

## CAPITULO VII

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 7.1 Caracterización del guacamole formulado.

En la tabla III se presenta la caracterización del aguacate y guacamole formulado en el presente estudio, así como datos reportados para aguacate y el mismo producto por otros autores.

Tabla III. Caracterización de guacamole fresco.

<b>Características</b>	<b>Valor obtenido</b>	<b>Valor reportado</b>
Humedad (%) b. h.	64.279 ± (0.22)	68.4 %*
Grasa (%) b. h.	21.2 ± (2.99)	20 %*
a <sub>w</sub>	0.981 ± (0.001)	0.991**
pH inicial	6.26 ± (0.002)	5.65***
<b>Parámetros de color Hunter.</b>		
L	28.27 ± (0.23)	28.99***
a	-4.02 ± (0.06)	-4.39***
b	7.79 ± (0.18)	7.89***

\* Fuente: FAO.(aguacate), \*\* Sandoval, 1995. (aguacate), \*\*\* Hernández, 1999. (guacamole).

Se puede observar que no existen diferencias importantes en la mayor parte de los parámetros aquí analizados y los reportados por otros estudios. Se confirma el alto contenido de compuestos grasos (21.2%) que representan cerca del 60% del material no acuoso del producto.

También es de llamar la atención el nivel de actividad de agua ( $a_w$ ) del guacamole probablemente se debe al cloruro de sodio incorporado en su formulación. El nivel de  $a_w$  y pH en el guacamole lo hacen altamente inestable desde el punto de vista microbiológico y bioquímico, sobre todo para las reacciones de oscurecimiento como lo han reportado Palou *et al.*, (2000).

Los parámetros de color L, a y b del guacamole fueron similares a los reportados por Hernández (1999), aún cuando la formulación, variedad y madurez fueron diferentes. Con respecto al pH inicial sin haber sido adicionado el ácido cítrico al guacamole aquí formulado la posible diferencia existente entre el valor reportado y el valor experimental también se puede atribuir al nivel de maduración utilizado en ambos trabajos.

## 7.2 Estudio de la velocidad de congelación.

En la figura 14 se representan las curvas de congelación de guacamole bajo las dos condiciones estudiadas a  $-35^{\circ}\text{C}$  y  $-57.5^{\circ}\text{C}$  previo a su liofilización; que corresponden a las temperaturas del medio de congelación, las temperaturas finales en el centro del producto fueron  $-33^{\circ}\text{C}$  y  $-55.5^{\circ}\text{C}$ .

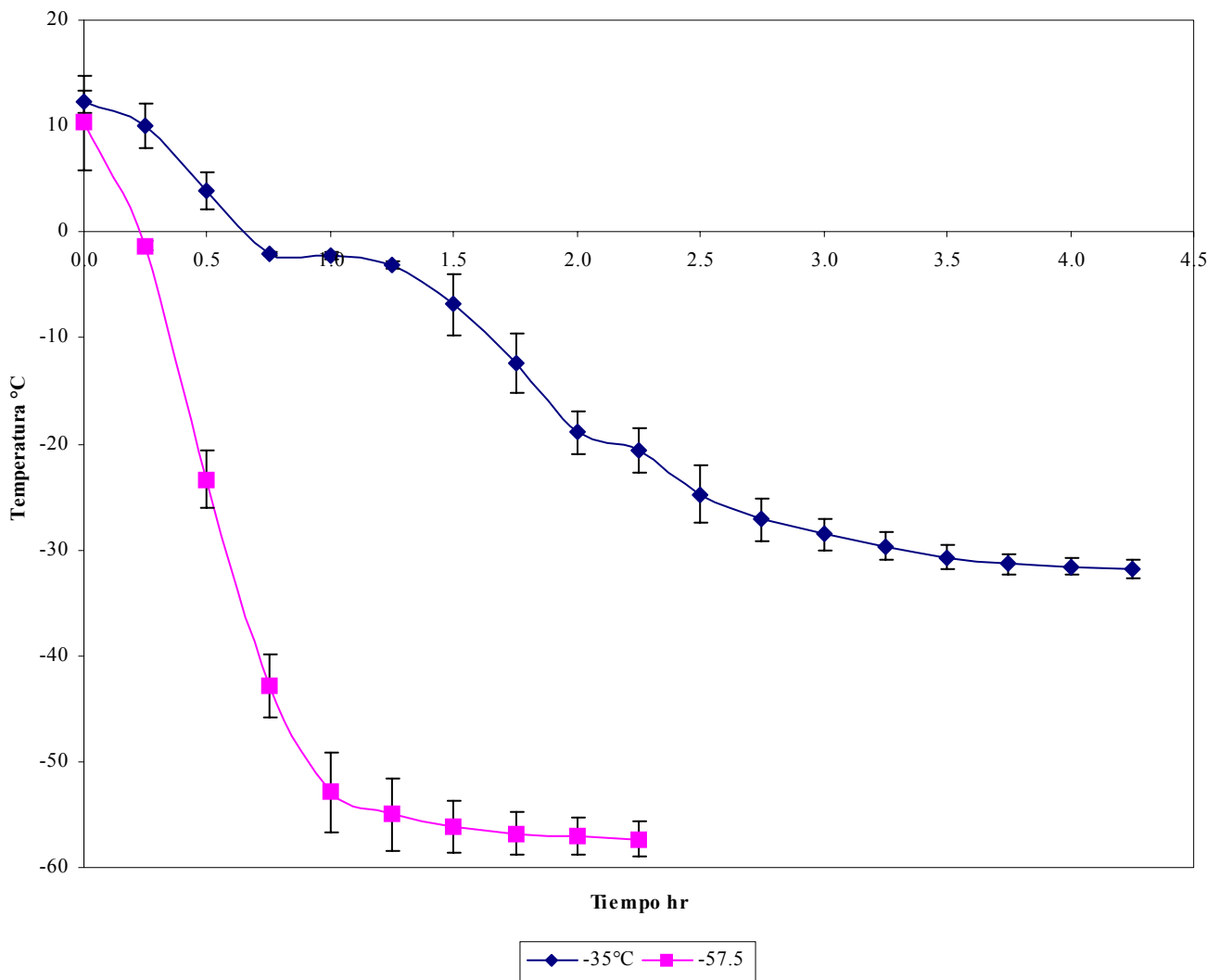


Figura 14. Curvas de congelación de guacamole.

Se observa en la curva a  $-57.5^{\circ}\text{C}$  que la remoción de energía del sistema o remoción del calor sensible es más rápida, ya que alcanza la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  en menos de 15 min o 0.3 hr, mientras que en el proceso a  $-35^{\circ}\text{C}$ , se requiere 3 o 4 veces más tiempo para alcanzar la misma temperatura.

En la congelación a  $-35^{\circ}\text{C}$ , después del subenfriamiento, la temperatura permanece constante y el calor latente es removido observándose la clásica meseta, con una duración aproximada de 0.5 hr (30 min), después se produce una disminución de la temperatura mientras se sigue eliminando calor, en este período se favorece la formación del hielo con la remoción de una gran cantidad de energía separándose el agua como cristales de hielo puro, los cristales de hielo crecen compitiendo por el agua congelable debido a que esta temperatura de congelación pertenece a una velocidad de congelación lenta, formando grandes cristales de hielo.

En la congelación a  $-57.5^{\circ}\text{C}$  empleando nieve carbónica, no se observa la meseta de remoción de calor latente, si no que prácticamente la tendencia es lineal, desde el inicio del proceso hasta que se alcanza  $-50^{\circ}\text{C}$ . La diferencia de las curvas de congelación indican una velocidad de congelación lenta con la temperatura de  $-35^{\circ}\text{C}$ , mientras que a  $-57.5^{\circ}\text{C}$  es rápida.

Una forma de distinguir la magnitud de dichas velocidades es comparando la pendiente de la curva de remoción de calor sensible una vez que se ha iniciado el proceso de congelación del agua, de ésta forma para el proceso de congelación determinado lento la pendiente mencionada tiene un valor de  $-16.39^{\circ}\text{C} / \text{hora}$  y un tiempo de congelación 4.3 hr (tiempo para llegar a  $2^{\circ}\text{C}$  por arriba de la temperatura del medio de congelación), mientras que para el otro proceso el valor de la pendiente es de  $-69.667^{\circ}\text{C} / \text{hora}$  con un tiempo de congelación de 2.3 hr, lo que significa una diferencia de 4 veces en la velocidad de congelación y dos veces en el caso del tiempo de congelación.

Le Baiil, (2004) menciona que la velocidad de congelación es utilizada en la mayor parte del tiempo para comparar los efectos de estas velocidades sobre procesos posteriores (como podría ser la sublimación, en la liofilización); por lo que a las temperaturas de congelación estudiadas en la presente investigación se espera que generen las dos velocidades de congelación, diferencias en el tamaño y número de cristales de hielo siendo pocos y grandes para el proceso lento, y muchos cristales pero pequeños para el proceso de congelación rápida.

Por otra parte, en la velocidad de congelación lenta del guacamole, es probable que exista una posible formación de una capa superficial de alta concentración de sólidos y que puede actuar como una resistencia a la salida del vapor de agua durante la liofilización

Otro factor importante a considerar en el proceso de congelación es la temperatura mínima a alcanzar, ya que como se sabe, para que el proceso de liofilización sea eficiente, se requiere iniciarlo con una temperatura por debajo de la transición vítrea ( $T_g$ ), la cual para el guacamole fresco es del orden de  $-29.33$  a  $-33^\circ\text{C}$  (tal y como se reporta posteriormente en este trabajo), lo que indica que sólo en la congelación rápida empleada se logrará ese objetivo y no en la lenta, lo que puede provocar en este último caso, que parte de la eliminación del agua se dé por evaporación y no por sublimación

### **7.3 Estudio del efecto de la velocidad de congelación y temperatura de calentamiento sobre la cinética de deshidratación de guacamole.**

La figura 15 representa la pérdida de humedad de guacamole durante el proceso de liofilización, congelado a la velocidad lenta con dos temperaturas de sublimación 5° y 25° C; procesos indicados como G1 y G2 respectivamente. En la misma figura se presentan las curvas de liofilización para el producto con congelación rápida y liofilizado a las temperaturas de sublimación mencionadas anteriormente, identificando a este proceso como G3 y G4. La presión de trabajo empleada en todos los caso fue de 0.005 mmHg a lo largo de todo el proceso de liofilización. Cada curva presenta los valores promedio y la desviación estándar de tres experiencias realizadas.

Como podemos observar en la figura 15, el producto congelado a la velocidad lenta y liofilizado a la temperatura más alta (G2), se deshidrata más rápidamente que todas las demás, mientras que congelando lentamente y liofilizado a 5°C (G1) es el que se deshidrata más lentamente. Los dos productos congelados rápidamente y liofilizados a las dos temperaturas propuestas presentan velocidades de deshidratación similares entre sí y levemente superiores a las de la muestra G1.

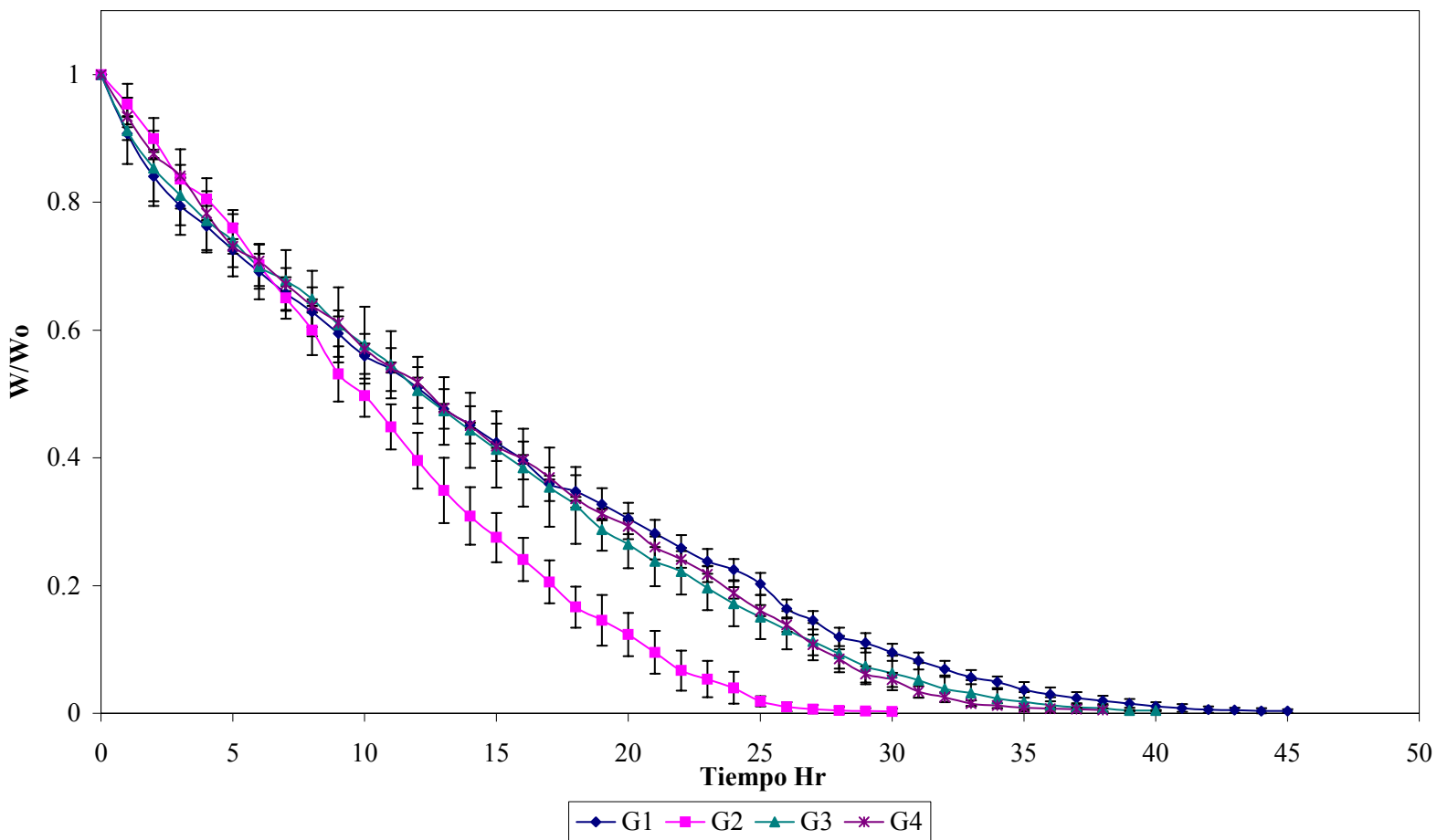


Figura 15. Curvas de deshidratación de guacamole liofilizado a diferentes temperaturas de sublimación.



