenido en agua pueden sufrir un proceso de alteración diferente y tener distintas vidas de anaquel, ya que su estabilidad está en función de la actividad de agua (Badui, 2006).

4.1.3 Actividad de agua

La actividad de agua (a_w) es una de las herramientas más importantes en la predicción de la estabilidad de los alimentos. La velocidad de muchos cambios deteriorativos se ha relacionado con este parámetro, ya que determina el agua que en un determinado momento se encuentra disponible para el crecimiento microbiano y el progreso de diferentes reacciones químicas y bioquímicas.

La actividad de agua se define como la relación entre la presión de vapor de agua de un producto y la presión de vapor del agua pura, a la misma temperatura, por tanto, la actividad de agua se usa para caracterizar el estado de equilibrio del agua en una matriz alimenticia que iguala la presión de vapor relativa de equilibrio (PVR) del agua en la atmósfera circundante. Para alcanzar el equilibrio, habrá una transferencia de masa de agua del alimento al entorno o viceversa hasta llegar a dicho equilibrio, donde los valores de a_w deben ser iguales en ambas fases a temperatura y presión constante (Roos, 1995).

Mientras más alta sea la a_w y más se acerque a 1.0, que es la del agua pura, mayor será su inestabilidad. Por el contrario, los alimentos estables a temperatura ambiente (excepto los tratados térmicamente y comercialmente estériles, como los enlatados), tienen a_w baja. Se ha demostrado que la a_w es un factor clave para el crecimiento microbiano, producción de toxinas y resistencia al calor de los microorganismos. En general, el límite inferior de actividad de agua para el crecimiento microbiano es 0.90 de la mayoría de las bacterias, 0.87 para la mayoría de las levaduras y 0.80 para la mayoría de los hongos. Es posible que un alimento tenga dos componentes, uno con 15% y otro con 25% de humedad y la transferencia se haga del menor al mayor debido a sus distintas a_w , y no con base en sus humedades (Badui, 2006).

4.1.4 Tipos de alimento en función del contenido de agua

Los alimentos no son homogéneos ni están constituidos por una única fase, ya que tienen varias fases no miscibles y cada fase tiene una determinada composición. Dependiendo de su contenido de agua se clasifican en “alimentos húmedos”, “alimentos de humedad intermedia” y “alimentos secos”. Los alimentos húmedos y de humedad intermedia son considerados como disoluciones debido a la gran cantidad de agua que presentan (superior al 25%), pues en ellos la fase líquida o acuosa, constituida por el agua y los solutos disueltos en ella, es mayor que la fase sólida, formada por los sólidos insolubles o inertes. Los

alimentos de humedad intermedia tienen una actividad de agua de 0.65 a 0.86 y los alimentos húmedos una a_w superior a 0.86. En ellos sólo se consideran las interacciones agua-solutos, despreciando las interacciones agua-sustrato insoluble. En los alimentos secos o de baja humedad el fenómeno de interacción más importante es la adsorción agua-sustrato, ya que en este caso la fase sólida es mayor que la fase líquida, siendo la humedad de estos productos inferior al 25%.

Los alimentos secos están inicialmente cubiertos en su superficie interna (poros) y externa (superficie de las partículas) por una monocapa de moléculas de agua, que a cierta humedad constituye un límite de hidratación a partir del cual las interacciones agua-sustrato se pueden modificar, lo cual no es deseable, ya que a medida que decrece la interacción agua-sustrato aumenta la a_w . Si al producto se le van incorporando moléculas de agua, éstas van quedando retenidas a la fase sólida mediante fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua, formando multicapas en la superficie interna y externa del material. Cuando comienza a coexistir con este fenómeno la penetración de las moléculas hacia el interior de la matriz sólida y se da la correspondiente movilización de solutos, comienza la solubilización de los materiales solubles del alimento hasta que existe agua suficiente y se forma la fase acuosa (Martínez *et al.*, 2000).

4.2 Depresión de la actividad de agua

La depresión de la actividad de agua se puede alcanzar mediante la remoción de agua del alimento o la adición de solutos.

4.2.1 Deshidratación de alimentos

La reducción de la cantidad de agua en procesos de deshidratación da lugar a alimentos de humedad intermedia o baja, ya que el agua del alimento es eliminada en mayor o menor grado. Esta disminución de agua con frecuencia incrementa la vida de anaquel del producto debido a la reducción del agua disponible para el crecimiento microbiano y para participar en reacciones deteriorativas. El proceso de secado convencional, sin embargo, no sólo rebaja el contenido de agua de los alimentos, sino que puede afectar otras características físicas y químicas de los mismos, como son la destrucción de nutrientes, pérdida de la textura, sabor y aroma del alimento. Por el contrario, la liofilización es un método de

conservación de los alimentos que no altera la estructura fisicoquímica del material original crudo, de hecho, el aspecto, textura, sabor y aroma del alimento no se pierden, sino que se intensifican. La porosidad de los productos liofilizados, además, permite una rehidratación mucho más completa y rápida que la de alimentos secados con aire (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2000).

4.2.1.1 Liofilización

La liofilización es un proceso de deshidratación de productos que consiste en remover agua por sublimación. La liofilización se ha demostrado como un método efectivo para ampliar la vida media de los alimentos y tiene dos características importantes (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2000):

Ausencia virtual de aire durante el procesado. La ausencia de aire y la baja temperatura previene el deterioro debido a la oxidación o las modificaciones del producto.

Secado a una temperatura inferior a la ambiente. Los productos que se descomponen o sufren cambios en su estructura, textura, apariencia, y/o aromas como consecuencia de altas temperaturas, pueden secarse bajo vacío con un daño mínimo.

4.2.1.1.1 Descripción del proceso

Durante el proceso de liofilización se consideran tres variables de diseño:

1. El vacío en el interior de la cámara de secado.
2. El flujo de energía radiante aplicado al alimento.
3. La temperatura del condensador.

El proceso consiste en colocar el material congelado en bandejas dentro de la cámara de secado, misma que debe estar en condiciones de vacío y con temperatura controlada para provocar la sublimación del hielo. La fuente de calor suministrada a través de los platos o placas calefactoras provee el calor latente de sublimación. Posteriormente, el flujo de vapor de agua pasa a través de la cámara al condensador, el cual debe tener suficiente superficie de condensado y capacidad de enfriamiento para recolectar el vapor de agua liberado por el alimento, que será removido del sistema en forma de cristales. La bomba de vacío remueve los gases no condensables para alcanzar altos niveles de vacío en la cámara y en el condensador (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2000).

4.2.1.1.2 Etapas del proceso

La liofilización presenta las siguientes etapas (Fig. 4.1) (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2000; Welte-Chanes *et al.*, 2004):

Congelación. La temperatura y tiempo de congelación de productos alimentarios dependerá de la cantidad de solutos en solución que contiene. La temperatura de congelación para el agua pura es constante en el punto de congelación hasta que el agua se ha congelado, pero en el caso de alimentos, la temperatura de congelación es más baja que para el agua pura, ya que los solutos del agua no congelada se van concentrando y la temperatura de congelación va disminuyendo continuamente hasta que la solución queda congelada. Al final de la congelación la masa entera del producto se ha convertido en rígida, formando estados eutécticos, que consisten en cristales de hielo y componentes del alimento o zonas vítreas amorfas que son propiciadas por la presencia de azúcares, alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos, así como por las altas concentraciones de sólidos en el producto inicial. El estado eutéctico asegura la eliminación de agua sólo por sublimación, y no por combinación de sublimación y evaporación. La permeabilidad de la superficie congelada puede afectarse debido a la migración de componentes solubles durante la etapa de congelación. Sin embargo, la eliminación de la fina capa de la superficie del producto congelado, o la congelación bajo condiciones que inhiban la separación de la fase de concentrado, dan lugar a mejores velocidades de secado.

Secado primario. Consiste en la sublimación del hielo bajo condiciones de vacío. Se requiere gran energía que, suministrada en alto vacío, hace que el calor atraviese las capas congeladas o secas del alimento. El vapor de agua generado en la interfase de sublimación es eliminado a través de los poros de la matriz sólida del producto. El condensador previene el retorno del vapor de agua hacia el producto. La fuerza impulsora de la sublimación es la diferencia de presión del vapor de agua en la cámara de secado.