El comportamiento observado en la figura 15 es influenciado seguramente por al menos tres factores: 1) el tamaño de los cristales de hielo, 2) la formación de capas superficiales de alta concentración de sólidos en el proceso de congelación lenta y 3) la temperatura de la capa de hielo dentro del alimento (la cual se relaciona con la temperatura de congelación y con la temperatura del medio de calefacción).

Durante la congelación lenta es de esperarse que se formen cristales grandes que favorezcan el proceso de transferencia de masa, ya que al sublimarse generan espacios grandes para el flujo de vapor de agua, sin embargo la congelación lenta también puede generar la acumulación de sólidos en la superficie del producto lo que generaría una resistencia a la transferencia de masa. La congelación rápida se espera que genere cristales de hielo pequeños, que al sublimarse dejen poros pequeños que no favorezcan la salida del vapor de agua.

Por otra parte las temperaturas altas de las placas calefactores pueden provocar calentamiento del producto, fusión de hielo y como consecuencia evaporación parcial del agua y no sólo sublimación del hielo, esto último parece ser que es lo que predomina en la muestra G2 junto con la aparición de poros grandes (provocados por la congelación lenta).

En la Figura 16 se presentan las curvas de velocidad de secado en función de la humedad del producto, es interesante observar que para la condición G1 se presenta una velocidad de remoción de humedad constante entre el inicio del proceso hasta alcanzar una humedad de cerca de 60 g agua / g s.s, la velocidad en ese período constante es del orden de 4 g agua/ g s. s – h.

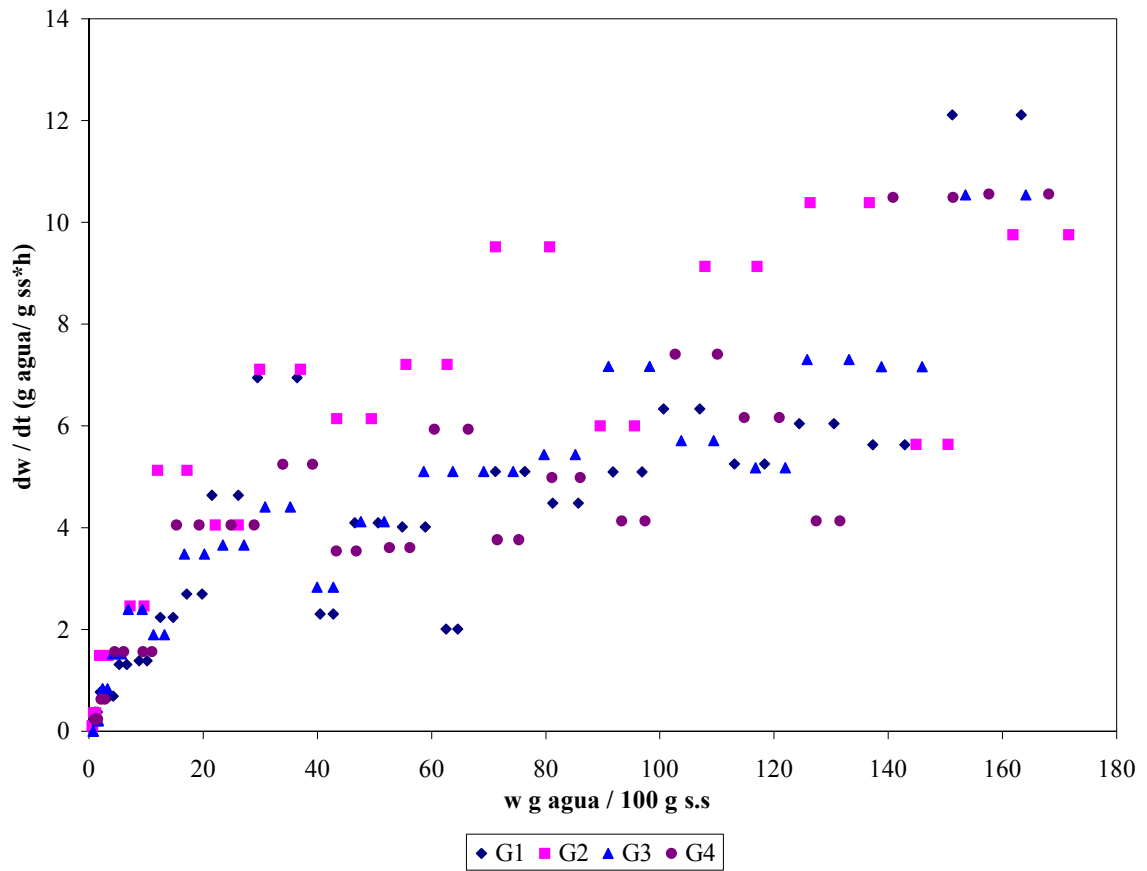


Figura16. Velocidad de secado de guacamole liofilizado.

Para las otras tres condiciones experimentadas (G2, G3, G4), después de una velocidad de secado inicial alta similar a G1, el proceso de remoción de humedad se reduce y mantiene igual a  $4 - 6 \text{ g agua / g s. s - h}$ , al igual que para G1 al llegar a una humedad entre  $40 \text{ g agua / g s. s}$ , la velocidad de secado inicia un período decreciente

Como se observa el figura 16 presenta dos tramos diferentes: uno que corresponde, a un período de velocidad constante y otro a un período de velocidad decreciente. En el período de velocidad constante inicia desde la humedad inicial de  $179 \text{ g agua / } 100 \text{ g s.s}$ , hasta la alcanzar la humedad crítica de  $50 \text{ g agua / } 100 \text{ g s.s}$ , la velocidad constante tiene una contribución mayor como se observa en la velocidad de secado más que por la velocidad decreciente, la cual inicia en el contenido de la humedad crítica de  $50 \text{ g agua / } 100 \text{ g s.s}$  hasta alcanzar la humedad final cuyo valor límite es  $.1 \text{ g agua / } 100 \text{ g s. s}$ .

Conforme el análisis de la velocidad de secado en el guacamole liofilizado para la muestras G1, G3 y G4 representadas en la figura 16, se aprecia una mayor contribución del secado primario, ya que la eliminación de humedad, se dio por la difusión del flujo de vapor de agua a través de la estructura porosa del material seco durante el proceso de liofilización, este planteamiento puede atribuirse a una posible diferencia existente entre la presión de vapor del guacamole y la presión de vapor del serpentín del liofilizador (Liapis *et al.*, 1996).

Sin embargo, para la muestra G2 no existió completamente una contribución del secado primario, pero si se vió influenciada por el secado secundario, ya que las temperaturas de congelación y sublimación utilizadas favorecieron a los solutos cristalinos provenientes del agua no congelada, ocasionando su hidratación durante la difusión de las moléculas de agua hacia el exterior y por la temperatura del medio, la humedad de éstos se eliminó por evaporación.

### **7.3.1 Efecto de las condiciones de sublimación y temperatura del centro sobre la permeabilidad de la capa seca de guacamole liofilizado.**

Para estudiar de mejor forma el proceso de liofilización se han generado las figuras 17, 18, 19 y 20 que muestran la evolución del contenido de humedad y temperatura del centro del producto a lo largo del tiempo de proceso.

La figura 17 muestra el comportamiento del sistema G1 se puede ver que después de una elevación de la temperatura de  $-33$  a  $-27^{\circ}\text{C}$  en la primeras cinco horas de proceso, se presenta una tendencia a seguir elevándose muy lentamente hasta llegar a  $-15^{\circ}\text{C}$  en un tiempo de 35 horas de proceso, principalmente en esta etapa es en donde se lleva a cabo la mayor parte de remoción de agua por sublimación, y posterior a ese tiempo, la temperatura del centro del producto se eleva rápidamente y los cambios de humedad son pequeños y se espera que ahí el agua se esté eliminando en una buena parte por evaporación.

Para el sistema G2 representado en la figura 18, el comportamiento del cambio de temperatura del centro del guacamole durante el proceso de liofilización es notablemente diferente al anterior, no obstante que entre las 5 y 15 horas la temperatura cambia levemente, es decir, de  $-20$  a  $-25^{\circ}\text{C}$  posteriormente el cambio de temperatura es más rápido llegándose a  $0^{\circ}\text{C}$  en 20 horas, lo que puede indicar que en esa etapa de calentamiento rápido y en la posterior, parte del agua no es sublimada sino evaporada, lo que agiliza el proceso pero puede no generar los beneficios que se tiene con la sublimación.

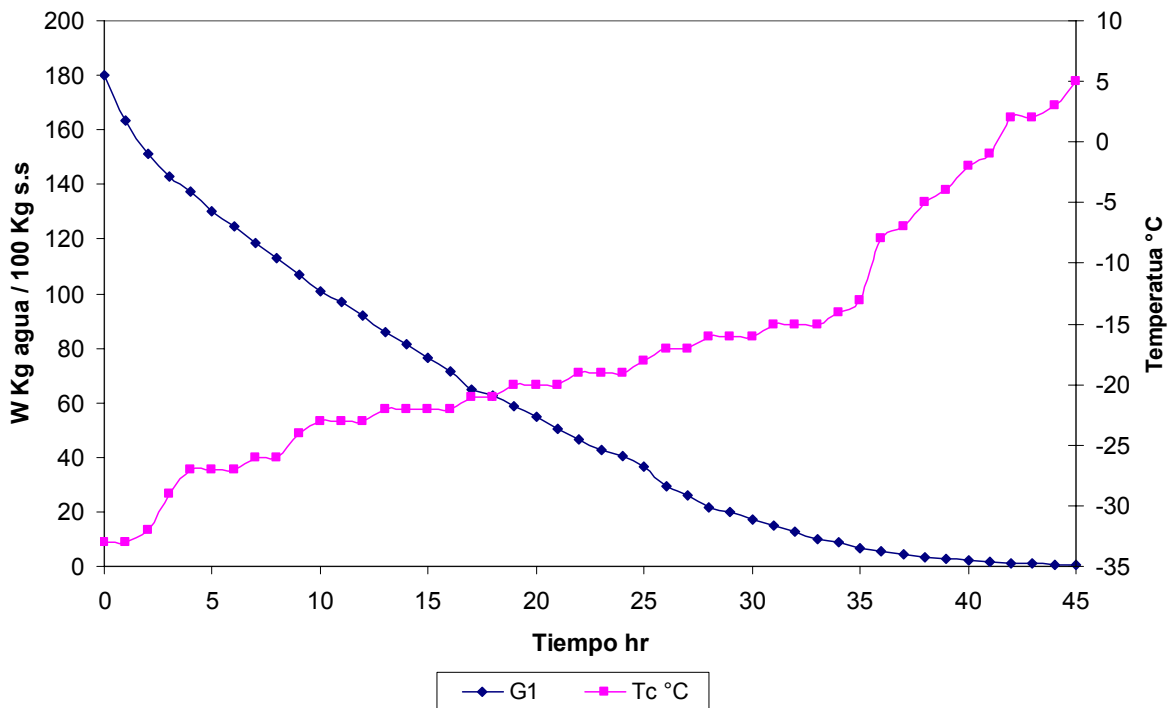


Figura 17. Evolución del contenido de humedad y temperatura del centro de una placa de guacamole congelado a  $-35^{\circ}\text{C}$  sometida a un proceso de liofilización a  $5^{\circ}\text{C}$ .

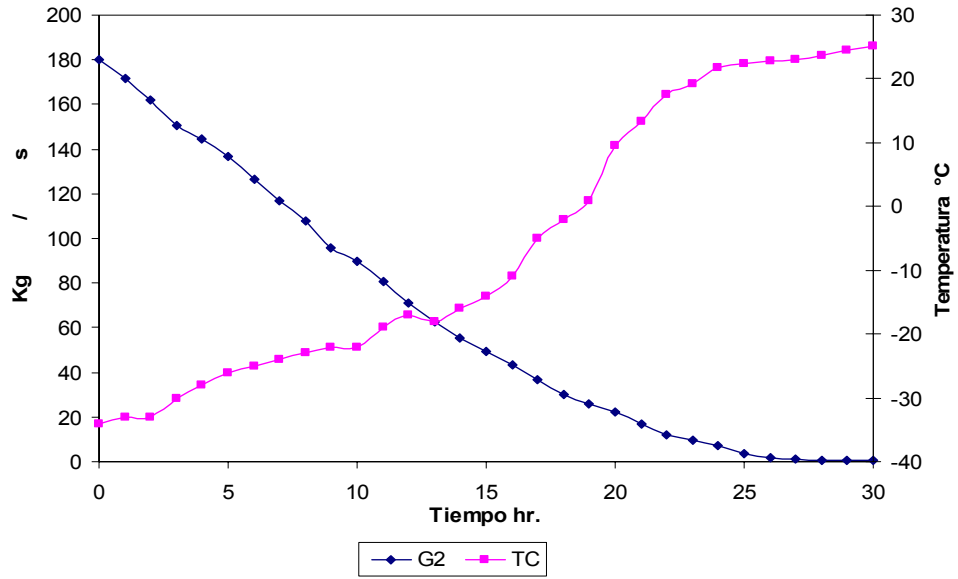


Figura 18. Evolución del contenido de humedad y temperatura del centro de una placa de guacamole congelado a  $-35^{\circ}\text{C}$  sometido a un proceso de liofilización a

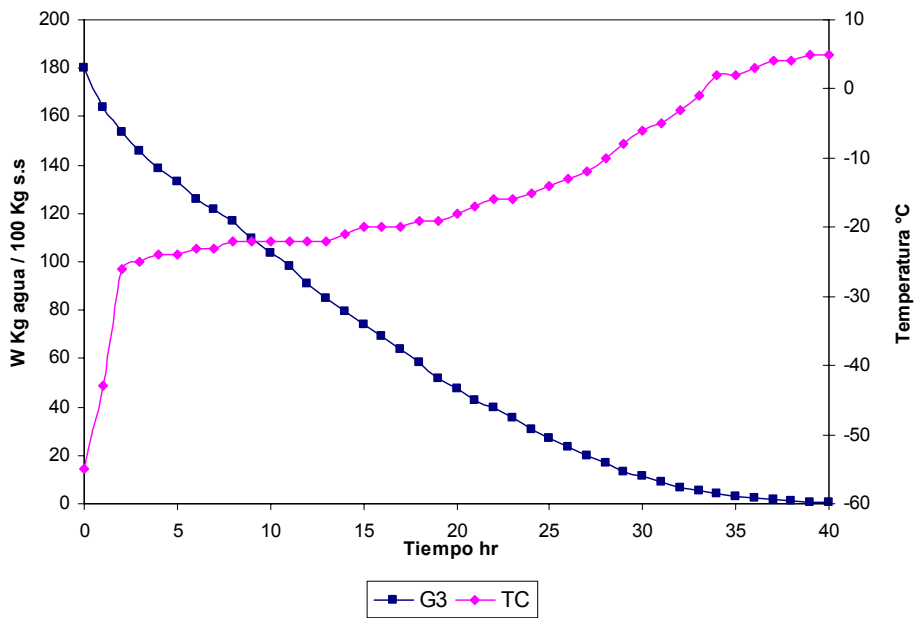


Figura 19. Evolución del contenido de humedad y temperatura del centro de una placa de guacamole congelado a  $-57.5^{\circ}\text{C}$  sometido a un proceso de liofilización a  $5^{\circ}\text{C}$ .

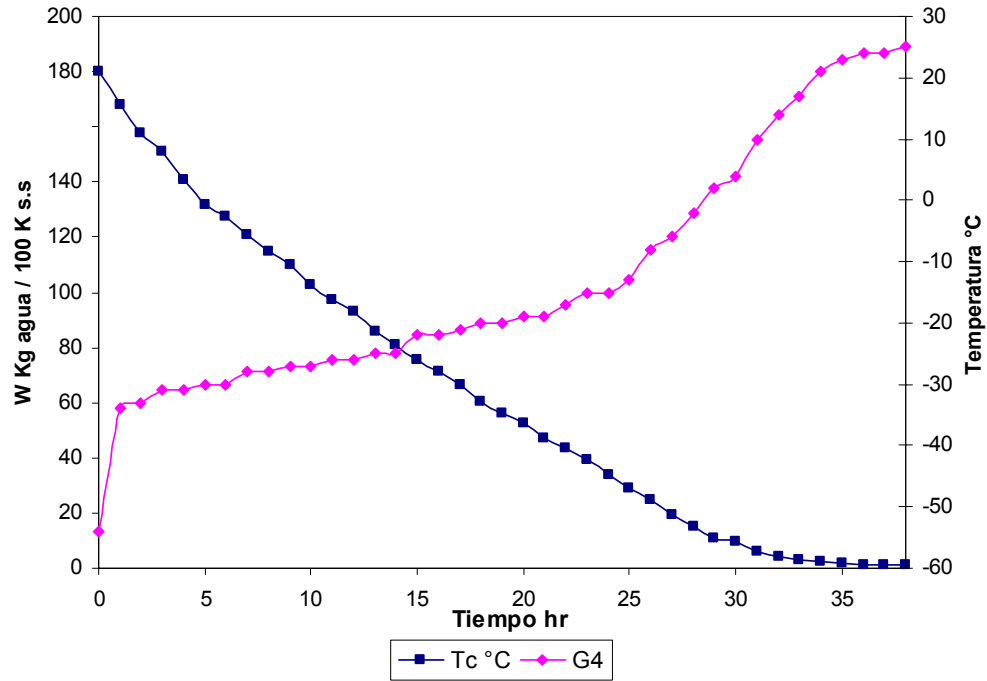


Figura 20. Evolución del contenido de humedad y la temperatura del centro de una placa de guacamole congelado a  $-57.5^{\circ}\text{C}$  sometido a un proceso de liofilización a  $25^{\circ}\text{C}$ .

En el caso de las muestras sometidas a congelación rápida ( $-57.5^{\circ}\text{C}$ ) (figuras 19 y 20), la curva de cambio de temperatura en función del tiempo es muy similar al menos durante las primeras 25 horas de proceso. Así después de un calentamiento relativamente rápido en las primeras dos horas para alcanzar una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $-25^{\circ}\text{C}$ , el cambio de temperatura es lento hasta llegar a las 25 horas en donde se alcanza una temperatura de  $-12^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

Posteriormente la muestra G3 se calienta más lentamente que la G4 llegando la primera a  $0^{\circ}\text{C}$  a las 35 horas de proceso mientras que la segunda alcanza esa temperatura

a las 28 – 29 horas. Este comportamiento similar genera curvas de deshidratación muy parecida y es de esperarse en ambos casos que la mayor parte de la eliminación del agua se efectúe por sublimación.

Para verificar los efectos de la velocidad de congelación y temperatura de calentamiento, se ha decidido calcular la permeabilidad de la capa seca usando el modelo de Sharon y Berk (1969), que basa sus cálculos en la relación experimental del cambio de humedad y temperatura del frente de hielo en función del tiempo para un producto que es liofilizado.

El modelo de Sharon y Berk (1969), se puede expresar como:

$$G (p_i - p_s) * t = \frac{1}{2} (W_o - W_t) * \rho_s * X_t^2 \quad (6)$$

Ecuación que puede adoptar la forma:

$$X_t^2 = \frac{2G(p_i - p_s)}{(W_o - W_t) * \rho_s} * t \quad (7)$$



En donde:

$G$  = Permeabilidad de la capa seca (Kg agua/ min \* cm\* mmHg).

$p_i$  = Presión de vapor a la temperatura del centro geométrico de la placa (mmHg).

$P_s$  = Presión dentro de la cámara (mmHg).

$W_o$  = Contenido de humedad inicial (Kg agua / Kg sólidos secos).

$W_t$  = Contenido de humedad al tiempo  $t$  (Kg agua / Kg sólidos secos).

$\rho_s$  = Densidad de la capa seca (kg sólidos secos / cm<sup>3</sup>).

$X_t$  = Mitad del espesor de la capa seca al tiempo  $t$  (cm).

Para calcular el espesor de la capa seca se sigue el modelo de Spiess *et al.*, (1969), que afirma que aquel es función del espesor de la capa congelada y la variación del contenido de humedad:

$$X_t = X_o \left[ 1 - \frac{W_t}{W_o} \right] \quad (8)$$

Donde:

$X_o$  = mitad del espesor de la capa congelada a liofilizar.

$W_t$  = Humedad al tiempo  $t$  (Kg agua / Kg sólidos secos).

$W_o$  = Humedad inicial (Kg agua / Kg sólidos secos).

La expresión ( 6) corresponde a la ecuación de una línea recta, calculando el valor de la pendiente que es igual a  $\frac{2G(p_i-p_s)}{(W_o - W_t) * \rho_s}$  y conociendo el valor de las constantes incluidas en ella,  $p_i = 0.2139$  mmHg a  $-33^\circ\text{C}$  y  $0.0228$  mmHg a  $-55.5^\circ\text{C}$  (Geankoplis, 1991), podemos calcular fácilmente el valor de la permeabilidad de la capa seca ( G ). Este modelo se cumple principalmente mientras la temperatura en el centro se mantiene constante, o el proceso que predomina en la liofilización es la sublimación.

En las figuras 21, 22, 23 y 24 muestran la aplicación del modelo de Sharon y Berk, (1969) a los cuatro sistemas en estudio en cada caso se presenta los datos obtenidos para las tres experiencias realizadas.

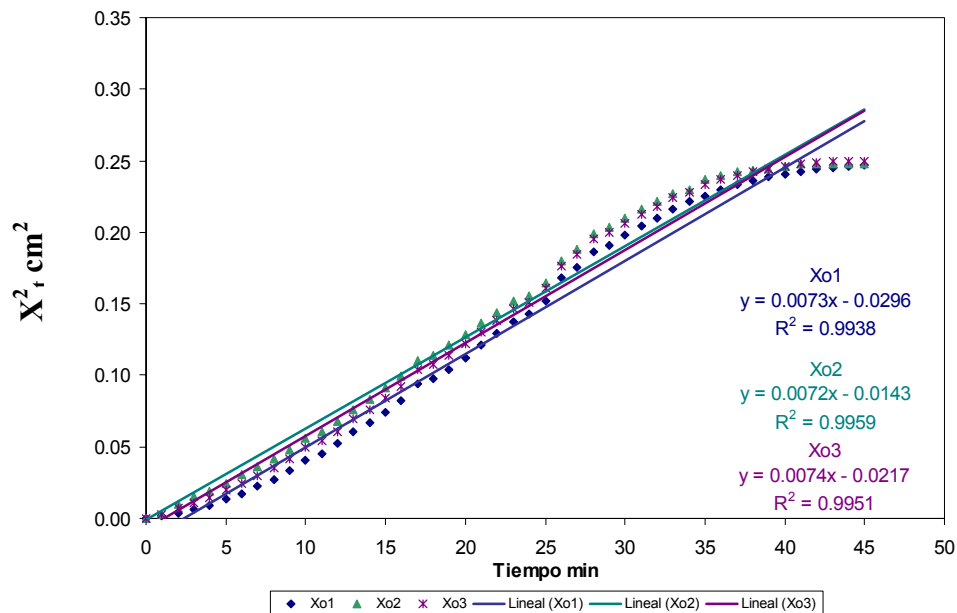


Figura 21. Representación gráfica del modelo Sharon y Berk para el cálculo de la permeabilidad de la capa seca de guacamole (G1) sometido a un proceso de liofilización.

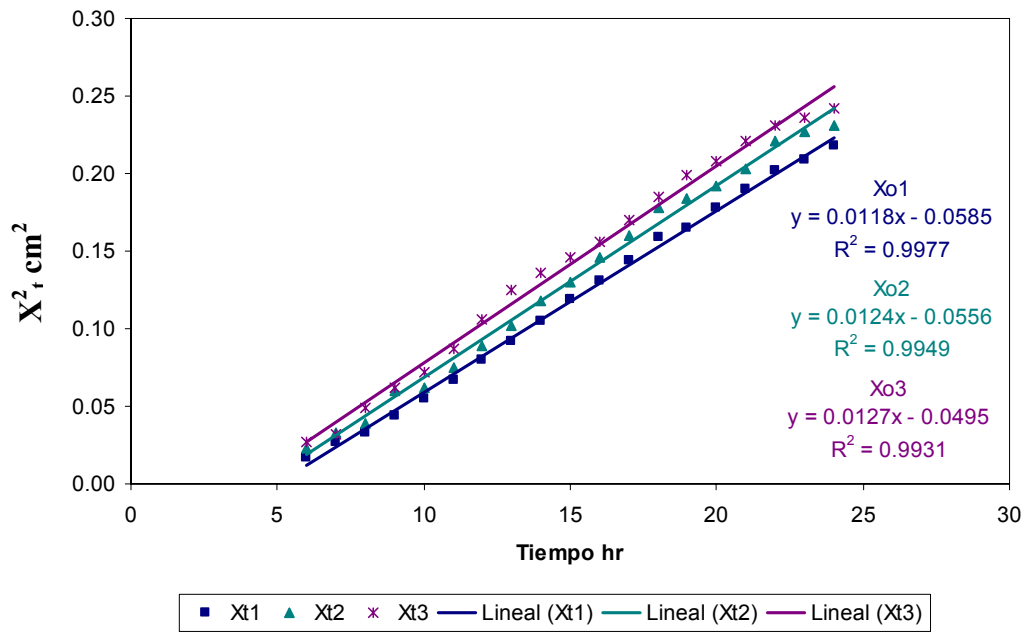


Figura 22. Representación gráfica del modelo Sharon y Berk para el cálculo de la permeabilidad de la capa seca de guacamole (G2) sometido a un proceso de liofilización.