Secado secundario. La segunda etapa de secado inicia una vez que se ha agotado el hielo del producto y la humedad proviene del agua parcialmente ligada al material que se está secando. En este momento la velocidad de calentamiento debe disminuir para mantener la temperatura del producto por debajo de los 30-50°C, lo que evita el colapso del material. Si la parte sólida del material está demasiado caliente la estructura se colapsa, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de sublimación del hielo en el producto.

En esta etapa se obtiene un producto con menos del 1-3% de agua debido al incremento de la temperatura y la reducción parcial de la presión de vapor de agua en el secador. Esta etapa requiere de 30 a 50% del tiempo requerido en el secado primario, esto por la baja presión del agua ligada comparada con la del hielo a una misma temperatura. La liofilización se completa con esta etapa, es decir, cuando toda el agua libre y agua ligada del alimento ha sido removida resultando en un nivel residual de humedad, que garantice una integridad estructural deseada y estabilidad del producto.

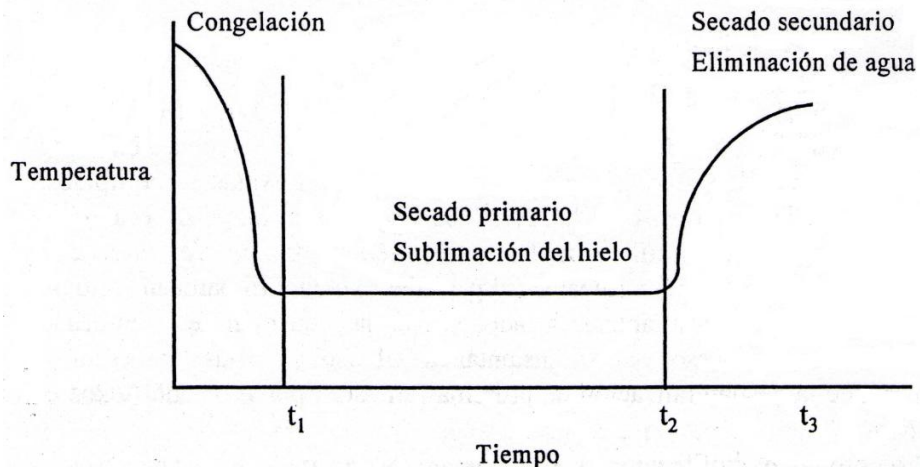


Figura 4.1 Etapas del proceso de liofilización (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2000)

4.2.2 Adición de solutos

La influencia de los solutos en la reducción de la actividad del agua en un alimento es muy compleja. Estos solutos son altamente hidratables pues retienen agua y reducen consecuentemente la a_w (Badui, 2006). Los solutos de alto y bajo peso molecular añadidos a alimentos compiten por el agua ligada basándose en que las moléculas de agua en la presencia de un soluto polar fluctúan rápidamente entre la fase libre del agua y los sitios de solvatación (asociación soluto-solvente) en el polímero hidratado. El tiempo de resonancia promedio en el sitio de solvatación es muy corto (menos de 1 ns), lo que implica que la molécula de hidratación está activa y no está unida en un sentido energéticamente covalente, pero se comporta mejor como un plastificador (ver 4.5.1) influenciando las características fisicoquímicas del componente en consideración (Sahagian y Goff, 1996).

4.3 Isotermas

El comportamiento de un producto alimenticio hacia el aire húmedo que lo rodea es descrito por la isoterma de sorción de vapor de agua, que brinda la relación entre el contenido de agua de equilibrio y la actividad de agua a una temperatura dada (Mathlouthi y Rogé, 2003).

Como en el equilibrio la actividad de agua es igual a la humedad relativa del aire que rodea al producto a una temperatura determinada, la a_w se puede expresar como humedad relativa de equilibrio. Las isotermas pueden ser de adsorción o desorción (Fig. 4.2), en donde estos términos tienen que ver con la forma en que se llevó a cabo la experimentación, es decir, en la adsorción se parte de producto seco que se hidratará y en la desorción de producto húmedo que se secará en procesos de deshidratación. En la Fig. 3.8 se observa que para un contenido de humedad constante la actividad de agua es menor durante la desorción que en la adsorción, o que para una actividad de agua determinada, la humedad es mayor en el secado que en la hidratación. Estos procesos opuestos no son reversibles por un camino común, fenómeno que recibe el nombre de histéresis. Los datos de sorción no son idénticos cuando se obtienen en experimentos de adsorción o desorción, por lo que las isotermas de sorción no se superponen (Badui, 2006).

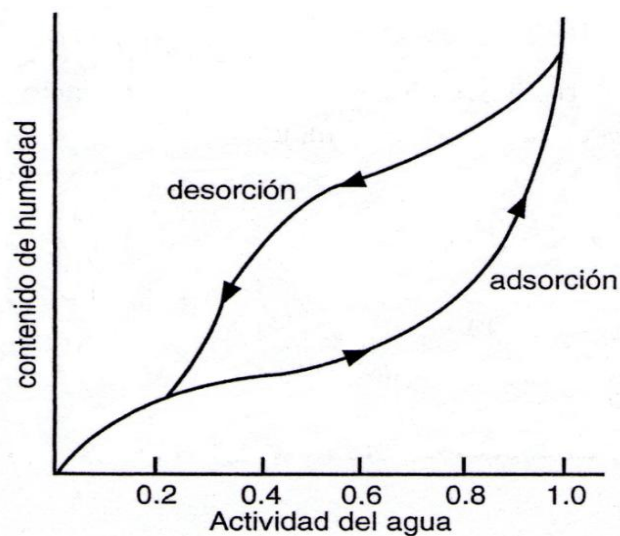


Figura 4.2 Isoterma de sorción de vapor de agua (Badui, 2006)

4.3.1 Isotermas de adsorción

Se llama adsorbente a la sustancia normalmente sólida sobre la que se fija otra (gas/líquido) que recibe el nombre de adsorbato. Varias experimentaciones han demostrado que para un mismo sistema, en iguales condiciones, la adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente. Se trata pues de un fenómeno superficial que ocurre en la interfase, en el cual las moléculas de adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente en virtud de diversas fuerzas atractivas (fuerzas de Van der Waals y fuerzas de enlace) que entran en juego y se deben, principalmente, a la asimetría de fuerzas que existe en toda la interfase, tal como mencionan Martínez *et al.* (2000), quienes a su vez establecen que en el fenómeno de adsorción hay dos magnitudes experimentales de interés:

x: Cantidad de adsorbato por unidad másica de adsorbente, es decir, la humedad de equilibrio en base seca (w_e), que depende de la temperatura, de la presión o concentración de adsorbato y de la naturaleza química del sistema. Hay dos métodos para determinar x en los sistemas sólido-gas, el manométrico o higométrico y el gravimétrico. En ambos la temperatura del sistema ha de ser constante. En el gravimétrico se coloca el sólido en una cámara herméticamente cerrada, que contiene una disolución saturada de una sal con a_w conocida para tener una humedad relativa constante. La muestra irá ganando o perdiendo humedad hasta llegar al equilibrio, donde el peso es constante. La humedad se calcula conociendo la humedad inicial de la muestra y por diferencia de peso del adsorbente. En el manométrico la experimentación es similar, pero la magnitud medida es la diferencia de presión de gas adsorbido.

Calor de adsorción: Calor diferencial o integral de sorción. El primero corresponde al calor desprendido (proceso exotérmico) cuando la cantidad de adsorbato pasa de x a $x+dx$ sin que se altere apreciablemente el grado de recubrimiento de la superficie. El segundo corresponde al proceso completo de adsorción de una cantidad x de adsorbato por parte del adsorbente neto, en equilibrio con una presión determinada del gas.

4.3.2 Modelación de datos de sorción

Más de 200 ecuaciones de isotermas han sido propuestas para materiales biológicos. Algunas de ellas están basadas en modelos de adsorción como la ecuación de BET. Otras, sin embargo, son simplemente ecuaciones empíricas con dos o tres parámetros ajustables.

Las ecuaciones empíricas son útiles en la predicción de las propiedades de adsorción del agua en los alimentos, aunque proporcionan poca información de las interacciones del agua con otros componentes (Moraga *et al.*, 2002).

El modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) mostrado en la Ec. 1 ha sido usado extensivamente para describir isothermas de sorción de agua en alimentos, especialmente en frutas, así como por ser simple y suplir parámetros con sentido físico. Este modelo predice la humedad en el equilibrio (w_e) en base seca (g agua/g de sólido seco o g agua/g s.s.):

$$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (1)$$

donde w_0 es la humedad del producto correspondiente a la situación en la que los puntos de adsorción están saturados por moléculas de agua (humedad de la monocapa) en g agua/g s.s., C es la constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa, K es un factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa y a_w es la actividad de agua (Van den Berg y Bruin, 1981).

El parámetro C implica diferencia entre el potencial químico en las capas de aguas superiores y en la monocapa, mientras que K representa el residuo entre el potencial químico estándar de las moléculas de la segunda capa de agua y aquellas del estado líquido puro, y siempre debe tener un valor cercano pero menor a 1. Si K es igual a la unidad se pierde el sentido físico de la constante, de manera que la ecuación de GAB se reducirá al modelo de BET (Bárboza-Cánovas *et al.*, 2007) y la multicapa tendrá las propiedades del agua líquida pura (Gabas *et al.*, 2007; Pérez-Alonso *et al.*, 2006).

4.3.3 Tipos de isothermas

Brunauer *et al.* (1940) clasificó las isothermas de sorción en cinco tipos generales (Fig. 4.3) de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals de gases no polares adsorbidos en sustratos sólidos. Según este autor, la isoterma tipo I corresponde normalmente a fenómenos de quimisorción que ocurren en una sola capa, en los puntos activos de la superficie. Este no es el caso habitual en las isothermas de adsorción de agua en alimentos. Los tipos II y III son los más frecuentes en alimentos no porosos, sobre todo el primero. Los tipos IV y V

corresponden a isothermas de productos porosos, en los que la meseta de las curvas está asociada a la saturación capilar.

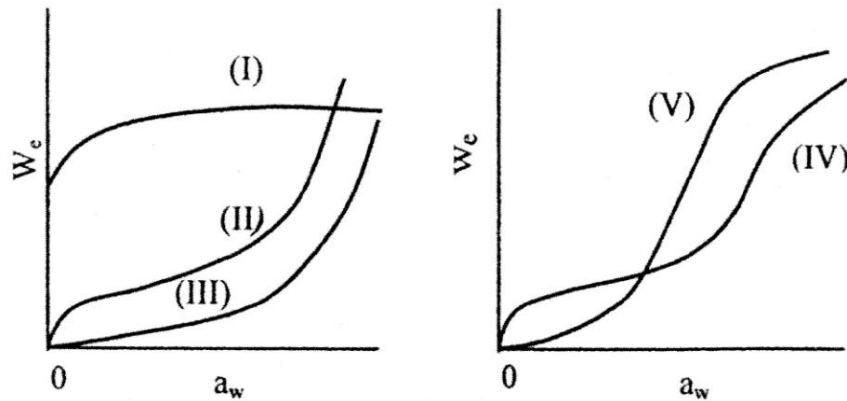


Figura 4.3 Cinco tipos de isothermas de sorción (Martinez *et al.*, 2000)

De acuerdo con Barbosa-Cánovas *et al.* (2007), la isoterma de tipo II es la más común en los alimentos, cuya forma sigmoideal se atribuye a efectos capilares e interacciones acuosas en la superficie. Esta isoterma puede ser dividida en tres regiones. En la primera, el agua se encuentra fuertemente unida a grupos polares de proteínas y polisacáridos del alimento y presenta una entalpía de evaporación considerablemente mayor a la del agua pura. En esta región se halla la humedad correspondiente a la monocapa (w_0) a actividad de agua alrededor de 0.2 a 0.3, en la que la velocidad de pérdida de calidad es insignificante. En la región B las moléculas de agua se encuentran menos unidas que en la zona anterior y la energía de evaporación es ligeramente mayor que la energía requerida para evaporar el agua pura, mientras que las propiedades del solvente en la región C son muy semejantes a las del agua pura (Badui, 2006). La forma de la isoterma se puede relacionar con los valores del parámetro C de la Ec. 1, pues se puede demostrar que sólo a partir de un determinado valor de C se da un punto de inflexión en la curva, siendo entonces la isoterma del tipo II (Lewicki, 1997).

4.4 Transiciones de fase

Las transiciones de fase en los alimentos traen como consecuencia cambios en la movilidad molecular lo que implica, a su vez, cambios importantes en las propiedades físicas

(térmicas, mecánicas, eléctricas, difusionales, etc.) del sistema. Las propiedades mecánicas están relacionadas con el comportamiento del producto frente a determinados esfuerzos o deformaciones, mientras que los cambios en las propiedades difusionales afectan a la velocidad con la que se producen algunas reacciones de deterioro de los alimentos como son el oscurecimiento no enzimático, la pérdida y oxidación de lípidos o aromas encapsulados, reacciones enzimáticas, etc. Como los alimentos son multifásicos pueden experimentar cambios de fase en el intervalo de temperaturas o presiones en que son procesados, almacenados o consumidos. Estos cambios de fase afectan significativamente la estabilidad y calidad de los alimentos y pueden ser determinantes en las condiciones de procesado (Martínez *et al.*, 2000).

4.4.1 Sólidos amorfos

Los estados básicos en los que se encuentra la materia son sólido, líquido o gaseoso, sin embargo, la estructura de los sólidos puede variar a formas muy complejas, cristalina o amorfa, de acuerdo a las condiciones geométricas impuestas por las uniones o empaquetamiento de los átomos o moléculas en el espacio. Los sólidos se encuentran en estado de equilibrio termodinámico cuando hay una ordenación de los átomos o moléculas en verdaderos retículos cristalinos; los sólidos no cristalinos o amorfos, por su parte, presentan estructuras químicas muy complejas que hacen difícil la ordenación de los átomos y moléculas. Los sólidos amorfos, por tanto, se encuentran en estado de no equilibrio o equilibrio metaestable y difieren de los materiales líquidos en que no muestran fluidez a los niveles de esfuerzo manejados comúnmente. Los sólidos amorfos pueden estar en estado vítreo o gomoso dependiendo de la temperatura. En estado vítreo las moléculas presentan un grado de inmovilidad similar al de los sólidos cristalinos, mientras que en el estado gomoso, parecido al líquido, la movilidad aumenta drásticamente y el alimento adquiere propiedades mecánicas viscoelásticas. En la Fig. 4.4 se esquematiza, sobre un hipotético eje de temperatura, los estados más frecuentes en que pueden encontrarse los constituyentes más importantes de los alimentos sólidos y sus posibles transiciones de fase

Los materiales amorfos pueden obtenerse por distintas técnicas, todas ellas relacionadas con un cambio rápido del material de un estado de equilibrio a uno de no equilibrio, al no dejar tiempo necesario para que el material se ajuste a los cambios ocurridos en sus alrededores. Los métodos más comunes para producir sólidos amorfos son el enfriamiento rápido a temperaturas inferiores a la de fusión o la eliminación rápida del

disolvente. Dicho enfriamiento o evaporación ha de producirse a velocidades más rápidas que la de nucleación, para evitar la cristalización, y son operaciones muy comunes en la industria de alimentos en procesos como la extrusión, evaporación, deshidratación y congelación, pues en todos estos se mezclan los distintos componentes con el agua a altas temperaturas y enseguida se procede al enfriamiento rápido o eliminación de agua, dando lugar a materiales amorfos con bajo contenido en agua (Martínez *et al.*, 2000).