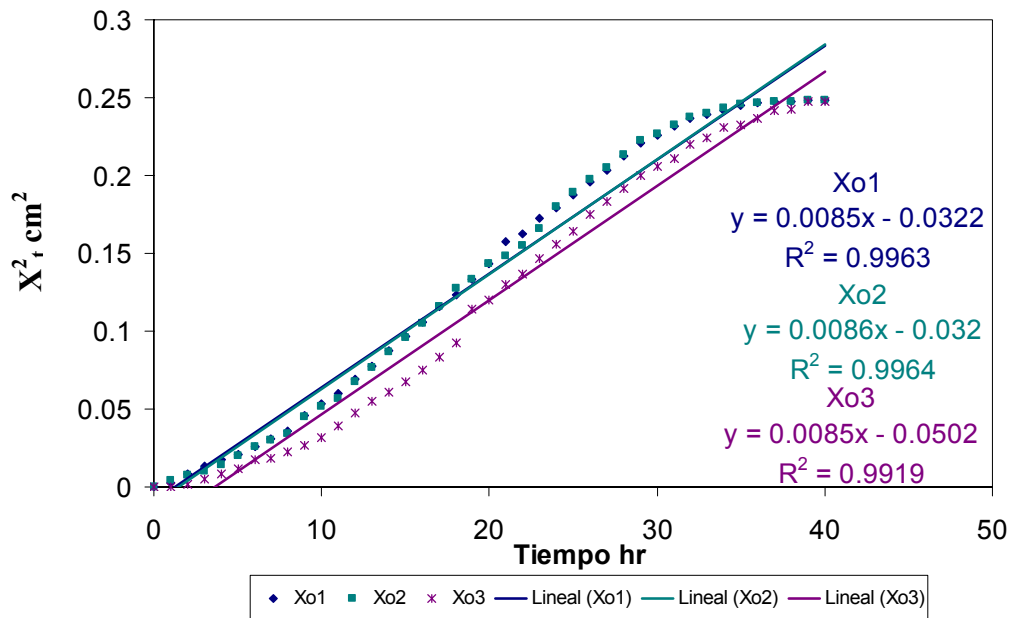


Figura 23. Representación gráfica del modelo Sharon y Berk para el cálculo de la permeabilidad de la capa seca de guacamole (G3) sometido a un proceso de liofilización.

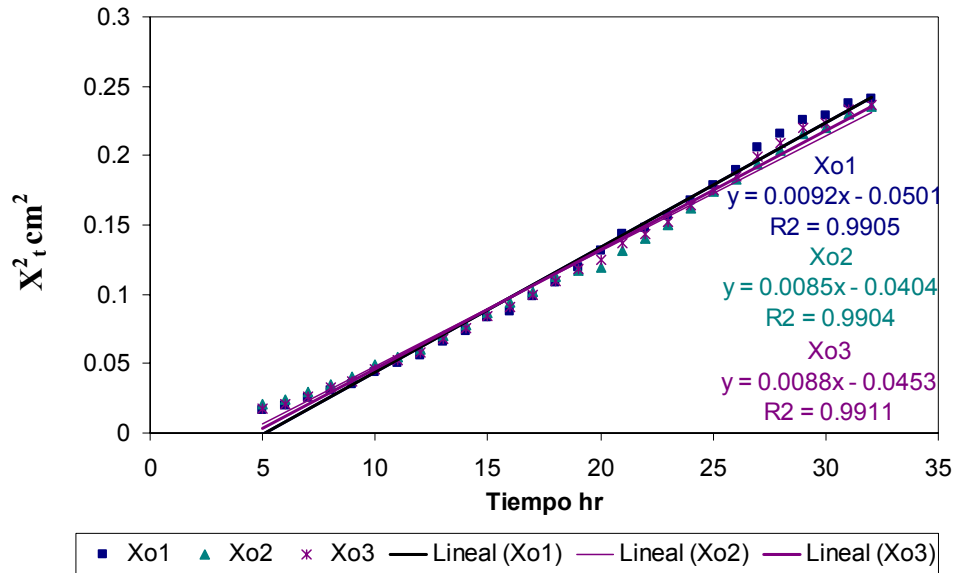


Figura 24. Representación gráfica del modelo Sharon y Berk para el cálculo de la permeabilidad de la capa seca de guacamole (G4) sometido a un proceso de liofilización.

Puede observarse en todos los casos un ajuste lineal de los datos a partir de las 5 horas de proceso adecuado, sin embargo al final del tiempo de secado para las muestras G1, G3 y G4, en las últimas 3 horas de secado, se observa una leve desviación que puede indicar que el proceso de eliminación de agua es por evaporación, y en el caso de la muestra G2, al final del proceso de secado ( 7 horas) el fenómeno de eliminación de agua es por evaporación.

De las representaciones graficas anteriores se ha calculado la permeabilidad de la capa seca y en la tabla IV, se puede observar el efecto de las dos temperaturas de sublimación probadas 5 y 25°C y dos temperaturas de congelación -35 y -57.5°C, sobre dicha permeabilidad durante la liofilización de guacamole.

Tabla IV. Efecto de la temperatura de placas sobre la permeabilidad de la capa seca de guacamole liofilizado.

Variables del proceso			Permeabilidad de la capa
Temperatura de congelación °C	Presión en cámara (mmHg).	Temperatura de sublimación (°C)	seca (kg agua / min – cm – mmHg).
-35	0.005	5	$2.30 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$
-35	0.005	25	$3.76 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$
-57.5	0.005	5	$3.17 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$
-57.5	0.005	25	$3.26 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-3}$

El aumento de la temperatura de 5 a 25 °C, tiene un leve efecto sobre la permeabilidad de la capa seca a las dos temperaturas de congelación probadas, pero se detecta una clara diferencia de la permeabilidad debido a la temperatura de congelación, lo que significa que el valor de la permeabilidad para las muestras congeladas a -57.5 °C es 10 veces menor con respecto a la primera temperatura de congelación utilizada.

En principio uno esperaría que las muestras congeladas rápidamente, generarían poros pequeños que darían origen a una permeabilidad más baja que en las muestras congeladas lentamente, pero esto no se aprecia en la tabla IV. Los resultados obtenidos sólo pueden ser explicados en función de la formación de la capa superficial de alto contenido de sólidos (grasa en el caso del guacamole) que actúan como barrera al paso de vapor de agua y por ello reducen la magnitud de la permeabilidad.

En comparación con los valores de la permeabilidad para triturados de naranja reportados por Welti, (1985) son similares a los valores obtenidos para los sistemas G3 y G4 (congelación rápida) teniendo valores de  $3.17 \times 10^{-2}$  a  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $-55.5^{\circ}\text{C}$  para el guacamole liofilizado, con respecto a los valores de la permeabilidad de la capa seca para los sistemas G1 y G2 no puede ser comparada debido a la diferencia con las condiciones experimentales para ambos trabajos como es la presión de vacío de 0.005 mmHg en nuestro caso y la temperatura de congelación estudiada; estas condiciones afectarán el valor de la permeabilidad haciéndola más pequeña. Como se sabe los valores de la permeabilidad de la capa seca en guacamole liofilizado están en función de la temperatura de congelación y la presión dentro de la cámara del liofilizador.

Estas diferencias en las magnitudes de la permeabilidad ayudan a explicar las correspondientes curvas de secado durante el proceso de liofilización de guacamole sin embargo las pequeñas diferencias en la permeabilidad de la capa seca entre las muestras

congeladas lentamente, no son suficientes para explicar la de velocidad de deshidratación entre ellas, de ahí que pueda decirse que la permeabilidad no es el factor controlante en la eliminación de agua para la muestra G2, ya que es probable que como se ha mencionado antes en este producto una buena parte del hielo se elimina por evaporación.

La muestra G1 por otra parte y a pesar de tener una permabilidad más baja que las muestras congeladas rápidamente (G3 y G4), es deshidratado con una velocidad sólo levemente inferior que G3 y G4, lo que nuevamente puede ser un indicio de que además de la resistencia de la permeabilidad a la transferencia de masa, la forma en cómo se elimina el agua (sublimación y evaporación), y es probable que en G1 también parte del agua se elimine por evaporación.

## 7.4 Estudio de las propiedades fisicoquímicas de guacamole liofilizado

### 7.4.1 Actividad enzimática.

Uno de los objetivos del estudio es evaluar el efecto de las condiciones de liofilización sobre la actividad de la enzima polifenoloxidasas responsable en gran medida de los cambios indispensables de color en el guacamole. El efecto combinado de la congelación y deshidratación sobre dicha actividad enzimática se muestra en la tabla V.

Tabla V. Efecto de las condiciones de liofilización sobre la actividad de polifenoloxidasas en guacamole

Muestras	U abs s <sup>-1</sup> *	U. Enzimáticas de polifenoloxidasas**
Guacamole fresco	0.0027	1620
G1	0.0044	2640
G2	0.0049	2940
G3	0.0042	2520
G4	0.0046	2760

\* Unidades de absorbancia por segundo por 0.5 ml de extracto enzimático.

\*\* Se define una unidad enzimática como  $0.001 \Delta A_{420} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$ .



Como se ilustra en la tabla V, de una actividad enzimática (medida a través del concepto de unidades ) de 1620 para el guacamole fresco, se incrementa a valores comprendidos entre 2520 a 2940 para las muestras liofilizadas, lo que presenta un aumento del orden de 1.5 a 1.8 veces por la acción del proceso de conservación.

Es importante aclarar que dicho incremento se presenta en el guacamole rehidratado a partir del producto liofilizado, los resultados reflejan una mayor inestabilidad (al menos en términos de cambios de color) para los productos liofilizados y rehidratados en comparación con el producto fresco.

La congelación lenta y el incremento de la temperatura de liofilización parecen favorecer la activación de la enzima. Los resultados reflejan la necesidad de incluir algún factor de conservación adicional al guacamole a liofilizar para prevenir los efectos negativos de esa activación enzimática

En general se observa que cuando se tiene una velocidad de congelación lenta, el obscurecimiento es mayor a diferencia de la velocidad de congelación rápida. En lo que concierne al efecto de la temperatura se sublimación, si aumenta ésta, aumenta las unidades enzimáticas para una temperatura de congelación de  $-35$  o  $-57.5^{\circ}\text{C}$ .

Como respuesta al aumento de actividad enzimática para los cuatro procesos estudiados con respecto al fresco se debe probablemente a que una o varias membranas celulares pierden su integridad durante el proceso de sublimación dejando expuesto el

sitio activo de la enzima, que al rehidratarse el guacamole, el agua proporciona a la polifenoloxidasas el oxígeno necesario como punto inicial para el oscurecimiento enzimático (Martínez y Whitaker, 1995; Lehninger, 1972)

#### **7.4.2 Cambios de los parámetros de color en guacamole liofilizado.**

La observación visual de guacamole liofilizado obtenido bajo las diferentes condiciones de congelación y temperatura de sublimación mostraron en la superficie del producto cierto oscurecimiento, esto fue más evidente en el guacamole congelado a  $-35^{\circ}\text{C}$  a temperaturas de sublimación de  $5$  y  $25^{\circ}\text{C}$ , lo que podría deberse a una descongelación parcial del agua en la muestra congelada lentamente. Las muestras congeladas a  $-55.5^{\circ}\text{C}$  visualmente no presentaron oscurecimiento en la superficie siendo el color homogéneo en toda la muestra.

En la tabla VI se observan los parámetros Hunter de color para el guacamole fresco y las muestras liofilizadas se observan leves debidos a los procesos de liofilización.

Tabla VI. Parámetros iniciales de color (L, a, b), tono, saturación y diferencia neta de color ( $\Delta E$ ) de guacamole liofilizado rehidratado y guacamole fresco.

<b>Muestra</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Tono</b>	<b>Saturación</b>	<b><math>\Delta E^{(1)}</math></b>
Guacamole fresco	28.27 ± 0.23	-4.02 ± 0.06	7.79 ± 0.18	117.276	8.765	-
G1	25.91 ± 0.15	-3.65 ± 0.02	7.00 ± 0.08	117.316	7.845	2.518
G2	25.70 ± 0.13	-3.74 ± 0.04	6.82 ± 0.11	118.750	7.783	2.759
G3	27.89 ± 0.11	-4.10 ± 0.07	8.19 ± 0.14	116.602	7.783	0.775
G4	27.83 ± 0.13	-4.45 ± 0.03	8.72 ± 0.13	117.027	9.793	1.130

(1) Cambio neto de color calculado usando como referencia los datos iniciales de guacamole fresco.

Las diferencias mínimas con respecto al parámetro L son similares conforme lo reportado por Chokri *et al.*, (1999) reportan que la velocidad de congelación afecta el número y tamaño de los cristales de hielo, y por lo tanto la porosidad final en rebanadas de manzanas liofilizadas debido a que las características finales del producto influenciarán en el flujo de luz medido en una dirección dada y dependerá del número y orientación de las superficies reflejantes de la luz; en nuestro caso, cuando el valor de L es positivo, expresará una baja luminosidad este fenómeno de apariencia se explica por la presencia de pigmentos oscuros en la superficie del alimento durante la liofilización.

En general los cambios de color no son significativos, lo cual se confirma lo mencionado anteriormente de los beneficios de la liofilización: preservar las características del alimento como el color y estructura en este caso el objetivo de mantener las propiedades de un alimento al máximo se ha cumplido.

## **7.5 Estudio de las propiedades higroscópicas de guacamole liofilizado.**

### **7.5.1 Efecto de la temperatura sobre las isotermas de sorción de guacamole liofilizado.**

En las figuras 25, 26 y 27 se presentan las curvas de ganancia de humedad del guacamole liofilizado a 15°, 25° y 35°C respectivamente a todas las condiciones de humedad relativa generadas. Como puede observarse en la figura 25, el equilibrio entre el producto liofilizado y el aire con una humedad relativa determinada se alcanza en menos de 10 días cuando la H. R. es inferior a 55.9 %, mientras que para las muestras expuestas a H. R superior a este último valor pero inferior o igual a 75.6 %, dicho equilibrio se alcanza en alrededor de 20 días, para H.R. superiores el tiempo de equilibrio llega a ser hasta 50 días.

A 25°C (figura 26), el equilibrio del guacamole liofilizado con medio ambiente diferente se logra en menos de 10 días para H. R inferiores a 75.3 %, y se requiere de 15 a 20 días a H. R superiores. Para 35°C (figura 27) el equilibrio es muy rápido (menos de 5 días), para H. R iguales o inferiores a 56.5%, y a todos lo niveles de H. R estudiados el equilibrio se logra en 15 días.

El comportamiento anterior describe el efecto importante de la temperatura sobre las propiedades higroscópicas del guacamole liofilizado. Por otra parte se observa que a medida que aumenta la humedad relativa a 85.9%, y a temperaturas de 25 y 35°C después de 8 días de almacenamiento se presentó la formación superficial de moho, lo que evidentemente altera la condición de equilibrio que se logra en dichas muestras contaminadas, sin embargo a 15°C y la misma humedad relativa antes mencionada la presencia de moho se hace evidente sólo a los 35 días de almacenamiento.

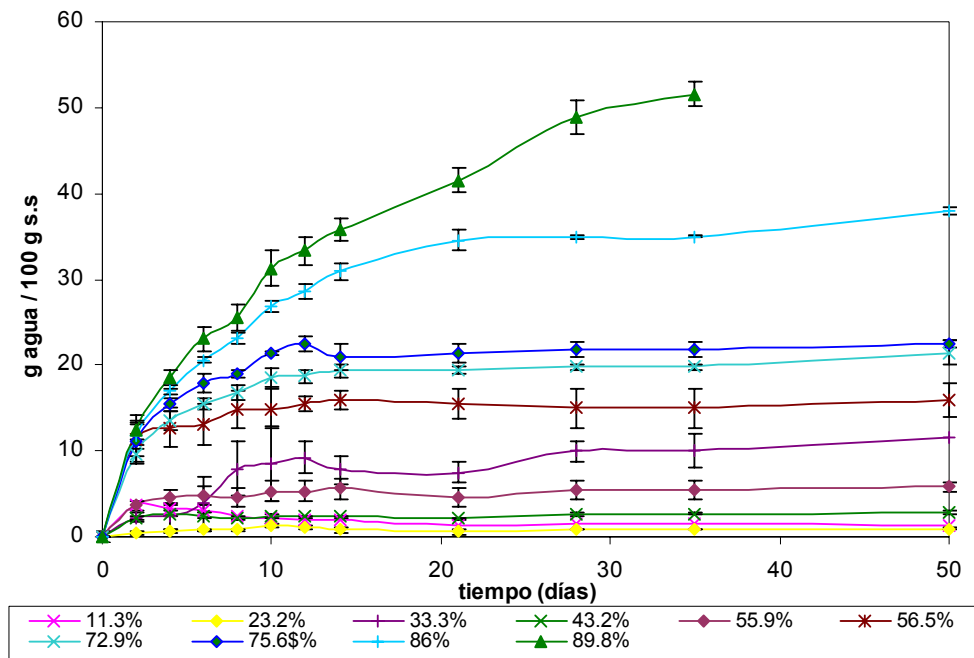


Figura 25. Cinética de adsorción de humedad a 15°C de guacamole liofilizado y diferentes humedades relativas.

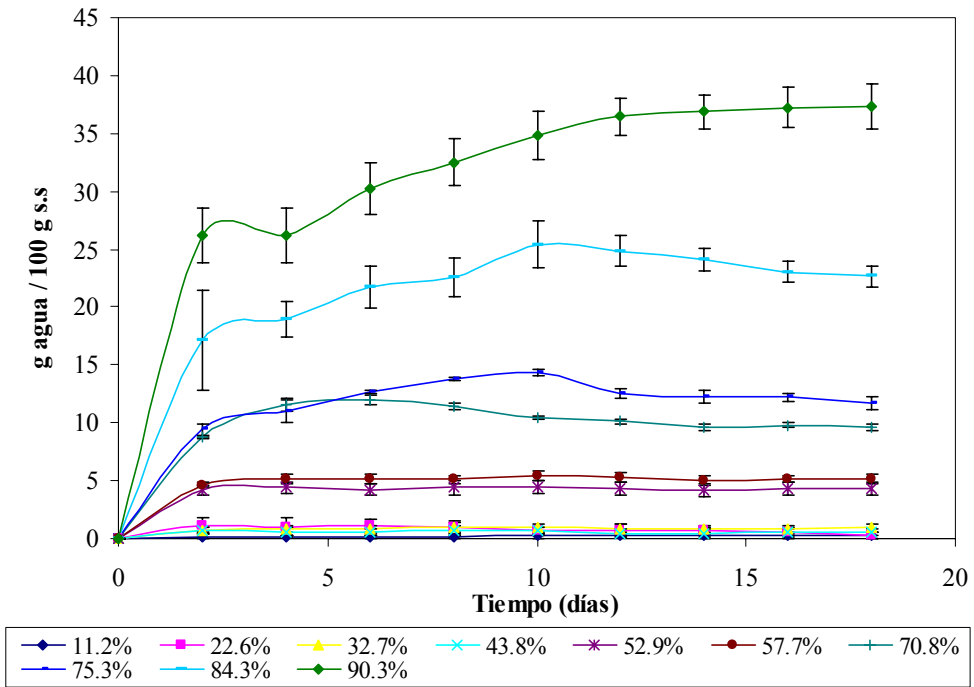


Figura 26. Cinética de adsorción de humedad a 25 °C de guacamole liofilizado

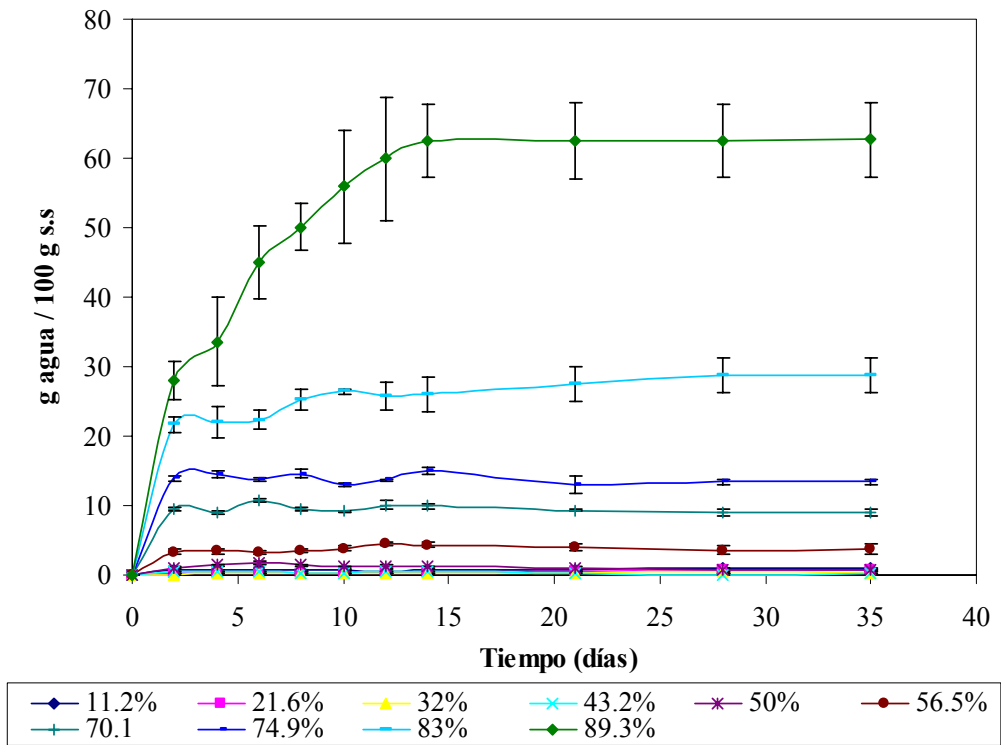


Figura 27. Cinética de adsorción de humedad a 35°C de guacamole liofilizado.

A partir de la información anterior se genera la figura 28, en donde se representan los datos experimentales de la humedad de equilibrio para guacamole liofilizado a diferentes  $a_w$  y a las temperaturas de estudio. La figura muestra la medida y desviación estándar de la humedad obtenidos a cada  $a_w$ .

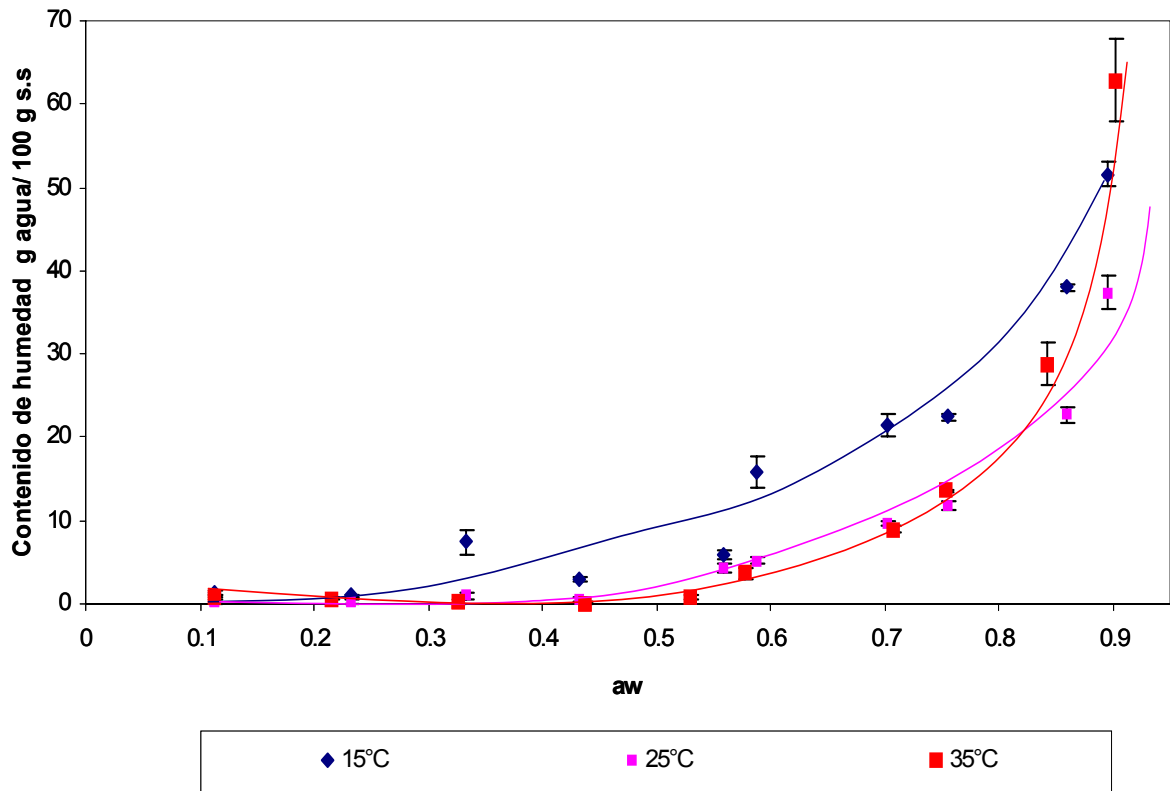


Figura 28. Isotermas de sorción de guacamole liofilizado a 15, 25 y 35°C

La forma obtenida de las isotermas experimentales corresponden a las isotermas del tipo III (sobre todo a 25° y 35°), las cuales se caracterizan por una pequeña absorción de humedad, hasta la actividad de agua de 0.55 en donde se incrementarán los fenómenos de solubilización y adsorción de los sólidos presentes en la matriz del

producto (Roos, 1995a), iniciándose un incremento importante en la ganancia de humedad.

Es interesante observar que la isoterma a 15°C es claramente diferente a las obtenidas a las otras dos temperaturas específicamente en el intervalo de  $a_w$  de 0.3 a 0.8, esto se refleja en niveles de  $a_w$  más bajos a 15°C para un mismo nivel de humedad en comparación a las otras dos temperaturas, este comportamiento se debe a una razón principal: conforme incrementa la temperatura la presión de vapor de la humedad aumentará la transferencia de la humedad del alimento al aire (Hossain y Bala, 2000).