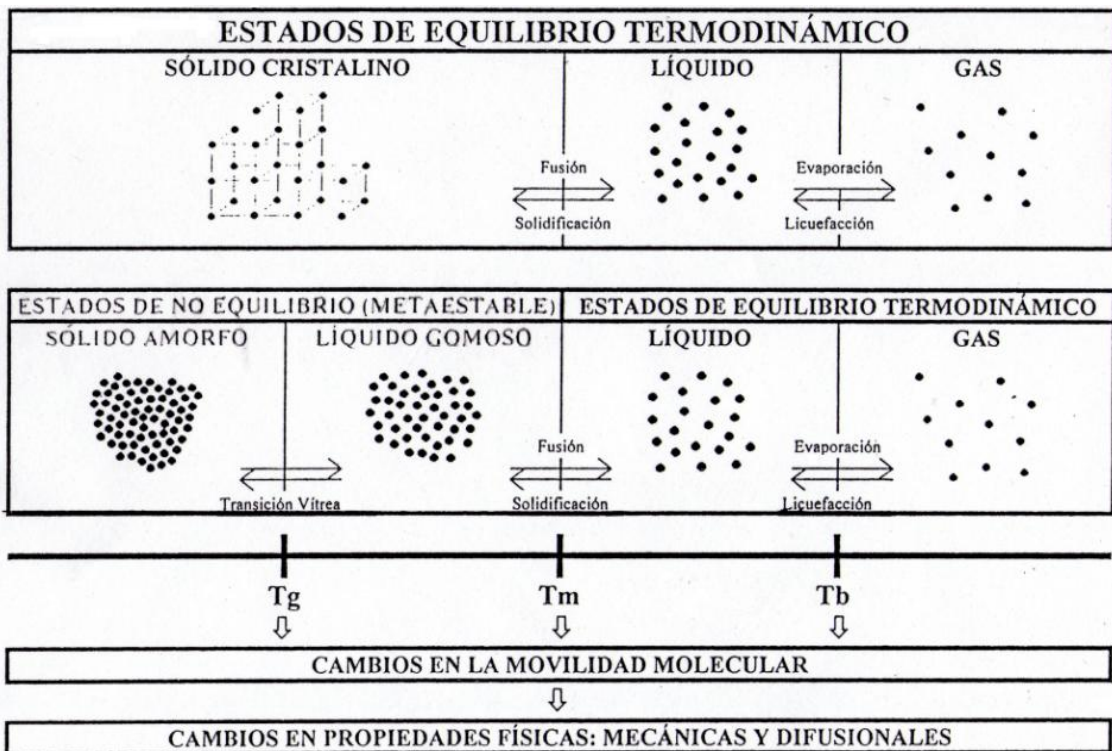


Figura 4.4 Esquematación de los estados más frecuentes en que pueden encontrarse los constituyentes más importantes de los alimentos en función de la temperatura (T_g=temperatura de transición vítrea; T_m=temperatura de fusión; T_b=temperatura de ebullición) (Martínez *et al.*, 2000)

4.4.2 Termodinámica de las transiciones de fase

La fuerza impulsora para que se produzca una transición de fase es el potencial químico (μ), que cambia de acuerdo a la presión o la temperatura. Si el potencial químico de un componente difiere entre dos fases, se produce un cambio espontáneo desde la fase con mayor μ hacia la fase con menor μ hasta que se alcance el equilibrio. En un sistema con un componente puro, el potencial químico es igual a la energía libre molar. En un proceso a

presión constante, la variación de la energía libre (G) con la temperatura es igual a la menos entropía (S) (Ec. 2):

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \quad (2)$$

y como la entropía es una función termodinámica que tiene que ver con el desorden molecular, resulta lógico que la entropía sea menor en el estado sólido que en el líquido y en el líquido menor que en fase gas. Esto se muestra en el diagrama de energía libre de Gibbs (Fig. 4.5), que representa la variación de G con la temperatura a presión constante. Esta variación es lineal para los tres estados, siendo menor la pendiente ($=-S$) para el sólido y mayor para el gas. Los puntos de corte de las rectas corresponden a temperaturas en las cuales se igualan la G de dos estados, lo que define una situación de equilibrio entre esas dos fases. A ambos lados de esos puntos será más estable la fase que tenga menor potencial químico (Martínez *et al.*, 2000).

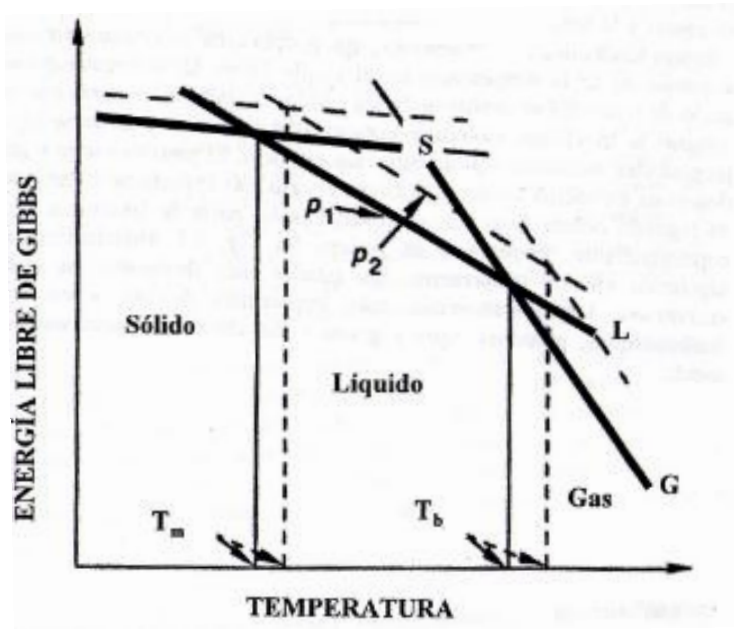


Figura 4.5 Representación esquemática de la variación de la energía de Gibbs de un componente puro en las distintas fases en función de la temperatura a presión constante (T_m=temperatura de fusión; T_b= temperatura de ebullición) (Martínez *et al.*, 2000)

La situación cambia cuando la presión es diferente, de manera que al aumentar la presión, aumenta G y la temperatura de cambio de fase también. El cambio de G con la presión a temperatura constante es igual al volumen (Ec. 3) (Martínez *et al.*, 2000):

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \quad (3)$$

4.4.3 Clasificación de las transiciones de fase

De acuerdo con Martínez *et al.* (2000), las transiciones de fase pueden clasificarse como transiciones de primer orden, segundo orden y orden superior, aunque éstas no han sido descritas para alimentos.

Transiciones de primer orden: Las transiciones de primer orden son las que tienen que ver con cambios en los estados sólido, líquido y gaseoso. A una temperatura de transición de primer orden, como lo son la temperatura de fusión, cristalización, condensación y evaporación, los cambios en el estado físico ocurren isotérmicamente y cierta cantidad de calor es liberada o requerida como el calor latente de transición. En transiciones de fase de primer orden la G es la misma en ambas fases. (Guerrero, 1995). Ejemplos de transiciones de primer orden son las sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-vapor. La gelatinización de almidón y desnaturalización de proteínas, que suponen cambios conformacionales de los biopolímeros, son transiciones que presentan también las mismas características termodinámicas

Transiciones de segundo orden: El paso de vítreo a gomoso se denomina transición vítrea y es el caso más importante de las transiciones de segundo orden. Estas transiciones, por tanto, ocurren en sólidos amorfos donde la energía de Gibbs y su primera derivada son funciones continuas de la temperatura y la presión. Al menos una de las segundas derivadas de G tiene discontinuidad en la temperatura de transición (Guerrero, 1995). Estas segundas derivadas están relacionadas respectivamente con la capacidad calorífica, compresibilidad isotérmica y coeficiente de expansión térmica del sistema. Por consiguiente, no se involucra calor latente en el cambio de fase de la temperatura de transición vítrea ni cambios netos en el volumen del sistema (Martínez *et al.*, 2000).

4.5 Transición vítreo-gomosa

La mayoría de los alimentos de baja humedad no están en estado cristalino, sino que se encuentran en estado vítreo o gomoso, dependiendo de si su temperatura está por abajo o por arriba de su temperatura de transición vítrea (T_g). Muchos cambios en las propiedades físicas de estos productos tienen lugar en el rango de temperatura alrededor de la T_g , por tanto, la temperatura de transición vítrea es de gran importancia para entender muchos aspectos de la estabilidad y procesamiento de los alimentos.

La transición vítrea de los alimentos es el fenómeno observado cuando un sólido en estado vítreo, altamente viscoso, es calentado hasta que se comporta como un líquido subenfriado o sobresaturado (gomoso), cuya viscosidad disminuirá drásticamente a medida que se incrementa la temperatura, en el caso de alimentos de bajo peso molecular. El cambio de estado vítreo-gomoso ocurre una vez que se alcanza la T_g , por lo que un pequeño cambio en la temperatura, por arriba de la T_g , resulta en cambios significativos en las propiedades sensoriales de textura y color. Como la T_g es fuertemente dependiente del contenido de agua, un cambio de gomoso a vítreo, que supone una reducción importante en la movilidad, puede también ocurrir cuando disminuye el contenido de agua durante el almacenamiento del producto, sin embargo, este no es el caso de alimentos de baja humedad. Se puede decir que la T_g disminuye conforme aumenta el contenido de agua (o actividad de agua) y aumenta cuando la humedad disminuye. Entre mayor sea la T_g , mayor será la posibilidad de que el producto se mantenga en estado vítreo. Muchos procesos físicos y químicos que limitan la vida de anaquel de los productos son dependientes de la posición de la temperatura de almacenamiento respecto a la T_g (Simatos *et al.*, 1995).