La forma de las isotermas también muestra la poca capacidad que tiene el guacamole para incorporar el agua a su estructura, y todo lo poco que se adsorbe queda como agua libre, lo que es lógico que suceda dada la alta concentración de componentes grasos en el producto liofilizado.

### **7.5.2 Estudio de los modelos teóricos de adsorción de humedad.**

Con el objeto de descubrir matemáticamente las propiedades higroscópicas del guacamole liofilizado, se aplicaron los siguientes métodos: Smith (1947), Oswin (1946), Halsey (1948), Henderson ( 1952), Bradley (1936), B.E.T. (1938), Iglesia y Chirife (1917) y Kuhn (1964). Para evaluar en una primera aproximación la bondad de ajuste de cada modelo, se presentan en la tabla VII, los coeficientes de correlación de los modelos linearizados, así se puede apreciar que tanto BET como Bradley tienen coeficientes de correlación muy bajos lo que indica que no son adecuados para describir las isotermas del guacamole liofilizado. Del resto de los modelos se aprecia que



el modelo de Kuhn y el de Smith son los de más altos coeficientes de correlación a las tres temperaturas estudiadas.

Tabla VII Coeficientes de correlación para los modelos de sorción de humedad probados en isotermas de guacamole liofilizado.

<b>Modelos</b>	<b>15°C</b>	<b>25°C</b>	<b>35°C</b>
Smith	0.94	0.93	0.81
Oswin	0.86	0.87	0.88
Halsey	0.86	0.83	0.73
Henderson	0.85	0.83	0.85
Bradley	0.23	0.21	0.68
B. E. T	0.07	0.16	0.54
Iglesias y Chirife	0.80	0.87	0.85
Kuhn	0.96	0.99	0.96

Estas ecuaciones pueden ser de gran utilidad para evaluar el comportamiento del guacamole liofilizado, y almacenado a diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa.

Empleando el modelo de kuhn se han generado las isotermas de adsorción de humedad a la tres temperaturas de estudio, los resultados obtenidos se presenta en la figura 29 en donde se confirma el buen ajuste al comparar la predicción con los datos experimentales.

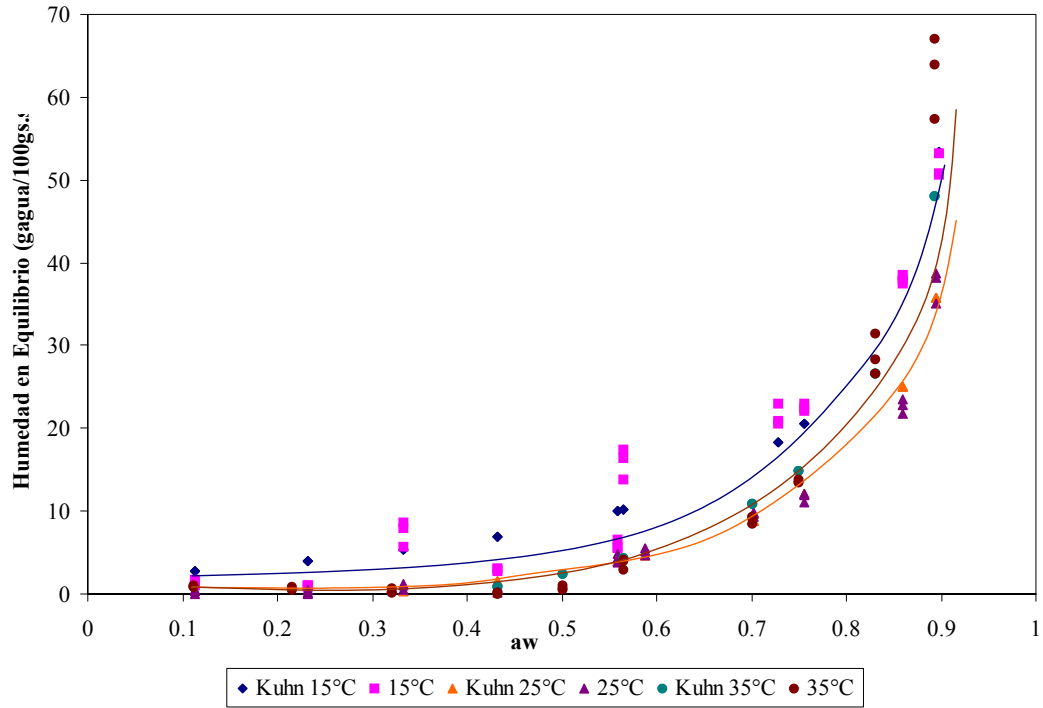


Figura 29. Isotermas de adsorción de humedad empleando el modelo de kuhn y los datos experimentales a las tres temperaturas de estudio.

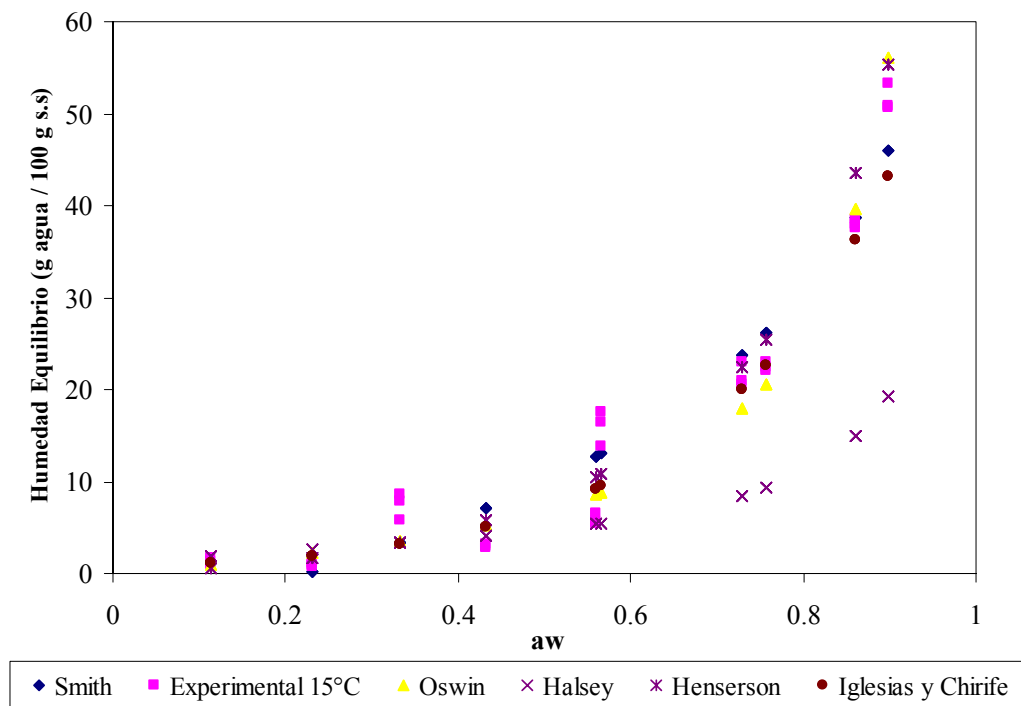


Figura 30. Isotermas a 15°C de guacamole liofilizado.

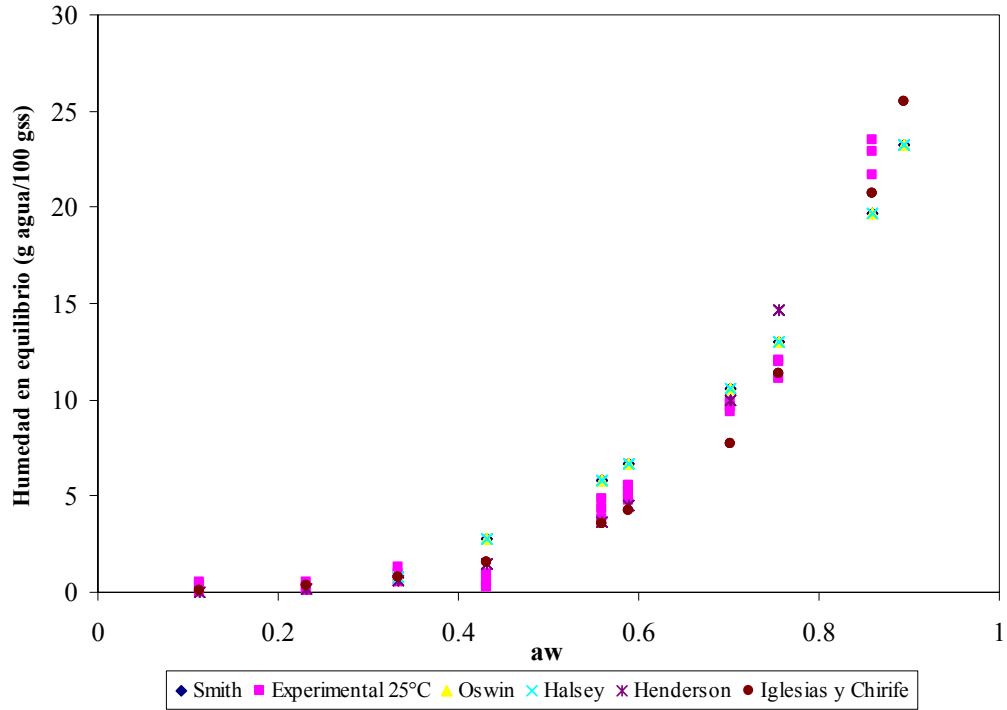


Figura 31. Isotherma a 25°C de guacamole liofilizado.

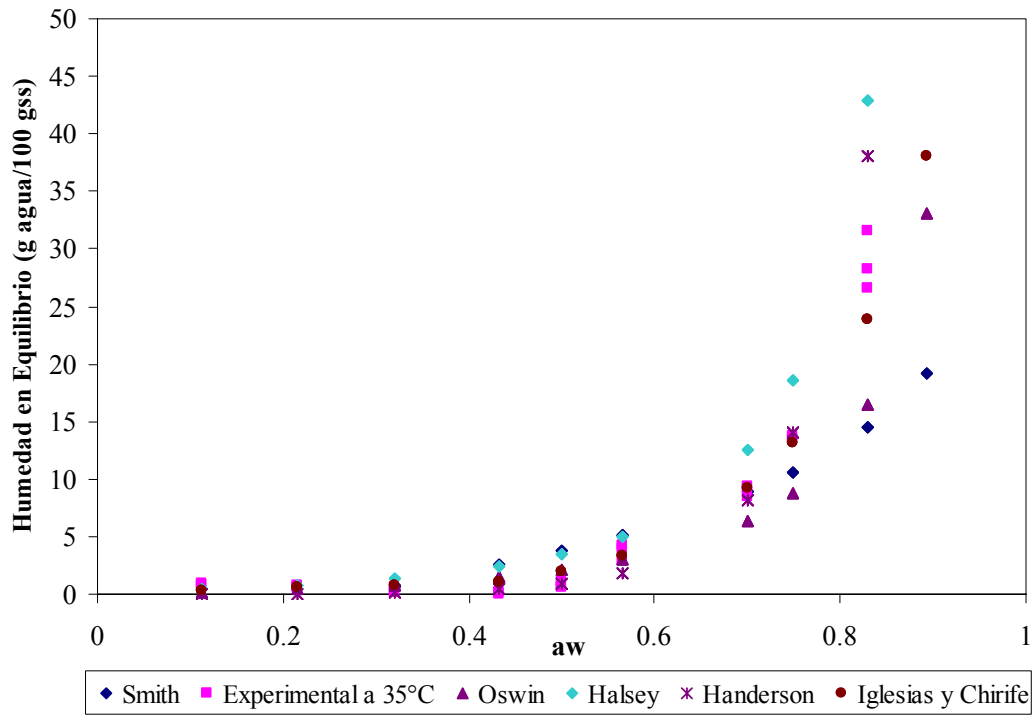


Figura 32. Isotherma a 35°C de guacamole liofilizado.

En la figura 32 presenta la isoterma experimental y las predichas a la temperatura estudiada de 35°C se observa un aumento rápido del contenido de humedad a partir de la humedad relativa expuesta del 60% hasta llegar a un contenido de aproximadamente del 45 g agua / 100 g sólidos secos, estas condiciones favorecieron la formación de hongo en un menor tiempo de almacenamiento.

Los altos contenido de humedad en equilibrio a bajas temperaturas obtenidos a diferencia de las altas temperaturas ( 15 y 25°C) a la misma humedad relativa se debe a una razón principal: conforme incrementa la temperatura la presión de vapor de la humedad aumentará la transferencia de la humedad del alimento al aire (Hossain y Bala, 2000).

#### **7.5.2. 1 Caracterización de los modelos de Smith y Oswin.**

Se estudiaron 8 modelos matemáticos para describir de una mejor manera las isotermas de adsorción de humedad a 15, 25 y 35°C del guacamole liofilizado en el presente estudio dentro del intervalo de actividad de agua que utilizan y conforme la mejor bondad de ajuste obtenida de cada uno de ellos, se encontró que los modelos que describen las propiedades de adsorción de guacamole liofilizado son: Smith, (1947) y Oswin (1946).