Para algunos productos se ha encontrado que existe una relación lineal entre la T_g y la actividad de agua para valores de esta última entre 0.1 y 0.8 (Fig. 4.6), mientras que en todo el intervalo de a_w la relación es sigmoideal (Guerrero, 1995).

La ciencia de los polímeros ha sido desarrollada para unificar aspectos estructurales de los alimentos, visualizados como cinéticamente metaestables, completamente amorfos, o parcialmente cristalinos, sistemas polímeros homólogos, con aspectos funcionales, dependientes de la movilidad y conceptualizados en términos de “dinámica de agua” y dinámica vítrea”. Los conceptos integrados de dinámica de agua y dinámica vítrea se centran en la naturaleza de no equilibrio de los alimentos y procesos y hacen énfasis de la importancia del mantenimiento del sistema del alimento en estado vítreo, cinéticamente

metaestable y dinámicamente limitado, para el manejo exitoso de la humedad (Slade y Levine, 1995). El concepto de dinámica vítrea de la estabilidad de los alimentos involucra las propiedades físicas del estado vítreo y los cambios en la movilidad de la Tg. Este estado es incapaz de alcanzar un comportamiento de relajación-cooperación en un amplio rango y por lo tanto alcanza la real “estabilidad estructural en el tiempo” a través de su alta viscosidad en una escala de tiempo práctica (Sahagian y Goff, 1996).

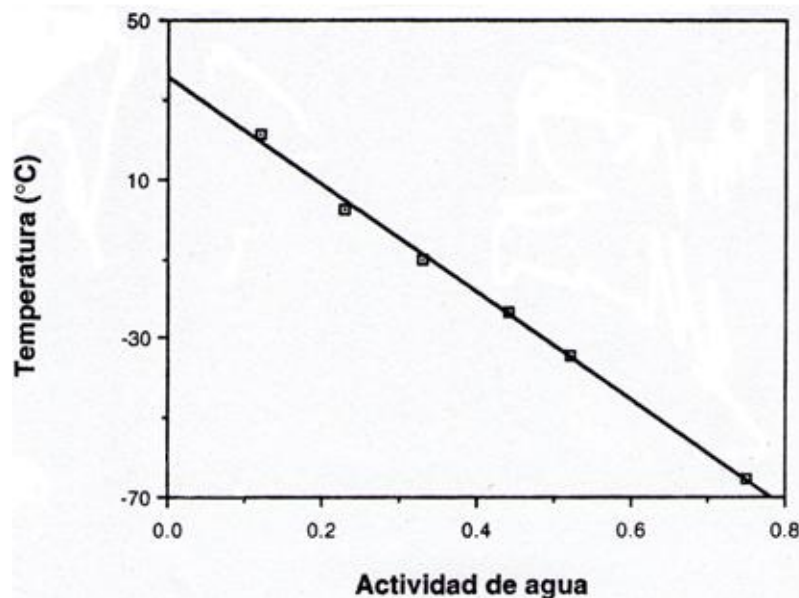


Figura 4.6 Temperatura de transición vítrea (Tg) de fresas en función de la actividad de agua (Roos, 1987)

4.5.1 El agua como plastificante

Los plastificantes usualmente son moléculas pequeñas relativamente no volátiles que disuelven las sustancias. Los polímeros u otras sustancias no poliméricas frecuentemente se plastifican para “ablandarlos”, lo que significa que los plastificantes separan las cadenas una de otra y de esta forma facilitan el movimiento. El agua en los alimentos es un plastificante que puede disminuir dramáticamente la temperatura de transición vítrea de los compuestos alimenticios amorfos. Una concentración del 1% de agua en los polímeros plastificables con agua puede inducir la reducción de la Tg entre 15 y 20°C, comparado con el valor típico de 4 o 5°C de los polímeros comunes que plastifican con diluyentes orgánicos (Guerrero, 1995).

La plastificación del agua se obtiene por calentamiento por arriba de la Tg o por una disminución de los valores de la Tg con el incremento de la humedad, por lo que la

temperatura junto con la actividad de agua o el contenido de agua juegan un papel importante en el proceso de plastificación que lleva a cambios estructurales en los alimentos (Mathlouthi y Rogé, 2003).

4.5.2 Viscosidad y cambios estructurales

La viscosidad de materiales vítreos amorfos es extremadamente alta, del orden de 10^{12} Pa.s. Por arriba de la T_g hay un dramático descenso de la viscosidad, debido a un incremento en la humedad. Dicho descenso de la viscosidad se observa a medida que el contenido de agua o la actividad de agua aumentan por arriba de un valor crítico, que deprime la T_g por debajo de la temperatura ambiente. Por debajo de la actividad de agua crítica la viscosidad permanece constante (Fig. 4.7). Se ha demostrado que la pegajosidad, colapso, pastosidad y fracturabilidad ocurren cuando se rebasa el valor de la actividad de agua crítica. Estos cambios estructurales son responsables de muchos cambios deteriorativos en alimentos de baja humedad, ya que afectan la sorción de agua y la estabilidad de los mismos (Roos, 1995).

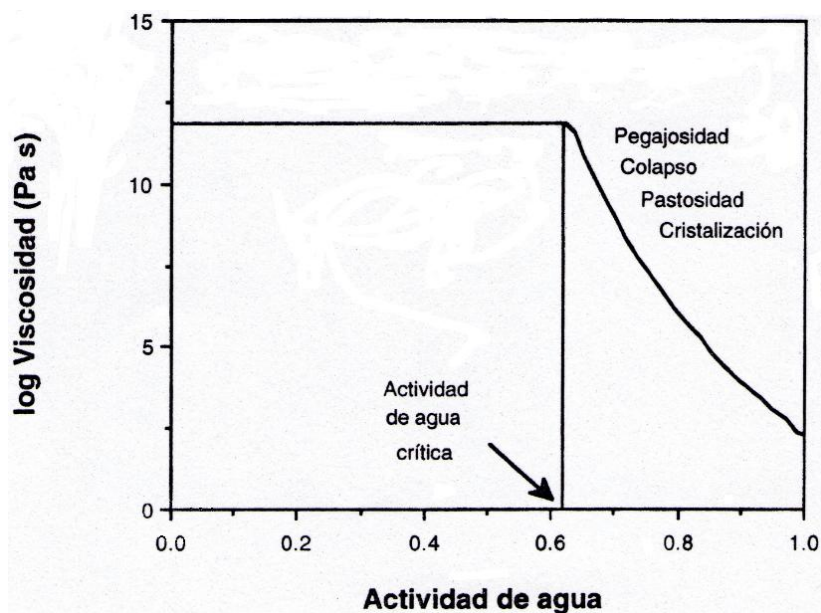


Figura 4.7 Predicción de viscosidad para una maltodextrina amorfa como función de la actividad de agua a 25°C (Roos y Karel, 1991)

La matriz amorfa es altamente susceptible a la plastificación del agua, seguida de los cambios estructurales mencionados, relacionados con la transición vítrea (Telis y

Martínez-Navarrete, 2009). Estos cambios son dependientes del contenido de agua y de la actividad de agua, pues ocurren en el estado gomoso donde el contenido de agua es mayor. Roos (1995) también menciona que los tiempos de relajación de muchos cambios estructurales por arriba de la T_g han mostrado ser dependientes de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de transición vítrea ($T-T_g$), ya que entre mayor sea la T_g de los alimentos con respecto a la temperatura ambiente, éstos son más estables. Por lo tanto, estos fenómenos dependientes del tiempo y de interés práctico en la textura de los alimentos, tienen lugar por arriba de la T_g con un incremento en la velocidad al incrementarse $T-T_g$.

4.5.2.1 Colapso

El colapso se refiere a la pérdida de la estructura que puede ocurrir en materiales liofilizados debido a la plastificación de los sólidos cuando son concentrados por congelación, o a la pérdida de estructura resultante de la plastificación de alimentos de baja humedad. El colapso de los alimentos en polvo es un fenómeno dependiente del tiempo que ocurre a una temperatura determinada; generalmente se presenta en alimentos durante el almacenamiento por arriba de la actividad de agua crítica. El colapso es consecuencia de un cambio en el flujo de viscosidad por arriba de la T_g , probablemente con una velocidad definida por la diferencia $T-T_g$ (Roos, 1995). Cuando una matriz sólida (usualmente liofilizada) alcanza la temperatura de colapso, una aparición inicial de la extensión de interpartículas se manifiesta como una pérdida de estructura y una disminución del volumen de la muestra (Aguilera *et al.*, 1995).

4.5.2.2 Pegajosidad

De acuerdo con Roos (1995), la pegajosidad de alimentos de baja humedad resulta en un apelmazamiento (caking) y aglomeración de los alimentos. Respecto a esto, Boonyai *et al.* (2004) explican que la pegajosidad de un polvo alimenticio tiene que ver con la cohesión (pegajosidad partícula-partícula) y la adhesión (pegajosidad partícula-superficie). La cohesión es una propiedad interna de un polvo y es una medida de las fuerzas que mantienen unidas a las partículas, mientras que adhesión es una propiedad interfásica y es una medida de las fuerzas que mantienen a las partículas en la superficie de contacto de otro material. La cohesión de partículas es el parámetro importante en la aglomeración de

los polvos. Para prevenir la pegajosidad de partículas o la pegajosidad a la pared superficial durante el procesamiento y manejo de polvos alimenticios, se requieren fuerzas mayores que las fuerzas cohesivas y adhesivas. Dependiendo del material, propiedades de la superficie de contacto y condiciones de operación, ambas propiedades de la pegajosidad pueden coexistir. En polvos amorfos, la adhesión y la cohesión existen cuando la superficie de la partícula tiene una viscosidad de menos de 10^8 Pa·s debido al agua y/o la plastificación térmica.

Durante el proceso de apelmazamiento el polvo alimenticio pasa a través de cuatro diferentes etapas de acuerdo con Gutman (1992):

1. La etapa pendular es aquella en la que hay libre flujo de los polvos.
2. La etapa funicular corresponde al establecimiento de contacto entre partículas.
3. La etapa capilar es alcanzada cuando la humedad es lo suficientemente alta para provocar “puentes de líquido” entre las partículas.
4. La etapa de caída es obtenida cuando la disolución de partículas es predominante.

La pegajosidad de los alimentos en polvo durante el procesamiento es causada frecuentemente por un elevado contenido de agua y temperatura, condiciones que en ocasiones se usan en la aglomeración instantánea, seguida por deshidratación, para incrementar el tamaño de partícula de los polvos alimenticios (Roos, 1995). La pegajosidad de los alimentos tiene entonces impactos positivos, pero aunque la aglomeración permite una mejor reconstitución de las propiedades de los polvos, el mejoramiento simultáneo de todas las propiedades es imposible y el nivel de pegajosidad debe ser controlado cuidadosamente para obtener un tamaño de partícula específico. La pegajosidad es considerada el mayor problema que afecta la calidad y el rendimiento durante operaciones de procesamiento, especialmente en el secado y manipulación de polvos. Además, la adhesión de los polvos a materiales de empaque debida a la alta temperatura o a la difusión de humedad a través del material del empaque resulta en pérdidas de producto, desfiguramiento de la superficie del producto y posible daño del material de empaque, lo que causa un impacto económico considerable y limita la aplicación de técnicas de secado (Boonyai *et al.*, 2004).

Las temperaturas del punto de pegajosidad decrecen con el incremento de la humedad, de tal manera que la disminución del punto de pegajosidad y la Tg son concurrentes con el contenido de agua. El punto de pegajosidad se localiza cerca de 10 a

20°C por arriba de la Tg, por lo que la Tg controla la pegajosidad, fenómeno que al igual que el colapso ocurre a una temperatura específica que depende de la humedad y el tiempo (Roos, 1995).

Para reducir la pegajosidad, inhibir el apelmazamiento, y garantizar el manejo y almacenamiento seguro de polvos alimenticios, los factores claves a ser manejados son el estricto control de humedad y el almacenamiento a bajas temperaturas. Otra estrategia importante es la adición de polímeros de carbohidratos a los polvos higroscópicos antes o después del secado (Telis y Martínez-Navarrete, 2009).

4.5.2.3 Cristalización

La cristalización de los componentes amorfos es probablemente el cambio dependiente del tiempo más dramático que afecta las propiedades estructurales y calidad de alimentos de baja humedad. Por arriba de la Tg se incrementa grandemente la movilidad molecular y muchos componentes amorfos cristalizan. La velocidad de cristalización por arriba de la Tg y determinada por la diferencia $T-T_g$ es dependiente del tiempo, de la viscosidad, del contenido de agua y de la composición de la matriz amorfa. La plastificación del agua disminuye la temperatura de cristalización de materiales cristalinos amorfos y la temperatura de fusión de los cristales. Los carbohidratos amorfos en alimentos deshidratados pueden encapsular compuestos aromáticos y lípidos, mismos que se retienen durante la deshidratación y almacenamiento. Una matriz de encapsulamiento de carbohidratos protege de la pérdida de los volátiles y la oxidación de lípidos. Sin embargo, la cristalización libera tales compuestos encapsulados y consecuentemente causa la pérdida de aroma y exposición de los lípidos al oxígeno atmosférico (Guerrero, 1995; Roos, 1995).

4.5.2.4 Fracturabilidad

La mayoría de los alimentos de baja humedad tienen una textura frágil, que se requiere para la calidad de muchos cereales y alimentos tipo botana. La pérdida de la fracturabilidad es causada por la plastificación del agua y el reblandecimiento, esto por arriba de un valor crítico de actividad de agua. El reblandecimiento ocurre cuando la temperatura ambiente rebasa la Tg y el producto adquiere un estado gomoso. La pérdida de fracturabilidad se puede determinar usando mediciones mecánicas probablemente debido al descenso de la

viscosidad. En pruebas sensoriales se observa la pérdida de fracturabilidad y aceptación de la textura (Roos, 1995).

4.5.3 Efecto de solutos sobre la Tg

El valor de la Tg de un sustrato amorfo depende básicamente del tamaño molecular promedio de los componentes presentes, pues el valor de la Tg de componentes de alimentos anhidros normalmente disminuye cuando disminuye el peso molecular (Fig. 4.8). Los solutos de bajo peso molecular, como los monosacáridos, dan lugar a valores bajos de Tg, mientras que los compuestos macromoleculares conllevan altos valores de Tg, que se buscan para mantener al sustrato amorfo en estado vítreo. En productos formulados la selección adecuada de los componentes de la mezcla, con la incorporación de compuestos de alto peso molecular (polisacáridos, proteínas) permite manipular la Tg del sistema y aumentarla para así aumentar la estabilidad del producto final. No obstante, los cambios en la composición de productos biológicos como las frutas no son tan sencillos sin alterar su estructura característica (Martínez *et al.*, 2000).

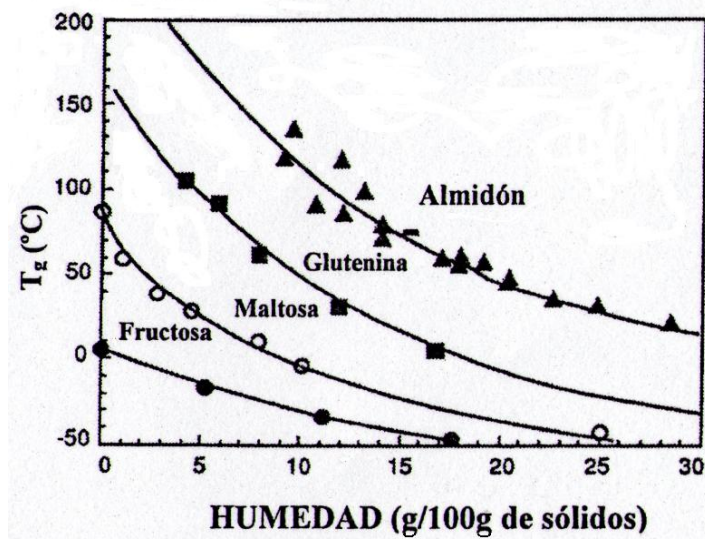


Figura 4.8 Efecto del peso molecular sobre la temperatura de transición vítrea de diferentes componentes en función del agua presente (Martínez *et al.*, 2000)

Los mecanismos mediante los cuales estas macromoléculas o polímeros de carbohidratos de alto peso molecular contribuyen a la estabilidad de polvos higroscópicos durante el almacenamiento se basan en diferentes factores como son: la competencia por

humedad con componentes del propio alimento; la actuación como una barrera física entre partículas, incluso sin que exista completamente un recubrimiento en la superficie del polvo; el aumento de la Tg y la formación de una barrera protectora de humedad en la superficie de otras partículas higroscópicas (Telis y Martínez-Navarrete, 2009).