El modelo de Smith (1947) (ecuación 9) se basa en la determinación del contenido de humedad. Se obtiene al graficar el contenido de humedad experimental  $M$  contra  $\ln(1-a_w)$ , se obtiene una línea recta, a partir de la pendiente y de la ordenada al

origen se pueden determinar las constantes buscadas para hacer la predicción del contenido de humedad

$$M = A - B \ln(1 - a_w) \quad (9)$$

Este modelo se puede aplicar en el siguiente intervalo:  $0.5 < a_w < 0.95$ . Los resultados obtenidos de este modelo teórico se presentan en la tabla VII.

Para obtener el contenido de humedad en equilibrio a través del modelo de Oswin, (1946) se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$M = \exp(A + B \ln[a_w / (1 - a_w)]) \quad (10)$$

Donde se grafica  $\ln(M)$  (contenido de humedad experimental) contra  $\ln(a_w / (1 - a_w))$  a partir del valor de la pendiente y el intercepto se obtiene el contenido de humedad en equilibrio. Los resultados obtenidos de este modelo matemático se encuentran en la tabla VII

Por otra parte el simple valor del coeficiente de correlación, no puede ser considerado como una prueba inequívoca de la validez matemática de los modelos, por lo cual es necesario evaluar la bondad de ajuste de los diferentes modelos para lo cual se utiliza el porcentaje de la raíz media cuadrada (%RMC) que se calcula como sigue:

$$\%RMC = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_i^n \left( \frac{m_{\text{exp}} - m}{m_{\text{exp}}} \right)^2} \quad (11)$$

En donde:

$m_{\text{exp}}$  = contenido de humedad experimental.

$m$  = contenido de humedad calculado con la ecuación.

$n$  = número de puntos experimentales.

En la tablas VIII, IX y X se puede apreciar que de acuerdo a este criterio estadístico el modelo de Kuhn se confirma como el más adecuado para descubrir las isotermas de sorción del guacamole a las tres temperaturas evaluadas.

Tabla VIII. % de la raíz media cuadrada (RMC) de la bondad de ajuste de los modelos teóricos de sorción a 15° C.

<b>aw</b>	<b>Smith</b>	<b>Oswin</b>	<b>Halsey</b>	<b>Henderson</b>	<b>Iglesias y Chirife</b>	<b>Kuhn</b>
0.113	3.326	0.280	0.483	0.643	0.218	1.065
0.232	0.782	1.298	1.794	0.780	1.068	3.241
0.333	0.529	0.511	0.545	0.533	0.554	0.265
0.432	1.411	0.814	0.381	0.983	0.760	1.373
0.559	1.185	0.483	0.088	0.802	0.581	0.705
0.565	0.171	0.438	0.658	0.315	0.399	0.357
0.729	0.110	0.165	0.604	0.065	0.064	0.148
0.756	0.164	0.088	0.586	0.131	0.017	0.082
0.860	0.020	0.044	0.608	0.145	0.043	0.010
0.898	0.109	0.088	0.626	0.075	0.162	0.038

Tabla IX. % de la raíz media cuadrada (RMC) de la bondad de ajuste de los modelos teóricos de sorción a 25° C.

<b>aw</b>	<b>Smith</b>	<b>Oswin</b>	<b>Halsey</b>	<b>Henderson</b>	<b>Iglesias y Chirife</b>	<b>Kuhn</b>
0.113	5.053	1.037	1.258	1.218	2.229	4.852
0.232	8.974	1.286	2.172	1.302	1.916	5.995
0.333	0.337	2.782	0.961	0.336	0.337	0.521
0.432	5.497	4.248	3.467	2.421	2.767	2.878
0.559	0.356	1.718	0.473	0.140	0.172	0.103
0.588	0.293	1.757	0.540	0.121	0.176	0.093
0.702	0.097	2.558	0.700	0.031	0.201	0.089
0.756	0.110	3.413	0.723	0.250	0.043	0.030
0.859	0.133	7.424	0.807	0.486	0.086	0.110
0.895	0.377	11.071	0.863	0.289	0.315	0.053



Tabla X. % de la raíz media cuadrada (RMC) de la bondad de ajuste de los modelos  
teóricos de sorción a 35° C.

<b>aw</b>	<b>Smith</b>	<b>Oswin</b>	<b>Halsey</b>	<b>Henderson</b>	<b>Iglesias y Chirife</b>	<b>kuhm</b>
0.112	5.744	0.892	0.619	0.999	0.652	5.032
0.216	4.520	0.658	1.794	0.980	0.102	4.687
0.320	1.159	0.368	0.545	0.706	1.546	4.550
0.432	25.944	0.132	0.381	2.734	9.439	8.185
0.500	6.001	0.745	0.088	0.412	1.847	2.664
0.565	0.940	3.674	0.658	0.491	0.180	0.229
0.701	0.426	8.984	0.604	0.094	0.034	0.219
0.749	0.146	13.545	0.586	0.035	0.033	0.101
0.830	0.247	28.831	0.608	0.327	0.168	0.072
0.893	0.539	62.801	0.626	0.551	0.392	0.233

## 7.6 Estudio de las propiedades termofísicas de guacamole fresco y liofilizado.

En la figura 33 se representa el cambio de la conductividad térmica  $k$  ( $\text{W m}^{-1}\text{°C}^{-1}$ ), y difusividad térmica  $\alpha$  ( $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ ) de muestras de guacamole liofilizado equilibradas a diferentes niveles de humedad.

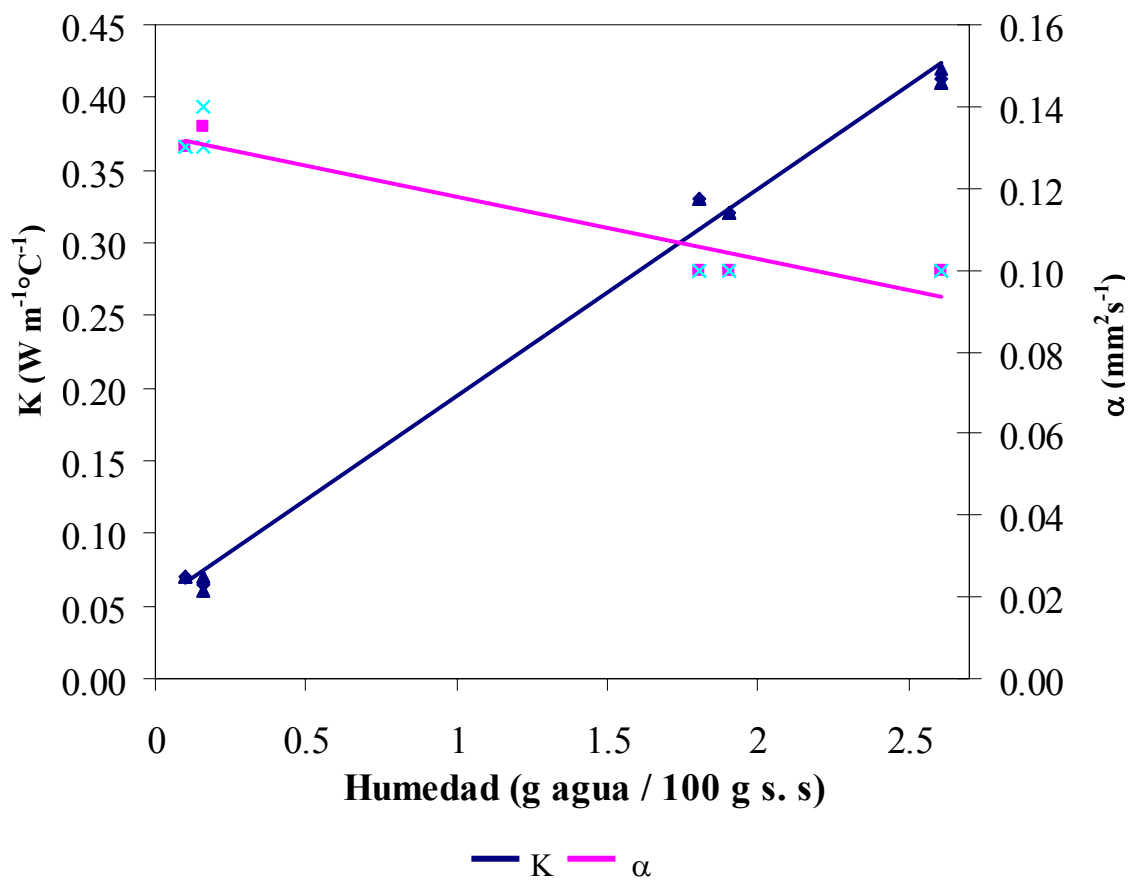


Figura 33. Relación de la conductividad y difusividad térmica ( $k$ ) y ( $\alpha$ ) a ( $20 \pm 3 \text{°C}$ ) en guacamole liofilizado con diferentes niveles de humedad.

Como se observa en la figura 33 conforme disminuye el contenido de humedad de guacamole entre valores comprendidos de 2.6 a 0.1 g agua / 100 g s.s; la conductividad térmica disminuye de 0.42 a 0.07  $W m^{-1}C^{-1}$ , este comportamiento observado puede ser atribuido a la reducción del contenido de agua y al contenido de grasa del guacamole. Como se sabe la conductividad térmica aumenta cuando incrementa el contenido de agua, Tavman y Tavman, (1999) reportan los factores que tiene influencia en la medida de la conductividad térmica como: composición, densidad, porosidad, contenido de grasa y temperatura. Los valores de conductividad térmica obtenidos en este estudio son similares a alimentos que poseen un contenido de grasa de 5.6% a 81.7% los cuales poseen un valor de conductividad térmica de 0.15 W/mK (Tavman y Tavman, 1999).

Como se comentó anteriormente, en el guacamole estudiado en este trabajo el contenido de grasa es del 20% y una humedad del 64.28% el cual le corresponde un valor de conductividad térmica de 0.42  $W m^{-1}C^{-1}$ , este valor obtenido es similar al reportado por Singh, (1982) para aguacate fresco a 20 °C teniendo un valor de 0.391  $m^{-1}C^{-1}$ , también puede compararse el valor de K con alimentos que poseen un alto contenido de grasa como la crema a 20°C (0.36W/mK) (Rahman, 1995) sin olvidar que el valor de la conductividad térmica corresponde a alimentos con un bajo contenido de humedad (Tavman y Tavman, 1999; Donsis *et al.*, 1996).

En el caso de la difusividad térmica inicia en valores de  $0.10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  hasta aproximadamente a  $0.14 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ , este comportamiento se pueda atribuir a la disminución del contenido de agua durante el proceso de sublimación y nuevamente se esperaría que sea un valor similar al de productos con alto contenido de grasa.

## 7.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### 7.7.1 Determinación de la temperatura de transición vítrea en el guacamole fresco.

Los resultados del análisis calorimétrico diferencial del guacamole liofilizado a se representan en la figura 34 obtenido a partir de un calentamiento de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$  con un flujo de calor de  $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ .

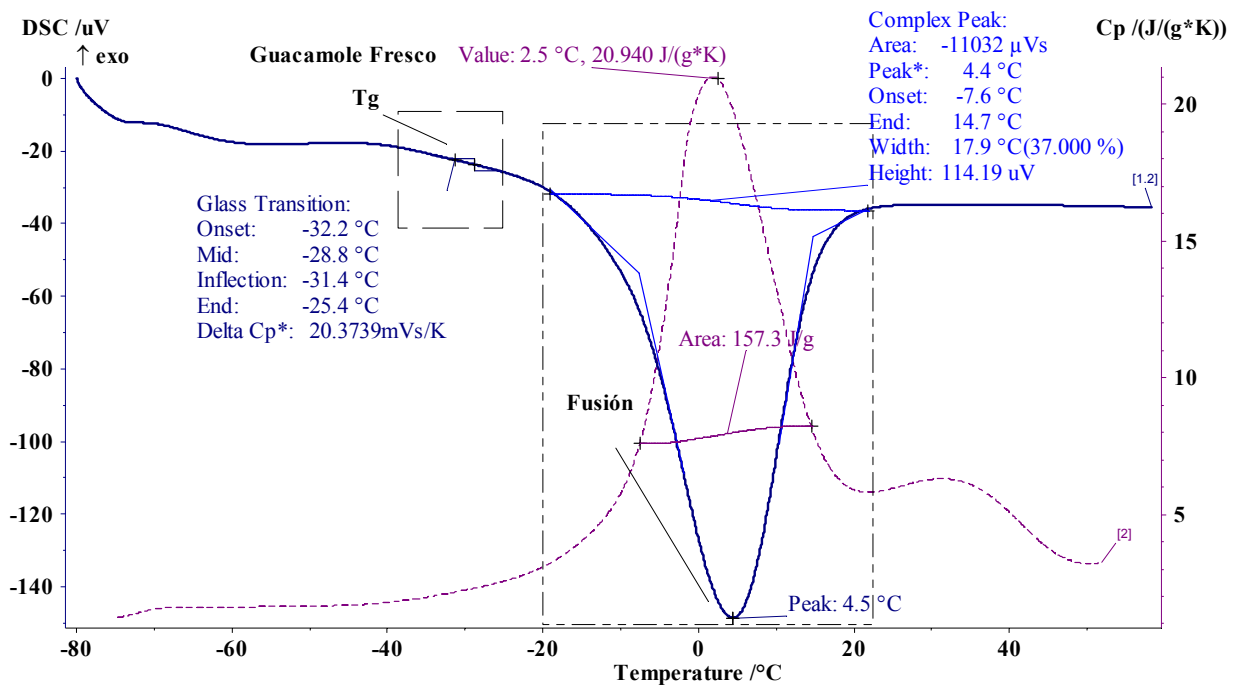


Figura 34. Termograma del guacamole fresco.

En el termograma (figura 34) se presentan las posibles transiciones de fase del guacamole fresco, y un pico de fusión (endotérmico) además del cambio de capacidad calorífica ( $C_p$ ). La primera  $T_g$  observada fue de  $-29.233\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.586$ , por debajo de esta temperatura se supone que se encuentra la máxima concentración por congelación, lo cual nos indicaría que es necesario congelar al guacamole fresco por debajo de esa temperatura, asegurando la congelación de la mayor parte del agua y así se facilite el proceso de liofilización por sublimación. El cambio de  $C_p$  generado en esta transición es  $9.79\text{ J}/(\text{g}^{\circ}\text{K})$ , después de esta transición se observa la formación de un pico endotérmico a una temperatura inicial de  $4.4^{\circ}\text{C} \pm 1.2$  y termina en  $14.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la entalpía generada por el pico de fusión es de  $156.4\text{ J}/\text{g} \pm 17.82$ , bajo esas condiciones la muestra absorbe la mayor cantidad de calor, hay una especie de difusión y desde ese momento la viscosidad del guacamole se mantendría constante y los cambios en la capacidad calorífica serán mínimos.

### **7.7.2 Determinación de la temperatura de transición vítrea en el guacamole liofilizado.**

En la figura 35 se representan los termogramas obtenidos de guacamole liofilizado acondicionado a nueve humedades relativas : 11.3 %, 23.1 %, 32.6 %, 43.6 % , 53.9 %, 57.7 %, 68.9 %, 75.3 %, 84.3 % además del guacamole fresco.

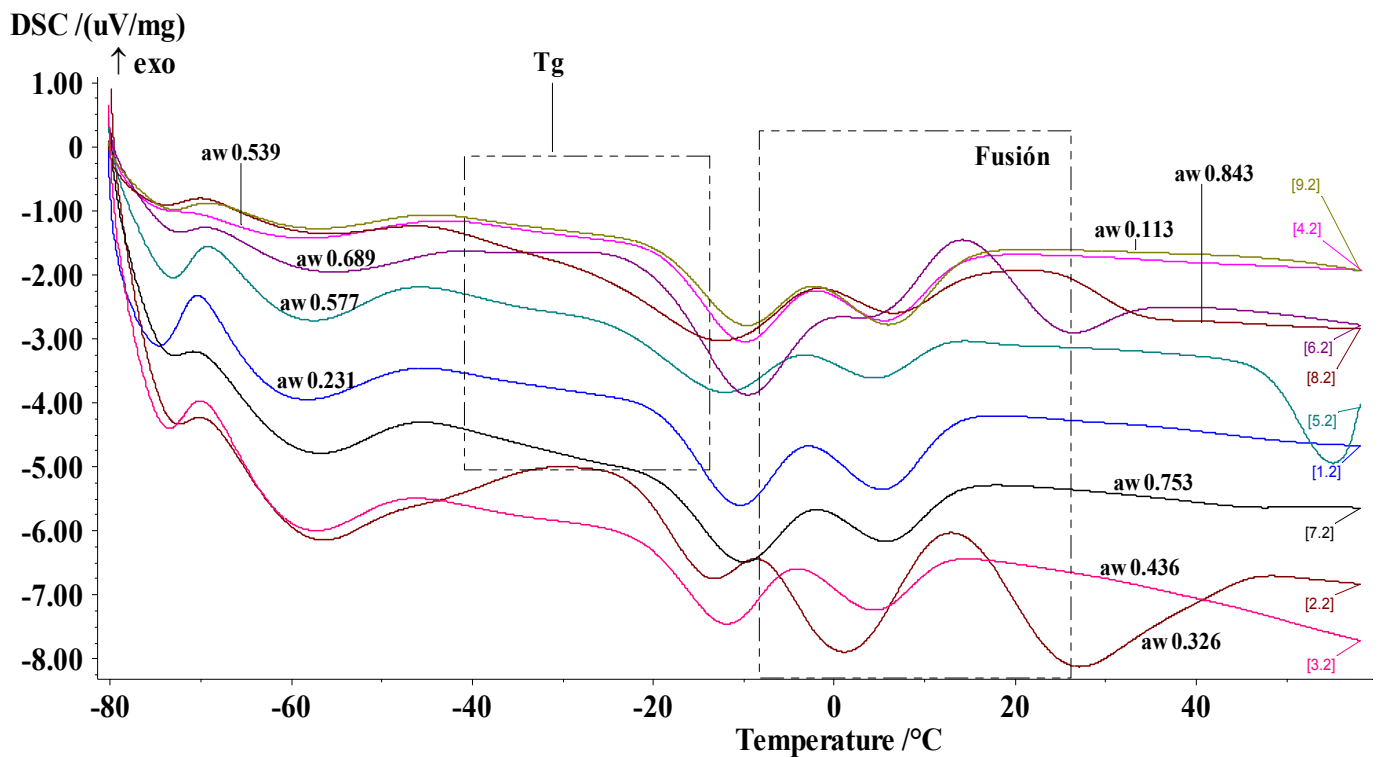


Figura 35. Termograma de guacamole liofilizado en función de la actividad de agua ( $a_w$ )

Claramente como se observa en la figura 35 se presentan las posibles transiciones de fase del guacamole liofilizado en función de la  $a_w$  iniciando de arriba hacia abajo se localiza la  $a_w$  correspondiente a 0.113 como se observa en el termograma para el primer recuadro de izquierda a derecha el inicio de la transición vítrea se presenta a una temperatura de  $-14.7 \pm 1.131$  °C y la final de  $-11.85 \pm 0.778$  °C, el cambio de  $C_p$  generado es de  $20.745 \pm 16.936$  (J / g°K) y una entalpía de fusión del orden de  $25.89 \pm 13.5$  (J/g)

El segundo valor de  $a_w$  que se representa en el termograma corresponde a al valor de 0.539 en donde se encuentra una transición de  $-15.45 \pm 0.778$  °C y la final de  $-12.55 \pm 1.485$  °C, el cambio de  $C_p$  (J/g°K) generado es de  $26.65 \pm 10.11$  y una entalpía de fusión de 14.15 (J /g).

El tercer valor de  $a_w$  corresponde a 0.689 en donde se presentó un valor de  $T_g$  de  $-17.85 \pm 3.889$  °C y una temperatura final de transición de  $-14.90 \pm 5.1$  °C, el  $C_p$  generado en este valor de  $a_w$  presenta un valor de 21.08 (J/g°K) y 34.36 (J /g) correspondiente a la entalpía de fusión.

El cuarto valor de  $a_w$  generado por el análisis calorimétrico corresponde a 0.843 se puede observa la temperatura de transición alrededor de siguiendo el orden de la entalpía generada por el flujo de calor se observa un valor de  $-35.25 \pm 4.596$ °C y termina en  $-31.60 \pm 6.081$ °C, el  $C_p$  generado es de 25.09 (J/g°K) y 3.449 (J /g) como entalpía de fusión.

La  $a_w$  igual a 0.231 tiene una temperatura inicial de transición de  $-31.93 \pm 4.761$ °C y termina en  $-29.20 \pm 5.451$  °C, el cambio de  $C_p$  en la muestra ocasionado a estas temperaturas es de  $1.09 \pm 0.2520$  (J/g°K) la entalpía de fusión le corresponde un valor de 33.33 (J /g).



La actividad de agua de 0.577 se encuentra en la figura 35, claramente se puede localizar la primera transición a valores de  $-38.40 \pm 0.990$  °C y termina en  $-36.00 \pm 1.414$  °C a estas temperatura obtenidas el cambio en el Cp es de  $1.07 \pm 0.102$  (J/g°K) el resultado de la entalpía de fusión generada es de 10.4 (J/g).

La  $a_w$  igual a 0.753 el inicio de la transición vítrea se presenta a una temperatura de  $-44.55 \pm 0.495$  y el fina a  $-42.90 \pm 1.131$ , el cambio de Cp es de  $5.71 \pm 8.04$  (J/g°K) y una entalpía de fusión de  $10.76 \pm 3.23$  (J/g).

La  $a_w$  0.326 se localiza en el termograma con la notación de 3.2 como se observa la temperatura inicial de transición se encuentra en  $-25.73 \pm 1.582$  °C y termina en  $-22.47 \pm 1.464$ °C, el cambio de Cp es de  $1.04 \pm 1.181$  (J/g°K) y una entalpía de fusión de 24.61 (J/g).

La actividad de agua de 0.436 la temperatura inicial de la transición vítrea se da  $-29.40$ °C y termina en  $-25.80$ °C el cambio de Cp generado a esta temperaturas es de 1.04 (J/g°K) y la entalpía de fusión 15.95 J/g.

En la figura 36 se representa el efecto de la actividad de agua sobre la temperatura inicial de transición vítrea claramente se puede observar que por debajo de  $a_w$  0.7 la muestra de guacamole liofilizado no presentará cambios fisicoquímicos al ser almacenado a 15°C, inclusive puede llegar a la temperatura de 20°C, y por encima de valores de  $a_w$  mayores a 0.7 la muestra será inestable conforme aumente la temperatura

de almacenamiento esto quiere decir que se modificaran sus propiedades fisicoquímicas, como sabemos la temperatura de transición está en función del contenido de humedad de la muestra y conforme se incrementa este contenido afectará el comportamiento de la muestra liofilizada al momento de ser almacenada a temperaturas altas este razonamiento se fundamenta en función del comportamiento de las isoterms de sorción a 25° y 35°C como se ha descrito en resultados anteriores.

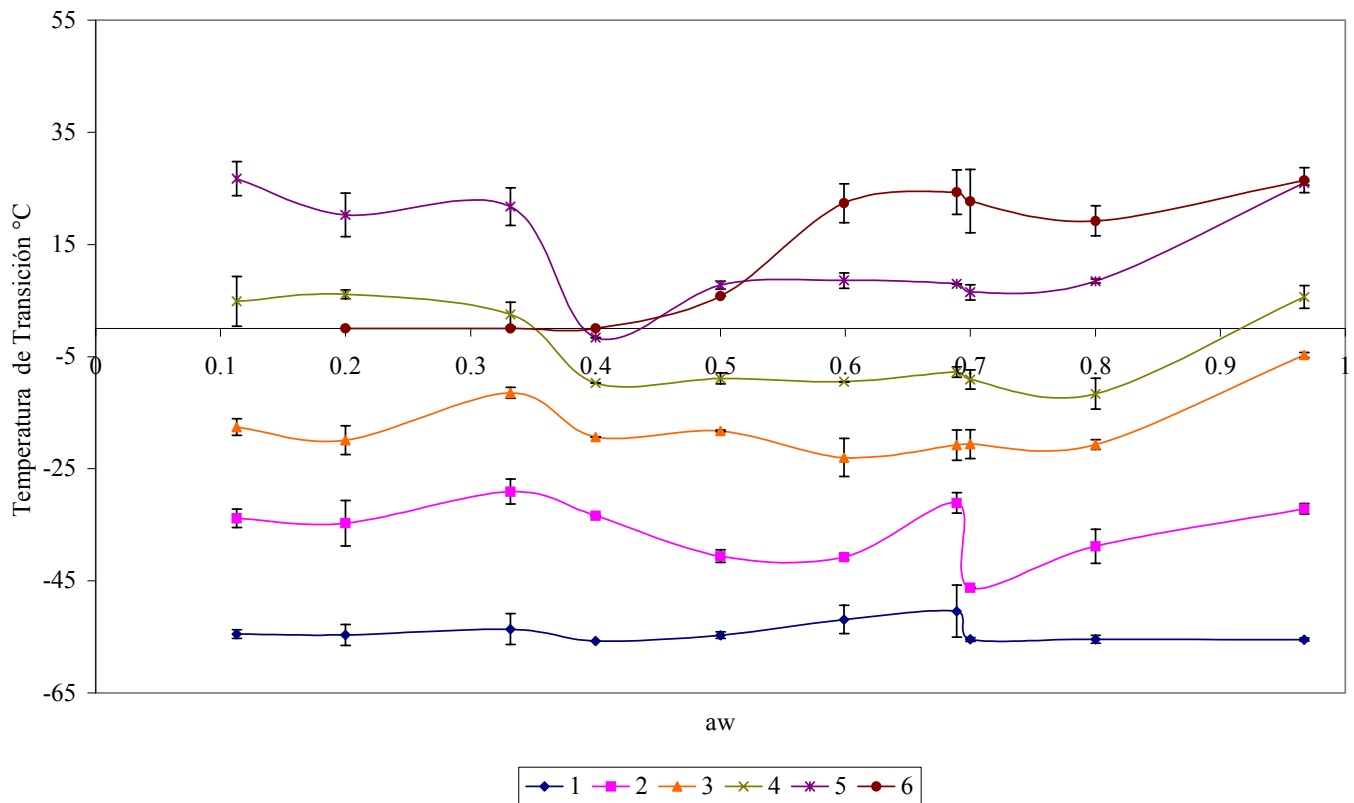


Figura 36. Efecto de la actividad de agua en la temperatura de transición vítrea.

1 – 6: Ubicación de las temperaturas de transición en los termogramas de guacamole liofilizado para las nuevas humedades relativas estudiadas.