Varios investigadores han añadido coadyuvantes del secado o transportadores a productos alimenticios ricos en azúcares de bajo peso molecular para reducir la pegajosidad y los problemas de depósito del material en la pared del empaque o de equipos de secado. Muchos de estos coadyuvantes tienen peso molecular alto y alta temperatura de transición vítrea, lo que evita que el alimento pase al estado gomoso, donde comienza la pegajosidad, fenómeno causante del depósito del material en las paredes (Langrish *et al.*, 2007).

4.5.3.1 Maltodextrina

Las maltodextrinas son oligosacáridos, derivados del almidón, que tienen diferentes equivalentes de dextrosa (ED), donde este término es usado para describir el grado de hidrólisis del almidón y el peso molecular promedio, lo que hace que presenten diferente Tg (Tabla 4.1), sin embargo, el ED de maltodextrinas ha mostrado ser inadecuado para predecir el desempeño de productos en varias aplicaciones (Chronakis, 1998). Las maltodextrinas son ligeras en sabor y presentan una baja viscosidad. El uso de maltodextrina como coadyuvante en el secado ha dado buenos resultados en términos de minimizar la pegajosidad de alimentos (Langrish *et al.*, 2007). Jaya y Das (2004) también coinciden en que al añadir materiales de alto peso molecular como la maltodextrina a polvos de fruta, aumenta la Tg, disminuye la pegajosidad y mejora la estabilidad del producto. Sablani *et al.* (2008) obtuvieron que pasta de dátiles secada con 1 kg maltodextrina/1 kg pasta (base seca) resulta en un polvo no pegajoso.

Tabla 4.1 Peso molecular y Tg de maltodextrinas con diferente ED (Boonyai *et al.*, 2004)

Maltodextrina	Peso molecular (g/mol)	Tg (°C)
ED 36	500	100
ED 25	720	121
ED 20	900	141
ED 10	1800	160
ED 5	3600	188

La degradación de antocianinas, pigmentos que intervienen en el color, es propiciada por un largo tiempo de almacenamiento. Un estudio reciente demostró que la adición de maltodextrinas retardó la degradación de antocianinas en polvo higroscópico de extracto de flor de jamaica liofilizado, mostrando además que las muestras con maltodextrina fueron más estables que las muestras sin aditivos, ya que la adición de maltodextrina llevó al valor más bajo de actividad de agua en los productos liofilizados, lo que condujo a la mayor estabilidad. Se concluyó que el efecto estabilizador de la maltodextrina se pudo deber a la habilidad de este polímero para reducir la movilidad reactante, además de que prevé el cambio de estado de un polvo a un gel de sorción (Duangmal *et al.*, 2008).

4.5.3.2 Goma arábiga

La goma arábiga también conocida como goma acacia o goma mimosa es el exudado que se obtiene de la corteza de árboles como *Acacia senegal*, y otros del mismo género. Es un heteropolisacárido muy ramificado formado por una cadena principal de unidades de β -galactopiranosas a la cual se le unen residuos de L-ramnopiranosas, de L-arabinofuranosas y de ácido glucurónico; su peso molecular varía entre 250,000 y un millón. En estado natural es una molécula compacta. Dos de sus características principales son su alta solubilidad en agua (hasta 50%) y la baja viscosidad que desarrolla (Badui, 2006).

La goma arábiga, así como la maltodextrina, se han añadido a pulpa o jugo de frutas para obtener polvos más estables que los polvos de fruta sin solutos (Gabas *et al.*, 2009; Gabas *et al.*, 2007; Martinelli *et al.*, 2007). Telis y Martínez-Navarrete (2009) reportaron que estos polímeros de carbohidratos de alto peso molecular aumentaron la Tg y disminuyeron el colapso y cambios de color durante el almacenamiento de polvo liofilizado de toronja usando una proporción de 1 kg/1kg de sólidos solubles en jugo de toronja. Estos últimos autores mencionan que las maltodextrinas o goma arábiga se añaden durante la producción de polvos alimenticios para impartir las propiedades deseadas al producto final pues facilitan su manejo, mejoran la solubilidad, aumentan su vida útil y actúan como encapsulantes del sabor y aroma.

4.5.4 Determinación de la temperatura de transición vítrea

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos. La temperatura de transición vítrea no es fácil de determinar ya que los alimentos son sistemas complejos y/o heterogéneos. El DSC detecta el cambio en la capacidad calorífica que ocurre sobre un rango de temperaturas de transición vítrea. El método consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante (usualmente 5°C/min), a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que van a hacerse las determinaciones. La transmisión de calor ha de ser instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Las muestras se colocan en crisoles que pueden ser cerrados herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad, que de otra manera afectarían la temperatura a la cual se produce la transición vítrea. Lo que se registra es la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas. Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener constantes las temperaturas, ya que una diferencia en el flujo de calor es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas en la referencia y la muestra. La temperatura de transición vítrea produce saltos en el flujo de calor, como se observa en el termograma de la Fig. 4.9.

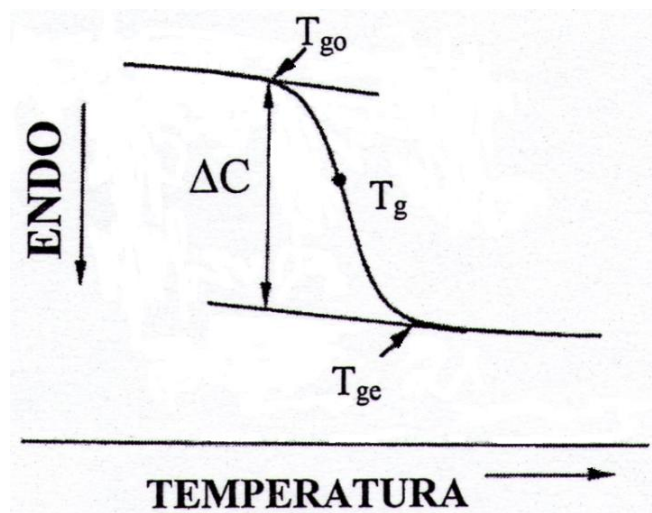


Figura 4.9 Representación esquemática de un termograma obtenido por DSC correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_{g0} =temperatura de inicio de la transición; T_g = temperatura del punto medio; T_{ge} = temperatura final de la transición) (Martínez *et al.*, 2000)

Si como referencia se utilizó un crisol vacío, la pendiente de la recta obtenida en el termograma, considerando la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra analizada, es la capacidad calorífica de la muestra. No hay una definición clara del punto de transición vítrea en una curva DSC pero normalmente la temperatura a la que empieza la transición y la temperatura en el punto final se usan para determinar la temperatura en el punto medio que se considera como la Tg. Estas temperaturas dan una idea de la amplitud de la transición. La calorimetría tiene varias limitaciones en términos del control contenido de agua y tamaño y forma de la muestra (Martínez *et al.*, 2000; Rahman, 2006).

4.5.5 Modelación de la Tg experimental

El modelo de Gordon y Taylor (1952) permite predecir el valor de la Tg (°C) de mezclas anhidras y el papel plastificante del agua a partir de la Tg de los compuestos puros (determinada experimentalmente en el DSC) mediante la siguiente ecuación:

$$Tg = \frac{x_s \cdot Tg_s + k \cdot x_w \cdot Tg_w}{x_s + k \cdot x_w} \quad (4)$$

donde x_s y x_w corresponden a la fracción de peso de sólidos de la muestra (g sólidos/g producto) y a la fracción de agua (g agua/g producto), respectivamente, Tg_s y Tg_w a las respectivas temperaturas de transición vítrea de los sólidos anhidros y del agua. La temperatura de transición vítrea del agua amorfa se toma normalmente como -135°C y si se conoce la de los sólidos anhidros, así como la constante empírica k , se puede calcular la Tg de una muestra con una composición cualquiera.

4.6 Diagramas de estado

La importancia fundamental de los diagramas de estado y de la transición vítrea como el estado de referencia de estos diagramas, para el entendimiento y control del comportamiento de no equilibrio de los sistemas alimenticios durante el procesamiento y el almacenamiento de dichos productos, influenciado por las variables de humedad, temperatura y tiempo, se ha vuelto ampliamente reconocido (Slade y Levine, 1995).

Los diagramas de estado resultan de la modelización conjunta de la plastificación por el agua y de la sorción de agua, que se realiza aplicando el modelo de Gordon y Taylor y el modelo de GAB a los datos experimentales de humedad y de T_g respectivamente, como se muestra en la Fig. 4.10. Con ellos puede conocerse a una determinada temperatura de almacenamiento cuál será la actividad de agua y la humedad críticas que delimitan la transición vítreo-gomosa y, por tanto, la humedad relativa ambiente límite de almacenamiento del producto a esa temperatura. En un sentido opuesto, se puede también optimizar la temperatura a la que hay que mantener un alimento que, por sus condiciones de envasado o almacenamiento, no va a superar una determinada actividad de agua o humedad (Martínez *et al.*, 2000). Los diagramas de estado constituyen un factor esencial en la selección de los parámetros del proceso y la evaluación de especificaciones para el almacenamiento o empaquetado de polvos alimenticios (Rahman, 2006).

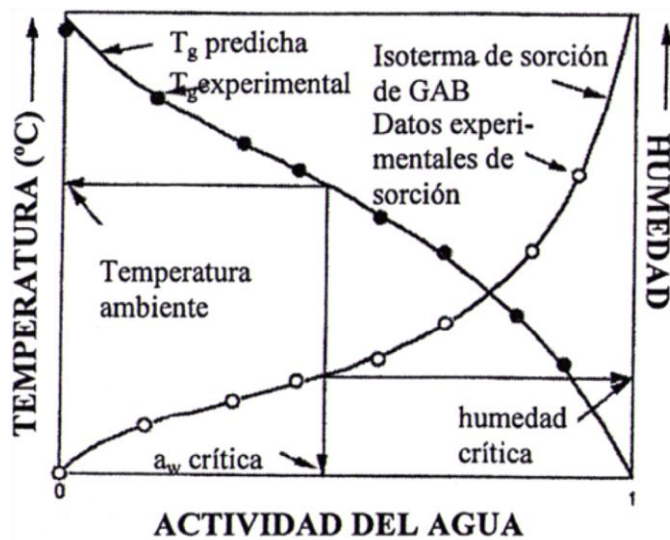


Figura 4.10 Modelización conjunta de la plastificación por el agua y de la sorción del agua aplicando el modelo de Gordon y Taylor y el modelo de GAB, respectivamente, a los datos experimentales (Martínez *et al.*, 2000)

4.7 Características de la fresa y métodos de conservación

Las fresas y los fresones crecen en el fresal, planta que pertenece a la familia de las *Rosáceas* y al género *Fragaria*. Esta familia incluye más de 2000 especies de plantas herbáceas, arbustos y árboles distribuidos por las regiones templadas de todo el mundo. Es

una fruta no climatérica que presenta excelente aceptación en el mercado debido a sus propiedades sensoriales, color vistoso y aroma agradable (Restrepo *et al.*, 2007). Las antocianinas pertenecen a la familia de los flavonoides y son especialmente abundantes en la fresa. Además de su acción colorante, poseen propiedades antioxidantes (Dorantes y Chiralt, 2000).

Una propiedad de este fruto muy importante en la industria alimentaria es su escasa generación de residuos (pedúnculo y sépalos únicamente), sin embargo, al ser un producto con corta vida útil y por temporadas, parte de la producción es procesada. Moraga *et al.* (2004) señalan que la corta vida útil de la fresa atiende a su alta a_w y baja T_g (ver Fig. 4.6), ya que se trata de un producto fresco con azúcares de bajo peso molecular. Por otra parte, Snowdon (1991) señala que la contaminación por hongos es una de las mayores limitantes en la vida útil de la fresa, siendo *Botrytis cinerea*, *Penicillium digitatum* y *Rhizopus stolonifer* los principales hongos patógenos responsables del decaimiento de la fresa durante el almacenamiento.

Los tipos de procesamiento o conservación de la fresa más comúnmente usados son la congelación, la deshidratación parcial o total y otros métodos combinados. En estos casos, la fruta procesada se somete a cambios composicionales, así como cambios en los atributos sensoriales como textura, color y cambios en el perfil de compuestos volátiles, haciendo al producto diferente del producto fresco (Moraga *et al.*, 2006a). Muchas veces, para el procesamiento de la fresa, se requiere de la obtención de la pulpa, que es el producto pastoso, no diluido, ni concentrado, ni fermentado, obtenido por la trituración y tamizado de la fracción comestible de frutas frescas, sanas, maduras y limpias. El color y olor deben ser semejantes a los de la fruta fresca de la cual se ha obtenido (Restrepo *et al.*, 2007). Moraga (2002) menciona que durante la trituración o ruptura celular causada en la congelación previa a la liofilización, puede ocurrir un cambio en el tipo de solutos presentes provocado por el desarrollo de reacciones enzimáticas, de manera que la hidrólisis enzimática de la sacarosa o pectinas, por ejemplo, supondría una disminución del peso molecular de los solutos.

La congelación implica pérdidas de calidad mayores que los métodos de deshidratación o métodos combinados, por lo que a continuación se mencionan los problemas durante la congelación de la fresa.

4.7.1 Problemas de congelación de la fresa

La pérdida de los pigmentos naturales de las frutas en el curso de almacenamiento en estado congelado no provoca, en general, serios problemas, aunque la acción de algunas enzimas puede degradarlos en mayor o menor medida. El oscurecimiento enzimático es uno de los principales factores que afecta el color de las frutas y verduras, lo que ocurre particularmente con ocasión de magullamientos o de operaciones de troceado y puede proseguir incluso durante el almacenamiento en estado congelado si no se inactivan las enzimas (Moraga, 2002). Torreggiani *et al.* (1998) y Wrolstad *et al.* (1990) mencionan el papel protector que tiene la adición de azúcar a la fresa antes de su congelación para prevenir los cambios de color. Los últimos autores mencionan que la sacarosa actúa protegiendo a las antocianinas frente a la degradación a través de interferencia estérica con reacciones de condensación como la que ocurre en la polimerización antocianina-fenol, interacción antocianina-ascorbato y previniendo de la acción del oxígeno, mientras que los primeros han investigado el efecto del cambio en la Tg de la disolución máximamente crioconcentrada (Tg'), por efecto de la adición de diferentes carbohidratos, sobre la pérdida de antocianinas, no obstante, no se ha encontrado una relación clara de los parámetros. Para estos autores además, la Tg' no es suficiente para explicar el papel crioestabilizador de un determinado polímero, sino que también otros factores como el pH de la fase no congelada pueden afectar a la estabilidad de los pigmentos.

Por otro lado, la congelación puede causar cambios de textura, colapso de la estructura y exudado en la descongelación. La fuerza de las uniones celulares y el nivel de turgencia, ambos relacionados con el grado de madurez y el nivel de hidratación de la fruta, son determinantes en su comportamiento mecánico. La pérdida de turgencia en la descongelación, que da un aspecto flácido al producto, es un serio problema para su calidad. Este efecto se atribuye a las modificaciones de las paredes y membranas celulares debidas a los diversos procesos físicos y fisicoquímicos durante la congelación, encontrándose entre los primeros principalmente el daño celular causado por la cristalización del hielo. Además, la acción enzimática sobre las sustancias pécticas puede conducir a cambios de textura inaceptables durante la congelación. El exudado conlleva una pérdida del valor nutritivo, ya que junto con él pueden eliminarse componentes hidrosolubles (Moraga, 2002).